

Проф. А. Н. Щукаревъ.

# ИСПЫТАНИЕ ТЕПЛОТВОРНОЙ СПОСОБНОСТИ ТОПЛИВА

методомъ сожиганія его въ сдавленномъ кислородѣ.

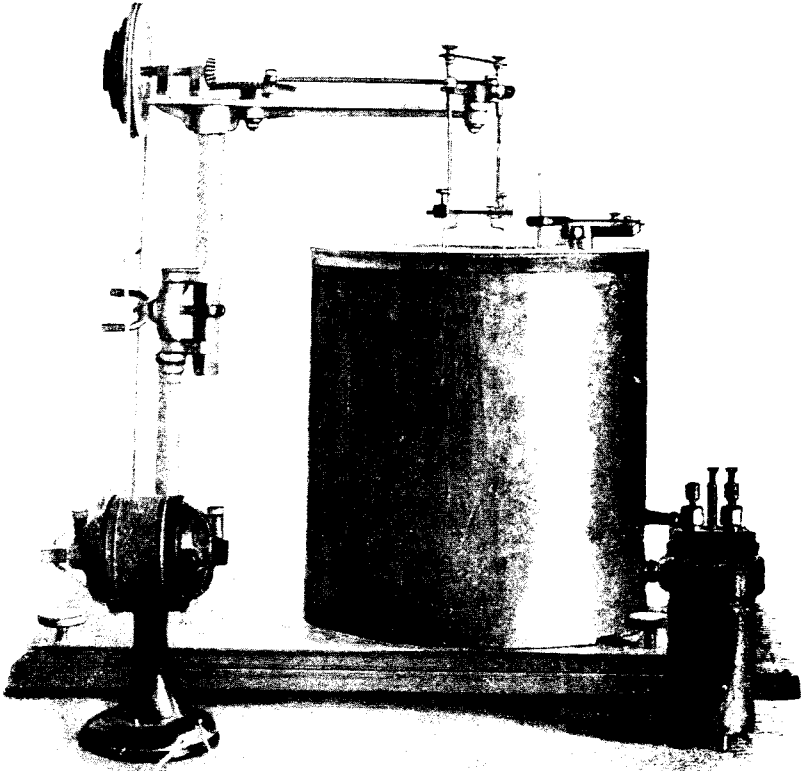
ХАРЬКОВЪ.



Типографія и Литографія М. Зильбербергъ и С-вья.  
Донецъ-Захаржевская ул., с. д. № 6.



1913



## Введение.

Дѣло калориметріи, бывшее до сихъ поръ достояніемъ немногихъ любителей спеціалистовъ, приобрѣло въ послѣдніе годы характеръ большого и мѣстами остраго технического вопроса. Это объясняется тѣмъ, что методъ опредѣленія теплотъ горѣнія различныхъ веществъ, и въ томъ числѣ такихъ горючихъ матеріаловъ, какъ каменный уголь, помощью калориметрической бомбы настолько разработанъ, даетъ столь точные результаты и по существу такъ прямо отвѣчаетъ на вопросъ о теплотворной способности изслѣдуемаго топлива, что уже давно и не разъ предлагался какъ наиболѣе правильный для расцѣпки этого послѣдняго. Препятствіемъ для введенія его въ обиходъ технического анализа служила нѣкоторая сложность и „тонкость“ калориметрическаго измѣренія вообще, непривычная для лицъ, занимающихся техническими анализами. Жизнь, однако, сдѣлала свое дѣло; приведенное сейчасъ препятствіе, если не устранено, то отброшено, и методъ опредѣленія теплотворной способности топлива (главнымъ образомъ каменнаго угля) помощью калориметрической бомбы широко практикуется во многихъ техническихъ лабораторіяхъ. Является мысль сдѣлать его основой для расцѣпки углей при приемкахъ и тонкая работа калориметрическаго измѣренія влетаетъ неволью въ денежные интересы. Становится необходимымъ созданіе строго выработанной методики этого дѣла, тѣмъ болѣе, что оно вообще довольно сложно, и легко можетъ доставить весьма много точекъ для всякаго рода споровъ, особенно въ случаяхъ сомнительныхъ сортовъ топлива.

Къ сожалѣнію, надъ калориметрическими измѣреніями тяготѣть какой-то злой рокъ. Въ то время какъ въ области другихъ физическихъ измѣреній, и даже при болѣе грубыхъ химическихъ анализахъ, всѣ считаютъ необходимымъ держаться разъ принятой и установленной традиціей методики, слѣдуя ей даже во второстепенныхъ мелочахъ,—нѣтъ почти человѣка, который, приступая къ дѣлу калориметріи, не считалъ бы своимъ правомъ вносить сюда своеобразныя улучшенія какъ въ области постройки калориметрическихъ приборовъ, такъ въ области производства и особенно вычисленія сложнаго калориметрическаго опыта. Предла-

гались и продолжают предлагаться всевозможныя формы калориметровъ, защитительныхъ оболочекъ, способовъ перемѣшиванія воды и т. д., при чемъ авторы, гоняясь за высшей точностью, упускаютъ большія погрѣшности. Много разъ рекомендовали вмѣсто ртутнаго электрической термометръ (Widerstandthermometer), а также построение ртутныхъ термометровъ, съ невѣроятно большими резервуарами.

Между тѣмъ область калориметрическихъ измѣреній имѣетъ ту особенность въ сравненіи съ другими физико-химическими измѣреніями, что она обнаруживаетъ такъ наз. *optimum*. Это значитъ, что для всякаго калориметрическаго изслѣдованія существуютъ вполне опредѣленные условия (размѣры калориметра, чувствительность термометра и т. д.), при которыхъ получается максимумъ точности измѣреній; измѣненіе этихъ условий, напр. въ сторону увеличенія чувствительности термометра, или увеличенія калориметра, съ цѣлью уменьшенія радіаціи, не только не увеличиваетъ точности, но часто даже уменьшаетъ ее.

Примѣръ: измѣренія теплоты горѣнія имѣютъ *optimum* при калориметрѣ въ 2000 с.с. воды и термометрѣ чувствительномъ до  $0,001^{\circ}$ . При этихъ условіяхъ величина радіаціи равна приблизительно  $0,001^{\circ}$  въ  $30''$  на  $1^{\circ}$  подъема температуры съ колебаніями до  $0,001^{\circ}$ . Эти послѣднія зависятъ, очевидно, отъ колебаній во внѣшнихъ условіяхъ (колебанія температуры комнаты, движенія воздуха въ ней, случайныя нагрѣванія и т. д.). Предположимъ теперь, что мы построили бы термометръ чувствительный до  $0,0001^{\circ}$ ; колебанія радіаціи, равныя по прежнему  $0,001^{\circ}$ , были бы на немъ очень замѣтны и, чтобы устранить ихъ, т. е. воспользоваться всей силой нашего термометра, мы должны были бы увеличить калориметръ, въ десять разъ т. е. до 20000 с. с. Перемѣшиваніе воды такого калориметра было бы много труднѣе, онъ медленнѣе воспринималъ бы сообщаемое тепло, періодъ передачи послѣдняго вышелъ бы длиннѣе и поправка на радіацію хотя и уменьшилась бы противъ перваго опыта, но не въ 10 разъ, а, напр., разъ въ 5. Предполагая же, что мы сообщили бы такому калориметру прежнее количество тепла, мы получили бы подъемъ температуры въ 10 разъ меньшій и отношеніе поправки (источникъ возможной неточности) къ этому подъему было бы менѣе выгодно чѣмъ при работахъ съ калориметромъ перваго типа <sup>1)</sup>.

На основаніи подобныхъ же соображеній теплоты растворенія, напр., оказывается наиболѣе выгоднымъ опредѣлять съ калориметромъ въ 500—600 с. с., теплоемкости или вообще теплоотдачу нагрѣтыхъ тѣлъ съ калориметрами въ 150—250 с. с.; въ послѣднемъ случаѣ чувствитель-

<sup>1)</sup> Сравн. W. Jäger u. Steinwehr Z. ph. Ch. 53 S. 162.

ность термометра можетъ быть понижена до  $\frac{1}{200}^{\circ}$ , т. е. до  $0,005^{\circ}$  безъ замѣтнаго вліянія на точность получаемыхъ результатовъ.

Еще болѣе многочисленны попытки измѣнить схему калориметрическихъ наблюденій и въ особенности формулу поправки на радіацію. Какъ показано будетъ ниже, эти попытки также въ большинствѣ случаевъ мало основательны и ведутъ къ ухудшенію получаемыхъ результатовъ.

Въ 1894 г. извѣстный русскій термохимикъ, ученикъ и сотрудникъ Реньо, проф. В. Ф. Лугининъ выпустилъ книгу, посвященную „Описанію различныхъ методовъ опредѣленія теплоты горѣнія органическихъ тѣлъ“, содержащую подробную методику работъ съ калориметрической бомбой Бертело (имѣется нѣмецкій переводъ ея). Въ 1905 г. тѣмъ же авторомъ, совместно съ авторомъ настоящей статьи, выпущено „Руководство къ калориметріи“<sup>1)</sup> (имѣется французскій переводъ), содержащее подробное изложеніе какъ основныхъ приѣмовъ калориметрической методики, такъ и описаніе главнѣйшихъ методовъ калориметрическихъ измѣреній, кромѣ бомбы Бертело. Изъ руководствъ на иностранныхъ языкахъ, кромѣ небольшого *Traité pratique de calorimétrie chimique* Бертело и статьи Langbein'a въ *Chemisch-Technische Analyse* Post'a, можно указать на недавно вышедшую книгу Dr. W. Glikin озаглавленную: *Kalorimetrische Methodik*.

Въ виду того, что первое изъ приведенныхъ руководствъ не существуетъ болѣе въ продажѣ и вышло почти 20 лѣтъ назадъ, а также въ виду указанныхъ затрудненій, неизбѣжно сопровождающихъ начинанія въ области калориметрической практики, авторъ настоящей небольшой статьи, бывшій много лѣтъ сотрудникомъ проф. Лугинина и руководителемъ работъ въ устроенной имъ Термической Лабораторіи при Московскомъ Университетѣ, счелъ необходимымъ приступить къ ея составленію, въ надеждѣ предотвратить съ ея помощью ненужную потерю времени на самостоятельную выработку правильной калориметрической методики, примѣнительно къ сжиганіямъ въ калориметрической бомбѣ. Онъ извиняется напередъ за то, что ему придется повторить многое изъ того, что имъ было написано въ „Руководствѣ къ Калориметріи“.

---

<sup>1)</sup> Складъ изданія находится въ Термической Лабораторіи проф. Лугинина при Физич. Институтѣ Москов. Университета.

## Общая идея метода.

Основная идея метода опредѣленія теплотворной способности помощью калориметрическаго сжиганія слѣдующая. Изслѣдуемое тѣло помѣщается въ особый прочный стальной автоклавъ, называемый бомбой, въ который накачивается кислородъ до 20—25 atm. давленія. Бомба ставится въ калориметръ и тѣло зажигается въ ней помощью электрическаго тока. Находясь въ избыткѣ кислорода, тѣло сгораетъ сполна въ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , выдѣляя N и  $\text{SO}_3$ , если содержитъ N и S; выдѣленное при этомъ процессѣ тепло измѣряется калориметромъ. Необходимо поэтому, прежде чѣмъ приступить къ описанію самой бомбы и способамъ манипулированія съ ней, познакомиться хотя бы въ общихъ чертахъ съ калориметромъ, его частями а также съ общими приѣмами калориметрическаго опыта. Въ дальнѣйшемъ я буду имѣть въ виду всегда только тотъ типъ калориметра, который является наиболѣе подходящимъ для калориметрической бомбы.

### Калориметръ.

Калориметромъ называется металлическій сосудъ, емкостью отъ 2,5 Lit. до 3 Lit. цилиндрической формы, внутрь котораго по серединѣ на особой подставкѣ (или на собственныхъ ножкахъ) помѣщается калориметрическая бомба и затѣмъ наливается 2200 куб. с. дистиллированной воды; въ послѣднюю погружена особая мѣшалка для перемѣшиванія ея и термометръ, служащій для измѣренія температуры. Калориметръ долженъ стоять на деревянной, или иной, непроводящей тепло, подставкѣ и долженъ быть окруженъ особой защитительной оболочкой, предохраняющей его отъ случайныхъ колебаній температуры наружнаго воздуха. Онъ долженъ также быть снабженъ особымъ механизмомъ, приводящимъ въ движеніе мѣшалку. Мы начнемъ описаніе съ калориметра.

Калориметръ имѣетъ цилиндрическую форму; наиболѣе удобнымъ отношеніемъ высоты къ діаметру является 1,2 до 1,5; наиболѣе подходящимъ матеріаломъ—латунь (теплоемкость 0,093), никкелированная внутри и снаружи (можно также золотить, или бронзировать). Снаружи калориметрической сосудъ долженъ быть, если возможно, гладко полированный (имѣть зеркальную поверхность для болѣе правильнаго лучеиспусканія).

Калориметрический сосуд обыкновенно изготовляется из тонкого листового материала и имѣть достаточно прочное (но не черезъ чуръ толстое) дно и верхній край лучше всего загнутый въ рантикъ съ проволочной круглой вставкой. Полезно припаивать, или приклепывать къ верхнему краю два небольшихъ ушка или ручки для выниманія калориметра изъ того гнѣзда въ оболочкѣ, въ которомъ онъ помѣщается; но эти ручки не должны быть ни очень массивными, ни очень выступающими, такъ какъ за равенство ихъ температуры съ температурой остальной калориметрической системы трудно ручаться. На томъ же основаніи не слѣдуетъ придѣлывать къ калориметру откидной ручки, какъ у водяныхъ ведеръ.

Дно калориметра должно быть прочно припаяно къ цилиндру и въ послѣднемъ полезно предварительно убѣдиться, наполнивъ калориметръ водою и поставивъ его на нѣкоторое время на листъ пропускной бумаги.

Калориметръ не долженъ быть очень массивнымъ, не долженъ быть также много выше бомбы; край его долженъ быть выше уровня воды не болѣе какъ на 2—3 сантиметра.

Калориметръ помѣщается на деревянной, или эбонитовой подставкѣ, которая имѣеть или особое цилиндрическое углубленіе для помѣщенія калориметра, или видъ треугольника, изображеннаго на рис. 1.

Калориметръ окруженъ оболочкой, предохраняющей его отъ случайныхъ колебаній температуры наружнаго воздуха и дѣлающей его радіацію правильной и потому доступной учету. Наилучшимъ типомъ такой оболочки слѣдуетъ считать оболочку Бертело, представляющую собою двустѣнный цилиндрический сосуд, наполненный водою и имѣющій въ серединѣ гнѣздо для помѣщенія калориметра.

Вода въ нее наливается разъ навсегда и значительно загодя до начала калориметрическихъ опредѣленій, дабы она имѣла время принять температуру комнаты. Для

наполненія водою въ верхней стѣнѣ ея имѣется особое отверстіе; черезъ послѣднее полезно передъ началомъ дневной работы промѣрять темпе-

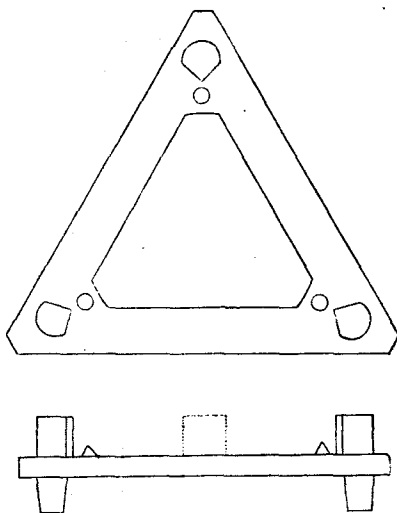


Рис. 1.

ратуру воды оболочки и убѣждаться, что за ночь она не упала значительно въ сравненіи съ температурой комнаты (эта предосторожность

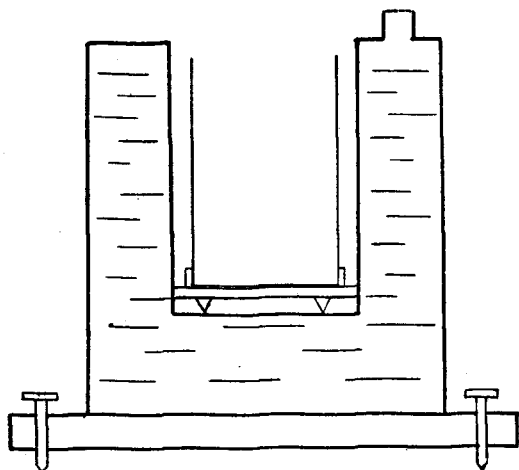


Рис. 2.

Бертело предложилъ одѣвать эту оболочку снаружи войлокомъ. Этого, однако, можно и не дѣлать, а отниккелировать ея наружную поверхность или даже просто покрасить эмалевой краской. Если же пользоваться наружнымъ прикрытіемъ, то выгоднѣе дѣлать его изъ листовой ваты и (почти необходимо) защищать снаружи легкимъ металлическимъ кожухомъ, ибо при быстрой работѣ трудно избѣжать случаевъ подмачиванія этого покрытія, особенно при выниманіи послѣ опыта калориметра, наполненнаго водою. Послѣднее, очевидно, ведетъ къ испаренію понавшей воды, и къ охлажденію оболочки.

Внутреннее гнѣздо, въ которомъ помѣщается самъ калориметръ, должно быть или блестящее, полированное, или выкрашено бѣлой краской (для обратнаго отраженія лучей тепла, испускаемыхъ калориметромъ).

Оболочка вмѣстѣ съ калориметромъ помѣщается на особой доскѣ съ установочнымъ винтомъ (достаточно одного) для того, чтобы она не качалась; къ той же доскѣ привинчивается и колонка, поддерживающая передаточный механизмъ, двигающій мѣшалку. Практика показала, что удобнѣе всего всѣ эти части калориметра соединять вмѣстѣ.

Что касается типовъ мѣшалки, то ихъ выработано два:

1) Такъ называемая гелисоидальная мѣшалка. Общій видъ ея вмѣстѣ съ изыщнымъ механизмомъ, выработаннымъ проф. Лугининымъ, представленъ на рис. 3. Она двигается взадъ и впередъ, не выходя изъ воды калориметра—что и цѣнится, какъ ея особое преимущество.

особенно важна въ тѣхъ случаяхъ, когда рабочее помѣщеніе оставляется на ночь безъ отопленія, или отопленіе котораго въ теченіе сутокъ рѣзко мѣняется); разница въ 1—2° можетъ быть допущена. Въ противномъ случаѣ температуру воды оболочки слѣдуетъ выравнить съ температурой комнаты и озаботиться на будущее время о возможно рѣдкомъ повтореніи подобнаго случая.



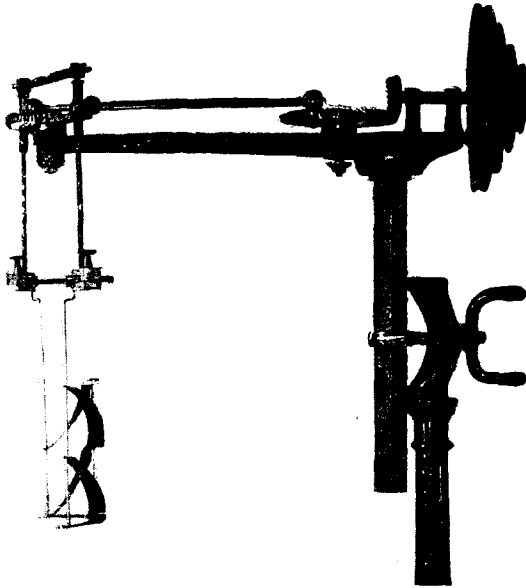


Рис. 3.

2) Вторымъ типомъ является вертикальная мѣшалка, представленная на рис. 4. Механизмъ, приводящій ее въ движеніе (для калориметра меньшихъ размѣровъ), ясенъ изъ рис. 5.

И тотъ, и другой изъ этихъ механизмовъ приводятся въ движеніе маленькимъ электро-моторомъ. Въ качествѣ послѣдняго удобнѣе всего брать моторы отъ комнатныхъ вентиляторовъ (цѣна 12—25 рублей), снявши съ нихъ крылья и надѣвши на ось небольшую пробочку, на которой тонкимъ круглымъ напильникомъ сдѣланъ желобокъ. Токъ въ подобныя моторники слѣдуетъ пускать черезъ одну угольную лампу въ 16—25 св. Такъ какъ и при этихъ условіяхъ они даютъ слишкомъ быстрое вращеніе, то удобно устраивать двойную передачу, какъ это видно на заглавномъ рисункѣ.

Работу мѣшалки можно считать правильной, если она даетъ 30—50 движеній (полныхъ) въ  $\frac{1}{2}$  минуты.

Было много разговоровъ относительно достоинствъ этихъ двухъ типовъ; принимается, что первый типъ, т. е. гелисоидальная мѣшалка, совершеннѣе второго, такъ какъ она при своихъ движеніяхъ не выходитъ изъ воды калориметра и, слѣдовательно, не увеличиваетъ испаряющей поверхности послѣдней. На самомъ дѣлѣ оба эти типа прак-

тически одинаково хороши. Хотя вертикальная мѣшалка и мѣняетъ періодически испаряющую поверхность воды калориметра, однако, если она

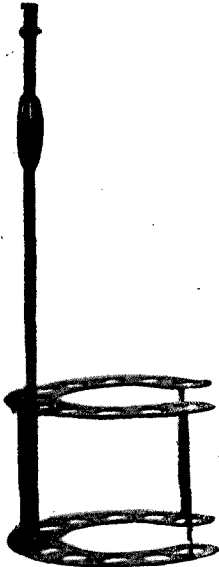


Рис. 4.

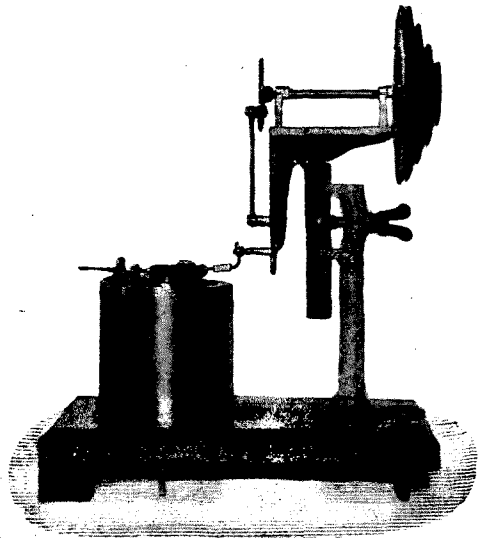


Рис. 5.

двигается ровно, производимое этимъ измѣненіемъ охлажденіе, суммируясь съ такъ называемой начальной радіаціей калориметра (величиной  $v$ ), входитъ въ поправку и такимъ образомъ устраняется изъ опыта.

Общій видъ калориметрической установки со стоящей рядомъ бомбой Крокера, а также небольшимъ моторомъ даденъ на заглавномъ рисункѣ этой книги.

### Термометръ.

Термометръ, необходимый для калориметрическихъ измѣреній, долженъ обладать чувствительностью до  $0,002^{\circ}$ — $0,001^{\circ}$  и быть раздѣленъ непосредственно на  $\frac{1}{50}$  или  $\frac{1}{100}$  доли градуса при разстояніи между дѣленіями не менѣе  $\frac{1}{2}$  м.м. При этомъ десятые доли дѣленій, соответственно равныя  $0,002^{\circ}$  и  $0,001^{\circ}$ , отсчитываются на глазъ съ помощью небольшой зрительной трубы. Такого рода отсчитываніе оказывается не только не менѣе точнымъ, чѣмъ съ помощью какихъ-либо дѣлительныхъ приспособленій, но болѣе точнымъ, чѣмъ эти послѣднія, такъ какъ глазъ при небольшомъ навыкѣ очень точно дѣлитъ на части меньшія линейныя величины.

Термометры вообще и чувствительные въ частности извѣстны двухъ типовъ: такъ назыв. „штабтермометры“ и термометры со вставной скалой.

Штабтермометры состоятъ: изъ резервуара продолговатой формы (рис. 6), къ которому припаянъ толстый стержень; послѣдній имѣеть внутри капиллярный каналъ, по которому двигается ртуть. Чувствительность термометра зависитъ отъ отношенія діаметра капиллярнаго канала къ объему резервуара. Казалось бы, и многіе такъ думаютъ, что, уменьшая первый и увеличивая послѣдній, можно произвольно возвышать чувствительность ртутнаго термометра. На самомъ дѣлѣ это не такъ: и то и другое измѣненіе имѣеть предѣлъ.

Дѣйствительно, при очень маломъ отверстіи капиллярнаго канала послѣдній начинаетъ представлять движению ртути столь большое сопротивленіе, что она перестаетъ двигаться равномерно, и начинаетъ идти скачками. Термометръ становится, какъ говорятъ, лѣнивымъ, отстаетъ въ своихъ показаніяхъ отъ температуры окружающей среды. При чрезмѣрномъ увеличеніи резервуара, послѣдній становится очень чувствительнымъ къ ничтожнымъ измѣненіямъ внѣшняго давленія.

На основаніи всего этого чувствительность ртутныхъ термометровъ является ограниченной предѣломъ приблизительно въ 0,001°. Какъ сказано во введеніи, этой чувствительности для цѣлей калориметриіи не только достаточно, но даже термометры съ большей чувствительностью (каковъ, напр., *Widerstandthermometer*) являются непригодными для цѣлей обычной калориметриіи.

Обыкновенные размѣры калориметрическихъ термометровъ слѣдующіе: резервуаръ вмѣстимостью отъ 25 до 40 грм. ртути (слѣд. отъ 2 до 3 куб.сант.); разстояніе между дѣленіями  $\frac{1}{2}$ — $\frac{4}{5}$  мм. Длина стержня термометра зависитъ отъ размѣровъ требуемой скалы и обычно не превосходитъ 500 мм. (вмѣстѣ съ резервуаромъ); на этой длинѣ помѣщается не болѣе 7°—10°. Чтобы имѣть термометры, пригодные для калориметрическихъ измѣреній какъ зимой, такъ и лѣтомъ, полезно имѣть два термометра: 15°—22° и 20°—27°; или 15°—25°, 20°—30°. Такъ

Рис. 6.

каль калориметрической термометръ долженъ весьма глубоко сидѣть въ калориметрѣ, то дѣленія его должны начинаться не тотчасъ за резервуаромъ, а отступя на 7—8 сант. (при заказахъ термометровъ

Рис. 6.

на это условіе надо указывать, ибо изготовители термометровъ рѣдко бываютъ знакомы съ калориметріей и пропускаютъ это важное условіе). На этомъ нерабочемъ пространствѣ можетъ быть раздуть шарикъ, чтобы имѣть ниже него точку нуля. Послѣдняя, однако, для калориметрическихъ термометровъ не важна, такъ какъ для цѣлей калориметріи въ сущности важно знать не абсолютную температуру, а нѣкоторую разность. Гораздо важнѣе и даже необходимо, чтобы калориметрический термометръ имѣлъ раздутіе въ концѣ капилляра, могущее служить какъ запасная камера на случай нагрѣванія термометра выше его конечной температуры.

Кстати позволяю себѣ указать приѣмъ удаленія ртути изъ этой запасной камеры, которая попадаетъ туда очень часто отъ толчковъ при перенесеніи термометра въ горизонтальномъ или опрокинутомъ положеніи (что бываетъ почти всегда при пересылкѣ термометра). Для этого нужно зажечь небольшую спиртовую лампочку и, держа термометръ наклонно обѣими руками резервуаромъ внизъ, осторожно нагрѣвать верхнюю часть термометра съ запасной камерой, вращая все время термометръ вокругъ его оси. Образующіеся при этомъ пары ртути заставятъ часть послѣдней продвинуться изъ запасной камеры въ капилляръ. Какъ только это случится, термометръ приподымаютъ вертикально и тогда ртуть сама спустится по капилляру и соединится съ остальной ея массой. Не рекомендуется продѣлывать этой операціи на газовомъ пламени, такъ какъ послѣднее „жестко“, и при немъ всегда есть опасность образованія трещинъ въ нагрѣваемой части термометра.

Наилучшіе калориметрическіе термометры описаннаго типа изготовляетъ Baudin въ Парижѣ (rue s. Jacques 276)—истинный художникъ по части термометра. Снимокъ части термометра этого мастера приложенъ на рис. 6. Достоинствомъ термометровъ Baudin является необыкновенная тонкость дѣленій, нанесенныхъ на стержнѣ, что особенно важно при оцѣнкѣ положеній столбика ртути, близкихъ къ совпаденію съ этими дѣленіями.

Baudin изготовляетъ термометры только по заказу и то не ранѣе какъ черезъ  $\frac{1}{2}$  года. Въ послѣднее время недурные термометры того же типа стала дѣлать фирма Agno Naake въ Іенѣ. Ей слѣдуетъ, однако, давать подробную инструкцію размѣровъ требуемаго термометра, числа градусовъ рабочей скалы и въ особенности длину разстоянія отъ резервуара до начала дѣленій. Можно, кажется, заказывать теперь подобные же термометры у Bichter'a въ Берлинѣ и у Мюллера въ Петербургѣ.

Вторымъ типомъ термометровъ являются термометры со вставной скалой Beckmann'a (выработанные имъ для цѣлей криоскопіи).

Резервуаръ этихъ термометровъ обыкновенно очень великъ: 5—10 с. с.; къ нему припаянъ тонкій капилляръ, позади котораго помѣщается особая молочная скала съ дѣлениями на  $1/100^{\circ}$ . Разстоянія между этими дѣлениями обыкновенно довольно мелки и сами дѣленія не отличаются особенной тонкостью. Прикрѣпленіе скалы позади капилляра—слабое мѣсто подобныхъ термометровъ. Дѣйствительно, скала никогда не можетъ быть установлена абсолютно прочно и всегда оставляетъ подозрѣніе въ возможности небольшихъ смѣщеній, особенно при постукиваніи термометра, что, какъ показано будетъ далѣе, является необходимымъ условіемъ полученія равнаго хода термометровъ всѣхъ типовъ.

Термометрамъ Вексмана ставится обыкновенно въ заслугу большая запасная верхняя камера, расположенная къ тому же боку, что позволяетъ мѣнять скалу термометра, отгоняя въ эту камеру различныя количества ртути. Хотя теоретически это должно отражаться на длинѣ градуса, однако, практически (при значительномъ резервуарѣ термометра) это измѣненіе выходитъ изъ предѣловъ чувствительности термометра.

Слѣдуетъ указать, однако, что также операція съ такой же легкостью можетъ быть произведена и со штабтермометрами.

Отсчитыванія калориметрическаго термометра слѣдуетъ производить всегда „вооруженнымъ глазомъ“. Для послѣдней цѣли многіе рекомендуютъ лупу. Но наблюденія черезъ лупу требуютъ приближенія наблюдателя къ калориметру, что связано съ дѣйствіемъ его на послѣдній тепломъ своего тѣла. Кромѣ того лупа не даетъ возможности наблюдателю избѣжать паралакса.

На основаніи этого слѣдуетъ настоятельно рекомендовать работающимъ пользоваться небольшой зрительной трубой съ фокуснымъ разстояніемъ не болѣе  $3/4$  метра. Она вполне устраняетъ паралаксъ и позволяетъ ручаться за  $0,002^{\circ}$ ; затѣмъ она устраняетъ необходимость приближаться періодически къ калориметру и вліять на него.

Обычное затрудненіе, которое мнѣ пришлось слышать отъ многихъ лицъ, состоитъ въ томъ—гдѣ достать такую коротко-фокусную трубу? Существующія въ продажѣ трубы имѣютъ чаще всего значительные фокусы. Затрудненіе это можетъ быть разрѣшено слѣдующими способами: 1) можно придѣлать къ длиннофокусной трубѣ къ объективу спереди небольшое дополнительное стекло, какъ это видно на прилагаемомъ рисункѣ (рис. 7); 2) можно замѣнить объективъ трубы объективомъ, отвинченнымъ отъ бинокля (самаго простого); 3) наконецъ, можно легко самому изготовить для себя такую трубку изъ объектива бинокля и окуляра микроскопа.

Нѣтъ совершенно надобности укрѣплять такую трубку на какомъ-либо особомъ штативѣ. Можно воспользоваться для послѣдней цѣли обыкновеннымъ лабораторнымъ трехногимъ штативомъ и укрѣпить трубку въ лапкѣ послѣдняго.

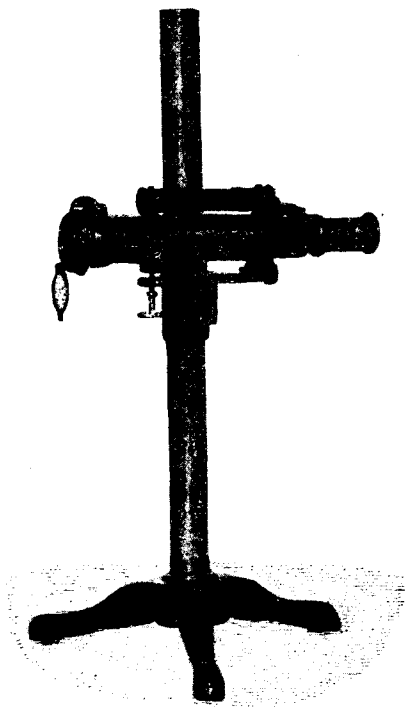


Рис. 7.

Передъ отсчитываніями термометра, особенно когда температура измѣняется сравнительно медленно, необходимо его слегка ударять, для того, чтобы преодолѣть остатокъ тренія ртути о стѣнки капилляра (во время быстрого роста температуры этого можно и не дѣлать). Наиболее подходящимъ инструментомъ для этой цѣли является тонкій конецъ бамбуковой удочки, на который надѣтъ небольшой кусочекъ резиновой трубочки.

Тепловой эквивалентъ термометра (т. называемое водяное значеніе его) находится слѣдующимъ образомъ.

На термометрахъ работы Baudin на самомъ термометрѣ награвированы слѣдующія данныя: вѣсъ стекла резервуара (а), вѣсъ ртути (b) и вѣсъ стекла стержня (с). Тогда тепловое значеніе термометра вычисляется равнымъ:

$$a \cdot 0,194 + b \cdot 0,032 + \frac{1}{m} c \cdot 0,194,$$

гдѣ  $l$  длина погруженной части стержня, а  $m$  длина всего стержня.

Для термометровъ другихъ фирмъ, не имѣющихъ прямыхъ вѣсовыхъ данныхъ частей термометра, тепловое значеніе термометра можетъ быть найдено, измѣряя объемъ (v) той части термометра, которая погружается въ воду калориметра, и умножая это число на 0,4 (среднее изъ очень близкихъ теплоемкостей 1 объема ртути  $= 0,032 \times 13,6$  и 1 объема іенскаго стекла  $= 0,202 \times 2$ ).

Вопросъ о тепловомъ эквивалентѣ термометра можетъ возникнуть, впрочемъ, довольно рѣдко: напр., при замѣнѣ одного термометра другимъ,

при пользованіи штандартной бомбой или бомбой, вѣсовныя части которой вмѣстѣ съ ихъ теплоемкостями даны. При обычныхъ же опредѣленіяхъ тепловой эквивалентъ термометра входитъ въ тепловое значеніе всей системы и опредѣляется вмѣстѣ съ послѣдней.

### Калориметрическая жидкость.

Въ качествѣ калориметрической жидкости употребляется исключительно вода. Опыты пользованія другими жидкостями, меньшей теплоемкости и, слѣдовательно, дающими болѣе большой подъемъ при томъ же количествѣ тепла, не привели къ положительнымъ результатамъ; оказалось, что такія жидкости даютъ большую и менѣ правильную радіацію.

Теплоемкость воды была предметомъ многочисленныхъ изслѣдованій, изъ которыхъ привожу только нѣкоторыя.

Принимая теплоемкость воды при 15° за 1,0000, получимъ:

	Роулендъ	Гриффитсъ	Бартоли и Страчати	Людингъ
15°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
20°	0,9988	0,9984	0,9993	0,9949
25°	0,9971	0,9971	0,9998	0,9993

Вполнѣ очевидно, что для практическихъ цѣлей теплоемкость воды въ интервалѣ 15°—20° можетъ быть взята за 1,0000.

Что касается отмѣриванія воды для цѣлей калориметриі, то обыкновенно поступаютъ такъ. Берутъ мѣрную колбу емкостью въ 2000 с. с. или 2200 с. с., наполняютъ ее водой до мѣтки и взвѣшиваютъ съ точностью до 0,5 гр., затѣмъ эту воду выливаютъ въ собранный калориметръ (со вставленной уже бомбой) и колбу съ оставшейся на стѣнкахъ водой вторично взвѣшиваютъ. Разность даетъ вѣсъ влитой въ калориметръ воды. Этотъ послѣдній необходимо исправить на потерю вѣса въ воздухѣ, которая для такой большой массы колбы составляетъ отъ 2,6 гр. до 3,0 гр.

Для ускоренія работы можно избѣжать этихъ взвѣшиваній если взять мѣрную колбу, внутри парафинированную <sup>1)</sup>. Изъ такой колбы вода выливается вся безъ остатка (съ точностью до 0,01 гр.). На основаніи этого вполнѣ достаточно взвѣсить одинъ разъ выливаемую изъ нея воду, сдѣлать на этотъ вѣсъ указанную поправку и затѣмъ пользоваться этимъ числомъ.

Воду слѣдуетъ употреблять дистиллированную и держать ее въ бутылкахъ, или глиняныхъ четырехугольныхъ сосудахъ по близости калориметра (лучше ближе къ окну, чѣмъ къ печкѣ). Никогда не слѣдуетъ

<sup>1)</sup> Въ сухой колбѣ расплавить кусочекъ парафина и дать стечь по стѣнкамъ.

употреблять одну и ту же воду для двухъ опытовъ подъ-рядъ а также не слѣдуетъ выливать воду, оставшуюся въ калориметрѣ послѣ опыта, въ тотъ же сосудъ съ водою, изъ котораго будутъ брать ее для дальнѣйшихъ опытовъ (если жалѣютъ воду, то можно поставить для ея сливанія другой сосудъ, изъ котораго и брать эту воду лишь на другой день).

### Калориметрической опытъ.

Калориметрической опытъ начинается обыкновенно со сборки калориметра, при чемъ въ началѣ цѣлаго ряда наблюдений, производимыхъ съ однимъ и тѣмъ же приборомъ, устанавливается тепловое значеніе частей его (какъ устанавливается тепловое значеніе самой бомбы—сказано будетъ далѣе). Для этого калориметръ взвѣшивается вмѣстѣ съ мѣшалкой, которая отвинчивается или отъ изоляціонной дужки (гелисоидальная мѣшалка), или отъ изоляціонной соединительной части (вертикальная мѣшалка); всѣ привинчивающіе мѣшалку винтики и вообще всѣ металлическія части, съ ней соприкасающіяся, причисляются къ калориметрической системѣ<sup>а</sup>.

Изоляціонныя части (дерево, эбонитъ, пробка), если только онѣ не погружаются въ воду калориметра, не причисляются къ калориметрической системѣ. Нужно стараться, чтобы металлическія части калориметра вообще по возможности мало выступали изъ воды калориметра.

Перевѣшивать калориметръ съ мѣшалкой передъ каждымъ опытомъ, само собой разумѣется, нѣтъ надобности, разъ только ничего въ немъ не мѣняется.

Когда калориметръ установленъ, въ него вставляютъ собранную уже бомбу, затѣмъ мѣшалку, дѣлаютъ нѣсколько пробныхъ движеній ея, чтобы убѣдиться, не зацѣпляетъ ли она гдѣ-либо за бомбу, или калориметръ и затѣмъ уже наливаютъ воду, температуру которой полезно предварительно измѣрить грубымъ термометромъ. Она не должна разниться отъ комнатной болѣе какъ на 1—1,5° въ ту и другую сторону.

Послѣ этого вставляется въ калориметръ термометръ и клеммы бомбы соединяются съ проводами (соединяющіе провода не должны быть очень толсты, такъ какъ иначе они могутъ отводить отъ нея тепло). Затѣмъ пускаютъ въ ходъ мѣшалку и даютъ системѣ 2—3 минуты на выравниваніе температуры всѣхъ своихъ частей. Послѣ этого начинаютъ такъ назыв. предварительный періодъ, который состоитъ изъ 6, или 11 отсчитываній черезъ  $\frac{1}{2}$  минуты каждое, что даетъ 5, или 10 полуминутныхъ промежутковъ.



Рекомендуемые болѣе старыми руководствами минутные промежутки надо признать слишкомъ длинными. Лучше сдѣлать меньше отсчитываній, чѣмъ удлинять промежутки.

Эти отсчитыванія даютъ величину начальной радіаціи калориметра ( $v$ ), т. е. ту величину этой послѣдней, которую она имѣетъ въ силу разности температуры калориметра и среды. Въ нее же входитъ и то охлажденіе, которое производитъ испареніе воды съ поверхности калориметра и которое зависитъ отъ гигрометрическаго состоянія комнаты. Избѣгать послѣдняго нѣтъ никакой возможности и разнаго рода покрывки калориметра, предлагавшіяся въ разные времена разными наблюдателями, загромождая калориметръ, мало помогаютъ. Онѣ имѣютъ даже дурную сторону, такъ какъ, нарушая правильность испаренія, вносятъ неувѣренность въ опытъ, допуская предположеніе, что это нарушеніе могло имѣть мѣсто какъ разъ въ главный періодъ опыта, когда радіація и, вообще, такъ назыв. собственный ходъ калориметра не подлежитъ контролю.

Благодаря тому же охлажденію испареніемъ термометръ калориметра не остается неподвижнымъ даже тогда, когда температура послѣдняго въ точности равна температурѣ комнаты.  $v$  бываетъ равно нулю только тогда, когда температура калориметра на  $1^{\circ}$ — $1,5^{\circ}$  ниже комнатной. Добиваться послѣдняго вовсе нѣтъ надобности, такъ какъ эта „собственная“ радіація входитъ въ поправку; слѣдуетъ заботиться лишь о томъ, чтобы  $v$  не было чрезмѣрно велико; допустимая величина его  $0,001^{\circ}$ — $0,003^{\circ}$ .

Для опредѣленія  $v$  можно было бы и не дѣлать всѣхъ 6—11 отсчитываній термометра, а сдѣлать только первое и шестое, или соответственно первое и одиннадцатое и затѣмъ раздѣлить разность ихъ соответственно на 5, или на 10; однако, наблюденія эти все же нужно считать полезными, такъ какъ иногда бываетъ, что приборы долго не выравниваются въ температурѣ, что легко замѣтить по неправильности хода термометра въ теченіе начального періода. Конечно, въ такомъ случаѣ послѣдній необходимо продолжить и дожидаться такого состоянія, когда термометръ начнетъ падать (или расти) на одинаковую долю градуса (съ точностью до  $0,002^{\circ}$ ) въ  $30'$ .

Послѣднее отсчитываніе начального періода нужно сдѣлать особенно тщательно, такъ какъ оно служитъ вмѣстѣ съ тѣмъ начальной температурой главнаго періода—періода роста и будетъ служить какъ вычитаемое при опредѣленіи подъема температуры. Его необходимо отмѣтить въ журналѣ опыта или постановкой рядомъ крестика, или проведеніемъ подъ нимъ черты, которая будетъ отдѣлять слѣдующій главный періодъ отъ начального.

Тотчасъ за послѣднимъ отсчитываніемъ начальнаго періода производятъ замыканіе тока и сожиганіе. Обыкновенно подъемъ температуры въ калориметрѣ начинается не сразу; иногда проходитъ цѣлыхъ 30", прежде чѣмъ онъ начнется. Этимъ не слѣдуетъ смущаться и менѣе всего слѣдуетъ думать, что зажиганіе не произошло и опытъ потерянъ; происходитъ это отъ того, что нагрѣтые газы не успѣваютъ быстро передать тепло свое черезъ стѣнки бомбы калориметру. За такимъ временнымъ покоемъ, который всегда слѣдуетъ причислять къ главному періоду, слѣдуетъ обыкновенно очень быстрый ростъ температуры, такъ что отсчитывать ее точнѣе 0,01° бываетъ трудно. Послѣдняго и не слѣдуетъ добиваться; всѣ формулы поправокъ на радіацію, которыя будутъ приведены ниже, не требуютъ большей точности.

Отсчитыванія ведутъ по прежнему черезъ каждыя 1/2 минуты. Черезъ 2—6 полминутныхъ промежутка ростъ термометра замедляется, и онъ достигаетъ максимума, на которомъ держится нѣкоторое время и затѣмъ начинаетъ падать, сначала неправильно (мало), а затѣмъ правильно, т. е., на равныя доли градуса въ 1/2 минуты. Много разъ было говорено и строго доказано, что достиженіе максимума не есть конецъ теплоотдачи и, слѣдовательно, не можетъ быть взято за конецъ главнаго періода—и все же находятся и сейчасъ малоопытные изслѣдователи, которые предлагаютъ это дѣлать.

Конецъ теплоотдачи не можетъ быть приуроченъ и къ тому моменту, когда термометръ начинаетъ падать, такъ какъ возможенъ такой, напр., случай: въ силу продолжающейся еще теплоотдачи термометръ долженъ возрасти, на 0,002° въ 30", а въ силу радіаціи падать на 0,004°; ясно, что термометръ будетъ падать на 0,002°, и конецъ теплоотдачи наступитъ тогда, когда это паденіе достигнетъ нормы, т. е. будетъ равно въ данномъ примѣрѣ 0,004° и не будетъ замѣтно измѣняться съ теченіемъ времени. Въ калориметрическомъ опытѣ вообще нѣтъ надобности ни отмѣчать максимума подъема, ни заботиться о точномъ установленіи конца и начала тепловой реакціи. Важно только быть увѣреннымъ въ томъ, что эти конецъ и начало лежатъ *внутри* того интервала, который отмѣченъ какъ главный періодъ опыта, и для котораго вычисляется радіація.

Въ самомъ дѣлѣ, пусть взять за начало опыта моментъ, до котораго еще не началась тепловая реакція, и отсчитано  $n$  промежутковъ, когда тепловая реакція только что кончилась. Подъемъ температуры =  $t_n - t_0$ , поправка на радіацію  $\Delta t$ ; истинный подъемъ равенъ:

$$t_n - t_0 + \Delta t.$$

Возьмемъ вмѣсто  $n$   $n+1$ , т. е. удлинимъ главный періодъ на одинъ промежутокъ; тогда  $t_{n+1}$  будетъ равно  $t_n - v_1$ , гдѣ  $v_1$  — радиация за лишній промежутокъ, но тогда  $\Delta_1 t$  возрастетъ на  $v_1$  и будетъ равна  $\Delta t + v_1$ .

Очевидно, что

$$t_{n+1} - t_0 + \Delta_1 t = t_n - v_1 - t_0 + \Delta t + v_1 = t_n - t_0 + \Delta t,$$

т. е. такого рода измѣненіе числа  $n$  не измѣнитъ конечнаго результата опыта.

Во всемъ этомъ легко убѣдиться непосредственно на любомъ калориметрическомъ опытѣ, беря въ одномъ случаѣ за конецъ теплоотдачи максимумъ подъема, а въ другомъ — какой-либо моментъ изъ того періода, когда наступило уже ровное паденіе; вычисляя поправку по формулѣ Пфаундлера-Усова, или по моей, всегда получимъ во второмъ случаѣ большій конечный результатъ, чѣмъ въ первомъ. А такъ какъ тепло въ калориметрическомъ опытѣ скорѣе можно потерять, чѣмъ создать, то большій результатъ надо считать болѣе достовѣрнымъ.

По наступленіи правильнаго хода термометра, отсчитыванія послѣдняго продолжаютъ еще втеченіе 5—10 промежутоквъ, пользуясь опять постукиваніями термометра; изъ нихъ опредѣляется  $v_1$  — скорость радиации калориметра, соответствующая болѣе высокой температурѣ его  $t_n$ .

Этимъ калориметрической опытъ считается законченнымъ и производится разборка калориметра, которая начинается всегда съ выниманія термометра, какъ наиболѣе хрупкой части прибора.

Что касается помѣщенія, пригоднаго для калориметрическихъ измѣреній, то наиболѣе удобными нужно признать помѣщенія, выходящія окнами на сѣверъ. На калориметръ никоимъ образомъ не должны падать солнечные лучи. Для защиты отъ послѣднихъ на наружной сторонѣ оконъ полезно ставить деревянные жалюзи.

Помѣщеніе должно быть, по возможности, не проходнымъ, и если возможно, очень высокимъ; чѣмъ выше (6—8 метровъ), тѣмъ лучше; лучше узкое и высокое, чѣмъ низкое и обширное. Отопленіе радиаторами не вредно, надо только ставить рабочей столъ по серединѣ комнаты.

Мы говорили нѣкоторые изслѣдователи, что удобно помѣщать калориметръ въ вытяжной шкафъ, конечно, закрывши плотно вытяжное отверстіе. Я этого приѣма, однако, не испытывалъ.

### Поправка на радиацию.

Калориметръ во время опыта лученспускаетъ и потому теряетъ часть сообщаемаго ему тепла въ видѣ радиации. На основаніи этого

всякій калориметрический опыт требует введения поправки на эту последнюю.

Было предложено весьма много систем (очень сложных)<sup>1)</sup>, чтобы устранить эту радиацию, но они для обычной калориметрии не имеют значения. Поправка на радиацию составляет 2—3% измеряемой величины и существующие методы ее вычисления вполне достаточны для того, чтобы считать калориметрические измерения столь же точными, как и многие другие физико-химические определения. Полезно вспомнить при этом, что в физике, в сущности, нет измерений, которые не требовали бы поправок.

Поправка на радиацию в калориметрическом опыте вычисляется на основании следующих данных:

- 1) Наблюденной до опыта скорости радиации  $v$  (начальный период).
- 2) Наблюденной после опыта скорости радиации  $v_1$  (конечный период).
- 3) Определенного опытом числа промежутков  $n$  главного периода.
- 4) На основании отдельных измерений температуры в отдельные промежутки главного периода.

$v$  и  $v_1$ , равно как вся радиация, вычисляются в долях градуса, и вся поправка  $\Delta t$  прибавляется к конечной температуре главного периода  $t_n$  (отнюдь не к максимальной температуре).

При всех способах вычисления поправки на радиацию принимается: 1) постоянство температуры окружающей среды; 2) постоянство гигрометрического состояния комнаты; 3) независимость величины испарения с поверхности калориметра от того небольшого подъема температуры, который имеет место во время опыта и 4) пропорциональность радиации разности температуры калориметра и окружающей среды (закон Ньютона).

Чтобы понимать отчетливее дальнейшие вычисления, представим радиацию графически, а именно: будем откладывать по оси абсцисс время, а радиацию (в тысячных долях градуса) по оси ординат. Мы тогда получим кривую OABCDEF (см. стр. 19).

Величина AO =  $v$ , равна собственной радиации калориметра, и если бы в последнем не было подъема температуры, радиация за  $n = 8$  полминут выразилась бы как:

$$nv,$$

т. е. была бы равна площади OAEF.

Так как подъем температуры в калориметре был, то к этой площади следует добавить еще площадь S (ограниченную кривой). Для

<sup>1)</sup> См., напр., статью Richards, Henderson and Flevert Proc. of Am. Academy 42, S. 573.

вычисления последней, ее разбивают на ряд трапеций, считая все стороны последних прямыми. Обозначая ординаты этих трапеций как I, II...IX, получимъ:

$$S = \frac{0 + I}{2} + \frac{I + II}{2} \dots \frac{VIII + IX}{2} = \frac{0 + IX}{2} + \sum_{n=1}^1 (\text{ординаты}).$$

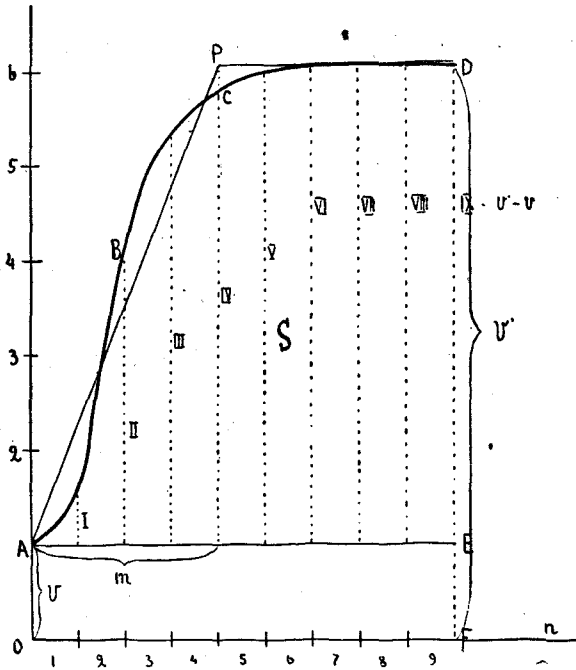


Рис. 8.

Ординаты эти вычисляются слѣдующимъ образомъ:

$$v' - v \text{ (пропорціонально)} = k(t_n - t_0).$$

Отсюда:

$$I = k(t_1 - t_0); \text{ II} = k(t_2 - t_0) \dots$$

Присоединяя сюда для симметріи ординату точки А равную нулю =  $k(t_0 - t_0)$  и зная, что послѣдняя IX ордината =  $k(t_n - t_0)$ , получимъ:

$$S = \frac{k(t_0 - t_0) + k(t_n - t_0)}{2} + k \left[ \sum_{n=1}^1 t - (n-1)t_0 \right] = \\ = k \frac{t_0 + t_n}{2} - kt_0 + k \left[ \sum_{n=1}^1 t + \frac{t_0 + t_n}{2} - nt_0 \right].$$

Вставляя сюда  $k = \frac{v' - v}{t_n - t_0}$ , и добавляя  $nv$ , получимъ полную величину радіаціи:

$$\Delta t = nv + \frac{v' - v}{t_n - t_0} \left[ \sum_{n-1}^1 t + \frac{t_0 - t_n}{2} - nt_0 \right].$$

Это есть т. наз. формула Пфаундлера-Усова.

Т. к.  $v'$  и  $v$  опредѣляются не строго соотвѣтственно температурамъ  $t_n$  и  $t_0$ , а берутся какъ среднія для хода термометра въ конечный и начальный періоды, когда температура хотя и немного, но все же мѣняется, то въ приведенной формулѣ правильнѣе поставить въ разности  $t_n - t_0$  среднія температуры конечнаго и начальнаго періодовъ  $\Theta_n - \Theta_0$ . Впрочемъ, разница отъ этого происходящая, почти незамѣтна.

Формула Пфаундлера-Усова довольно громоздка для вычисленій и потому не разъ вызывала попытки упростить ее.

Rumford предлагалъ въ свое время брать воду калориметра ниже температуры комнаты приблизительно на  $\frac{1}{2}$  величины ожидаемаго подъема и считалъ, что при этихъ условіяхъ поправка на радіацію будетъ равна нулю, такъ какъ калориметръ въ первую половину опыта будетъ приобрѣтать отъ внѣшней среды столько же тепла, сколько во вторую половину испускать. Это предположеніе однако неправильно, т. к. калориметръ не одинаковое время остается ниже температуры комнаты и выше ея: къ тому же въ дѣло вмѣшивается охлажденіе отъ испаренія.

Въ свое время [Zeitsch. physik. Ch. 1906, 56 S. 457] мною былъ изслѣдованъ тотъ случай, когда поправка на радіацію превращается почти въ нуль. Это будетъ имѣть мѣсто, конечно, только въ томъ случаѣ, когда  $v$  (начальная радіація) отрицательна, т. е. калориметръ при  $t_0$  получаетъ отъ внѣшней среды тепло. Если калориметрической опытъ приблизительно таковъ, что главный періодъ можно разбить на двѣ части:  $m$  промежутковъ быстрого роста и  $n - m$  промежутковъ, когда термометръ почти стоитъ, то  $\Delta t$  равно нулю тогда, когда абсолютныя значенія  $v$  и  $v'$

$$\frac{v}{v'} = \frac{2n - m}{m}.$$

Тамъ же мною было показано, что если замѣнить дѣйствительную кривую поправки ломаной APDEF, (см. рис. 8, стр. 19), т. е. разбить какъ выше, главный періодъ на двѣ части:  $m$  промежутковъ быстрого роста и  $n - m = g$  промежутковъ, когда термометръ почти стоитъ, тогда, какъ легко видѣть, площадь  $S$  выразится очень просто:

$$S = \frac{v' - v}{2} m + (v' - v) r.$$

или

$$S = \frac{v' - v}{2} [m + 2r],$$

а вся поправка на радиацию выразится какъ:

$$\Delta t = nv + \frac{v' - v}{2} [m + 2r].$$

Вычисления по этой формулѣ весьма быстры и не могутъ представлять никакого труда. Допустимость такого упрощенія была испытана мною на 100 опытахъ теплоты горѣнія, произведенныхъ въ Термической Лабораторіи проф. Лугинина П. В. Зубовымъ, съ платиновой бомбой Бертело надъ различными какъ жидкими, такъ и твердыми органическими тѣлами. Въ 1910 году она была испытана проф. Екатеринославскаго Горнаго Института П. Г. Рубинимъ примѣнительно къ теплотамъ горѣнія углей. Результаты обоихъ испытаній приложены въ концѣ этой статьи. Само собой разумѣется, что она даетъ результаты тѣмъ болѣе согласные съ формулой Пфаундлера-Усова, чѣмъ ближе кривая поправки приближается къ ломаной APD.

Въ случаяхъ нѣсколько большихъ отступленій, т. е. въ случаяхъ сомнѣнія, какое число считать за  $m$ , можно поступать такъ: взять  $m$  на 1 менѣе и вычислить  $\Delta't$  и затѣмъ взять среднее изъ  $\Delta t$  и  $\Delta't$ .

Вообще, можно, кажется, счесть за правило, по крайней мѣрѣ для опытовъ съ бомбой, что когда въ главномъ періодѣ ростъ температуры дѣлается равнымъ менѣе  $1/30$  въ  $1/2$  минуты,  $m$  слѣдуетъ считать оконченнымъ и слѣдующіе промежутки относить въ число  $g$ .

Предлагаемая мною формула во всемъ остальномъ, какъ легко видѣть, обладаетъ всѣми свойствами формулы Пфаундлера-Усова, не зависеть отъ  $n$  и отъ какихъ либо особенностей данной бомбы.

Проф. Рубинъ, послѣ того, какъ познакомился и испыталъ приведенную выше формулу поправки, сообщил мнѣ частнымъ образомъ, что имъ ранѣе того были сдѣланы попытки упрощенія формулы Пфаундлера-Усова и онъ замѣтилъ, что для *его* бомбы получаются результаты весьма близкія къ формулѣ Пфаундлера-Усова, если положить что въ теченіе первыхъ 3-хъ промежутковъ главнаго періода радиация равна  $v$  въ каждый промежутокъ, а втеченіе слѣдующихъ  $n - 3$  промежутковъ она дѣлается сразу равной  $v'$  въ каждый промежутокъ.

Легко видѣть (рис. 9), что если число  $m$  раздѣлить пополамъ и возставить изъ точки дѣленія ординату  $MN$ , то треугольники  $q$  и  $q'$  получатся равными и потому площадь  $OAPDEF$  равна площади  $OAMNPDEF$ , т. е.

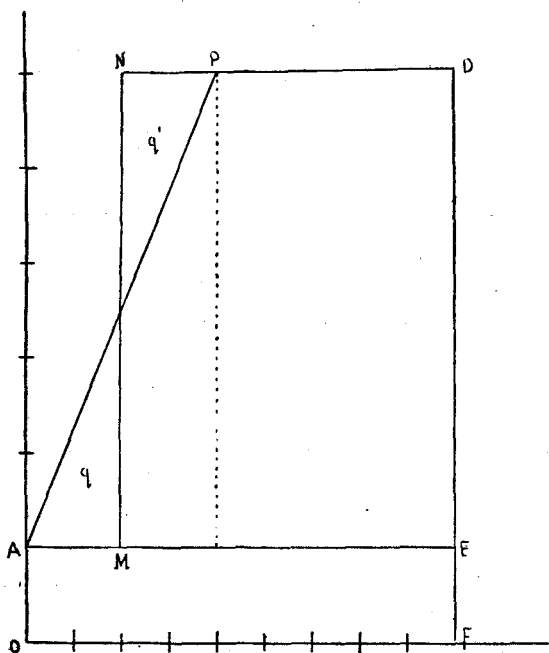


Рис. 9.

$$\Delta t = \frac{m}{2} v + \left( n - \frac{m}{2} \right) v' = nv' - \frac{v' - v}{2} m \quad (a)$$

или прикладывая и вычитая  $nv$ , получимъ:

$$\begin{aligned} & nv' - \frac{v' - v}{2} m + nv - nv = \\ & = nv - \frac{v' - v}{2} m + (v' - v) n = \\ & = nv - \frac{v' - v}{2} (2n - m) \end{aligned}$$

обозначая  $n - m = r$ ;  $2n - 2m = 2r$ ; получимъ  $2n - m = 2r + m$ , откуда

$$\Delta t = nv + \frac{v' - v}{2} (m + 2r) \quad (b)$$

т. е. та-же самая поправка, которая и была предложена выше.



Надо думать, что у проф. Рубина число  $m$  было приблизительно постоянно и равно 6.

Формулы (а) и (б) строго тождественны и первая может съ успѣхомъ замѣнять вторую; которая изъ нихъ прѣще, затрудняюсь сказать.

По случайной справкѣ, сдѣланной уже послѣ составленія этой статьи, формула аналогичная моей и формулѣ проф. Рубина была выведена проф. Bunte еще въ 1891 г. (Dinglers Polyt. Journ. **280**, S. 139) въ примѣненіи къ опредѣленіямъ теплоты горѣнія углей методомъ сжиганія ихъ въ струѣ кислорода.

Формула проф. Bunte такова:

$$m \frac{v + v'}{2} + gv',$$

гдѣ  $m$  и  $g$  имѣютъ тѣ же значенія, что и выше.

Langbein въ статьѣ, помѣщенной въ Chemisch-technische Analyse Post'a, приводитъ формулу Пфаундлера въ нѣсколько измѣненномъ видѣ. Во первыхъ, онъ считаетъ радіацію въ среду, т. е. паденія температуры отрицательной, а радіацію отъ среды положительной. Затѣмъ подъ  $n$  онъ разумѣетъ не число промежутковъ главнаго періода (т. е. время), а число отсчитываній термометра, т. е. число записей, соответствующихъ этому періоду, которыя онъ предлагаетъ дѣлать черезъ минуту и въ число которыхъ онъ включаетъ и послѣднюю запись начальнаго періода, что совершенно ясно видно изъ приведеннаго имъ примѣра.

Такимъ образомъ его  $n'$  (будемъ такъ обозначать его)  $= n + 1$  и поэтому тамъ, гдѣ у Пфаундлера  $n$ , у Langbein'a  $n' - 1$ .

Благодаря этому  $\sum_1^{n-1} t$  выходитъ на  $t_0$  болѣе; онъ его вычитаетъ, взявши не  $(n' - 1)t$ , а  $n't$ . Въ конечномъ счетѣ формула Пфаундлера остается, конечно, прежней, непонятно лишь то, зачѣмъ Langbein все это дѣлаетъ.

Далѣе онъ предлагаетъ какъ упрощеніе, «выведенное изъ той же формулы», слѣдующее выраженіе

$$\Delta t = nv' + \frac{v + v'}{2},$$

гдѣ  $n$  имѣетъ однако другой смыслъ; это не общее число промежутковъ главнаго періода въ обычномъ счетѣ, и не его  $n'$ , а «число минутъ горѣнія въ главномъ періодѣ».

Согласно приводимому имъ примѣру, это  $n$  равно числу промежутковъ быстрого подъема, т. е. нашему  $m$ , увеличенному, по его системѣ счета, единицей (добавленное послѣднее отсчитываніе начальнаго періода);

$v$  и  $v'$  здѣсь берутся съ обыкновенными знаками. Переводя на наше обозначеніе, мы получимъ формулу Langbein'a въ такомъ видѣ:

$$\Delta t = (n + 1) v' + \frac{v + v'}{2}.$$

Исторія этой упрощенной формулы въ высшей степени замѣчательна.

Во первыхъ большинство авторовъ, цитировавшихъ ее въ различнаго рода руководствахъ для технического анализа, не дало себѣ труда внимательно прочитать объясненіе обозначеній и рассмотреть тотъ примѣръ, который разбираетъ и подсчитываетъ самъ Langbein.

На основаніи этого они передаютъ ее просто какъ

$$nv' + \frac{v + v'}{2}$$

и считаютъ  $n$  за общее число промежутковъ главнаго періода, не замѣчая, что впадаютъ, благодаря этому, въ явную нелѣпость, принимающую, что въ теченіе всего главнаго періода радіація была такою ( $v'$ ), какою она становится только въ концѣ опыта, и еще увеличиваютъ эту величину членомъ  $\frac{v + v'}{2}$  1).

Нечего говорить, что никто изъ авторовъ, ссылавшихся или пользовавшихся формулой Langbein'a, не далъ себѣ труда заглянуть въ ту статью Langbein'a въ J. pr. Ch. 39 S. 517 и 518, на которую онъ указываетъ въ статьѣ, помѣщенной въ руководство Post'a.

Между тѣмъ дѣло обстоитъ слѣдующимъ образомъ.

Приведя формулу Пфаундлера съ тѣми измѣненіями, которыя выше указаны ( $n' = n + 1$ ; счетъ  $v'$  и  $v$  обратный принятому Пфаундлеромъ), авторы (Stohman, Kleber, Langbein), говорятъ:

«При производствѣ нашихъ опытовъ и при нашихъ аппаратахъ выравниваніе температуры происходитъ такъ быстро, что максимальная температура достигается почти сполна уже черезъ одну минуту (курсивъ мой) послѣ зажиганія, какъ это будетъ ниже показано. При этихъ обстоятельствахъ легко вывести условія, при которыхъ  $\sum \Delta t$  достигаетъ абсолютнаго минимума».

1) См. напр. «Инструкцію для производства набора пробы и лабораторнаго испытанія углей», утвержденную Техническимъ Совѣщаніемъ Управленія желѣзныхъ дорогъ отъ 19 марта 1911 г. за № 65.

Нельзя не замѣтить также, что Langbein въ своей статьѣ въ Anorg. Ch. 1900 г. s. 1260, содержащей, первое описаніе его бомбы, дѣлаетъ ту же ошибку.

Вводя эти условия въ формулу Пфаундера въ ихъ видоизмѣненіи, авторы получаютъ:

$$\sum \Delta t = -v'(n' - 2) - \frac{v + v'}{2}$$

откуда условіе минимума находится приравниваніемъ этой формулы нулю.

Та же формула въ слегка измѣненномъ видѣ представится какъ:

$$\sum \Delta t = -v'(n' - 1) + \frac{v' - v}{2}$$

или, вводя обыкновенный счетъ  $v$  и  $v'$ , т. е. считая радію въ среду положительной, а радіацію на calorimeterъ (нагрѣваніе) отрицательной, получимъ:

$$\sum \Delta t = v'(n' - 1) - \frac{v' - v}{2}$$

вводя же обыкновенный счетъ  $n$

$$n' = n + 1 \text{ получимъ:}$$

$$\sum \Delta t \text{ или просто } \Delta t = v'n - \frac{v' - v}{2}.$$

Тотъ же результатъ получится, если мы указанное выше условіе (достиженіе maximum'a въ теченіе перваго промежутка главнаго періода) введемъ въ обыкновенную формулу Пфаундера или положимъ въ моей формулѣ  $m = 1$ . Въ обоихъ случаяхъ мы получимъ

$$\Delta t = v'n - \frac{v' - v}{2}.$$

Откуда взялъ Langbein ту формулу, которую онъ приводитъ въ статьѣ, помѣщенной въ сборникѣ Post'a, мнѣ неизвѣстно; она во всякомъ случаѣ не есть „abgeleitete Abkürzung aus obiger Formel“ (т. фор. Пфаундера), не совпадаетъ и съ той формулой, которую онъ самъ вывелъ, какъ упрощеніе для одного спеціальнаго случая, въ статьѣ, помѣщенной въ J. рг. Ch. 39, s. 518. Больше того, въ статьѣ, помѣщенной въ сборникѣ Post'a, ссылаясь на указанную статью, Langbein ни словомъ не говоритъ о томъ особомъ условіи, для котораго выведена его сокращенная формула и примѣняетъ ее на примѣрѣ къ такому случаю, когда maximum подъема достигается не въ одинъ промежутокъ главнаго періода, а въ 3, при чемъ и смыслъ  $n$  онъ измѣняетъ противъ его обычнаго значенія.

Что касается того совпаденія результата, который получаетъ онъ при вычисленіи поправки по своей формулѣ, приведенной у Post'a, и

по формулѣ Пфаундлера, то она объясняется случайностью. Въ самомъ дѣлѣ, если поправку Langbein'a переписать въ нашемъ обозначеніи какъ:

$$\Delta t = (m + 1)v' + \frac{v + v'}{2},$$

гдѣ  $m$  число промежутковъ главнаго періода до остановки, и сравнить ее съ формулой (а) на стр. 22, то мы получимъ:

$$(m + 1)v' + \frac{v + v'}{2} = nv' - \frac{v' - v}{2} m$$

$$(m + 1^{1/2})v' + \frac{v}{2} = nv' - v' \frac{m}{2} + \frac{v}{2} m$$

$$\frac{2m + 3}{2} v' + v' \frac{m}{2} = nv' + \frac{v}{2} (m - 1).$$

Раздѣлимъ все на  $v'$

$$\frac{3m + 3}{2} = n + \frac{v}{v'} \frac{m - 1}{2}$$

или

$$3m + 3 = 2n + \frac{v}{v'} (m - 1).$$

Если  $v = 0$ , то  $3m + 3$  должно  $= 2n$ . Очевидно, что подобное соотношеніе можетъ и не всегда быть. Въ примѣрѣ, приводимомъ Langbein'омъ, оно приблизительно соблюдается:  $m$  у него  $= 2$ , а  $n = 4$ ;

$$3 \cdot 2 + 3 = 9, \text{ а } 2 \cdot 4 = 8.$$

T. Richards, Henderson и Forbes въ статьѣ, помѣщенной въ Z. ph. Ch. 52 (1905 г.) s. 551 пытались установить еще одну поправку, а именно на т. наз. лѣнность или инерцію термометра. Дѣйствительно, произведенныя ими изслѣдованія показали, что термометры типа Бекманна весьма сильно отстаютъ въ своихъ показаніяхъ отъ истинной температуры среды; такъ, при разницѣ въ  $3^\circ$  они выравниваются со средой только спустя 90 секундъ.

Этотъ фактъ говоритъ прежде всего противъ употребленія термометровъ типа Beckmann'a. Я пробовалъ продѣлывать аналогичные опыты съ термометрами Baudin и выравниваніе происходило въ 10—15 сек.

Слѣдуетъ, однако, замѣтить, что эта инерція можетъ повести въ лучшемъ случаѣ къ увеличенію главнаго періода на 1—2 промежутка, такъ к. тогда, когда наступитъ конечный періодъ и температура начнетъ измѣняться медленно, вліяніе коэффиціента инерціи, очевидно, выйдетъ изъ предѣловъ измѣряемыхъ величинъ.

Jäger и Steinwehr сильно рекомендуют замену ртутного термометра электрическимъ типа *Widerstandthermometer*, но этотъ инструментъ, не давая, какъ они сами соглашаются, большей точности, требуетъ гальванометрической установки, что не упрощаетъ дѣла.

### Калориметрическая бомба.

Калориметрическая бомба въ своемъ первоначальномъ видѣ, какъ она была впервые выработана Бертело, состояла изъ стального цилиндрическаго сосуда, выложеннаго внутри толстымъ слоемъ платины; сосудъ закрывался платиновой же массивной крышкой, края которой входили внутрь цилиндрическаго сосуда и были пришлифованы къ его стѣнкамъ. Верхняя часть крышки была изъ стали и вся крышка плотно прижималась къ нижнему сосуду помощью особой добавочной крышки, навинчивавшейся на верхнюю часть цилиндрическаго сосуда (см. рис. 10).

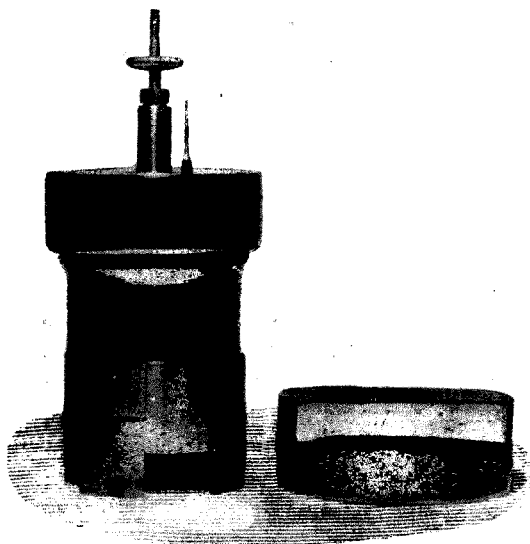


Рис. 10.

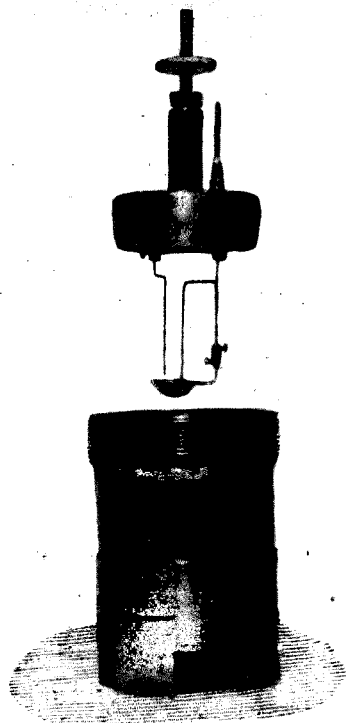


Рис. 11.

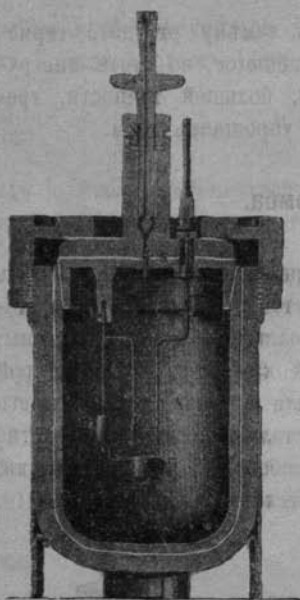


Рис. 12.

Въ крышку сверху былъ вдѣланъ особый винтъ, для наполненія бомбы кислородомъ, а снизу стерженекъ изъ платины, снабженный кольцомъ для удержанія чашечки съ веществомъ.

Снизу въ крышку былъ вдѣланъ второй платиновый стерженекъ, проходившій сквозь крышку, но электрически изолированный отъ нея. Къ этому стерженьку прикрѣплялся второй конецъ желѣзной (или платиновой) проволоки, служившей для зажиганія вещества помощью тока. Первый конецъ той же проволоки привязывался къ первому стержню. Бомба стояла на особой подставкѣ, вмѣстѣ съ которой опускалась въ калориметръ.

Вотъ несложное устройство этого инструмента, общій видъ и разрѣзь котораго дадутъ на прилагаемыхъ рисункахъ.

Въ описанномъ видѣ она была испробована самимъ Бертело, затѣмъ подъ его руководствомъ проф. Лугининимъ, а также

Stomann'омъ, которому она и послужила затѣмъ для его обширныхъ изслѣдованій надъ теплотами горѣнія органическихъ соединений.

Въ описанномъ видѣ она являлась, однако, инструментомъ въ высшей степени дорогимъ, т. к. содержала около 1,5 килогр. платины и потому долго не могла найти себѣ примѣненія въ технику<sup>1)</sup>.

По словамъ проф. Лугинина, Бертело пытался одно время замѣнить толстый слой платины во внутренней обкладкѣ тонкой платиновой выложкой, но отказался отъ этой мысли, т. к. нашелъ, что такая выложка быстро трескается; онъ думалъ также одно время замѣнить внутренней платиновый слой позолотой, но она оказалась нестойкой.

Въ 1891 году Mahler предложилъ замѣнить платиновый слой, какъ внутри цилиндрическаго сосуда, такъ и на крышкѣ эмалью. Такъ какъ эмалевые слои нельзя пришлифовать одинъ къ другому, то систему запора пришлось измѣнить. Mahler достигъ послѣдняго тѣмъ, что верхнюю часть бомбы сдѣлалъ суженной и снабдилъ пазомъ, въ которомъ помѣщалось небольшое свинцовое кольцо. Острый край крышки врѣзается въ это кольцо и запираетъ бомбу.

<sup>1)</sup> Мнѣ извѣстно, впрочемъ, что фирма Любимовъ и Сольвей одно время приобрѣла себѣ такой инструментъ.

Система Mahler'a неудобна въ томъ отноше-  
ніи, что внутренность бомбы плохо доступна вы-  
тиранію.

Langbein (см. рис. 13) вернулся къ типу  
Бертело, но внутреннюю обложку сдѣлалъ изъ тон-  
кой платины. Крышка отъ бомбы прямо безо  
всякихъ дополнительныхъ крышекъ навинчивается  
на верхній край цилиндрическаго сосуда, который  
поэтому не имѣетъ никакого суженія. Запирающее  
свинцовое кольцо помѣщается въ особомъ пазикѣ  
внутри крышки и въ него врѣзается острый руб-  
чикъ, находящійся на верхнемъ краю самой бомбы.

Эту систему запиранія слѣдуетъ безспорно  
предпочесть системѣ Mahler'a, такъ какъ она дѣ-  
лаетъ внутренность бомбы болѣе доступной. Что  
касается замѣны эмали тонкой платиновой вылож-  
кой, то послѣдняя при всѣхъ прочихъ удобствахъ,  
доставляемыхъ этимъ благороднымъ металломъ,  
какъ оказалось, обладаетъ слѣдующимъ недостат-  
комъ: она съ теченіемъ времени вспузыривается;  
пузыри эти при дальнѣйшей работѣ сминаются, трескаются и т. д. Явле-  
ніе это объясняется слѣдующимъ образомъ. Повидимому, тонкій слой пла-  
тины при вдавливаніи его въ тигель бомбы даетъ  
незамѣтныя трещины. При наполненіи бомбы ки-  
слородомъ, послѣдній проникаетъ сквозь эти тре-  
щины подъ слой платины и если затѣмъ послѣ  
опыта быстро выпустить его изъ бомбы (напр.  
прямо развинтить крышку), то кислородъ, проник-  
шій сквозь трещины и находящійся подъ давле-  
ніемъ 25 atm, не успѣвая обратно выйти сквозь  
послѣднія, приподымаетъ слой платины.

На основаніи этого лицамъ, работающимъ съ  
платиновой бомбой Langbein'a, слѣдуетъ строго слѣ-  
дить за тѣмъ, чтобы по окончаніи опыта кислородъ  
выпускался изъ нея возможно медленно, осторож-  
нымъ отвинчиваніемъ винта и *никоимъ образомъ не  
развинчивать бомбы*, не выпустивши всего кислорода.

Четвертымъ и въ настоящее время кажется  
наиболѣе употребительнымъ типомъ бомбы являет-  
ся бомба Krbeker'a (см. рис. 14). Внешнимъ ви-



Рис. 13.

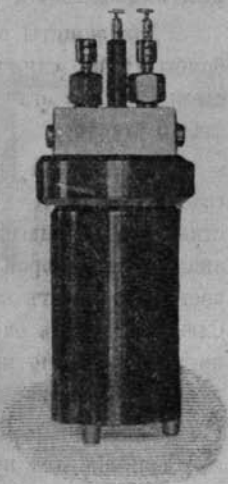


Рис. 14.

домъ она напоминаетъ бомбу Langbein'a, только тигель ея внутри покрытъ эмалью; крышка съ внутренней стороны или ничѣмъ не закрыта (слѣд. подвергается дѣйствию выдѣляющихся въ бомбѣ кислотъ), или закрыта листкомъ платины, плотно къ ней придавленнымъ, который однако весьма быстро покрывается вздутіями, т. к. кислородъ здѣсь, благодаря входнымъ отверстиямъ, легко проникаетъ подъ платину.

Бомба Kögler'a имѣетъ еще одну особенность: у ней сверху два винта. Назначеніе ихъ—возможность послѣ опыта выдѣлить изъ бомбы всѣ продукты горѣнія и анализировать ихъ, что достигается выпусканіемъ черезъ одинъ вентиль сухого воздуха и удаленіемъ черезъ другой продуктовъ горѣнія. На основаніи этого входное отверстие одного изъ вентиляхъ продолжается платиновой трубкой, доходящей почти до дна бомбы и служащей одновременно поддержкой для чашечки.

Хотя этимъ приспособленіемъ приходится рѣдко пользоваться, однако, его все же можно признать не лишнимъ и во всякомъ случаѣ не вреднымъ.

Общій недостатокъ эмалированныхъ бомбъ—это нѣкоторая хрупкость эмали, легкость порчи ея, которая можетъ происходить отъ двухъ причинъ. Первая изъ нихъ это отскакиванія въ стороны шариковъ накаленной окиси желѣза, образующейся при сгораніи той желѣзной проволоки, которая служитъ для зажиганія вещества; попадая на эмаль, они ее проплавливаютъ. Другой причиной служатъ непонятныя и непредвидѣныя выбрасыванія горящаго въ чашечкѣ вещества вонъ изъ послѣдней.

Для защиты отъ этихъ поврежденій предлагается наливать на дно бомбы 10 куб. сан. воды, причитая ее конечно къ водяному значенію системы, однако эта мѣра не предохраняетъ отъ поврежденій боковыя стѣнки эмали.

Мною была рекомендована многимъ и оказалась очень успѣшной слѣдующая система защиты: дно и боковыя стѣнки закладываются листами тонкой слюды, которая обладает ничтожнымъ вѣсомъ и тепловымъ значеніемъ которой можно пренебречь (въ крайности счесть ея теплоемкость, что будетъ очень близко къ истинѣ, равной теплоемкости стекла). Слюду такую въ очень большихъ листахъ (съ черными прожилками, что не важно) можно приобрести у Сименса и Гальске, гдѣ она идетъ на изготовленіе электрическихъ конденсаторовъ.

Если эмаль бомбы испорчена, то ее необходимо отослать обратно въ Германію для покрытія новымъ слоемъ эмали, что занимаетъ, конечно, не мало времени. Небольшія поврежденія можно исправлять самому, заливая ихъ жидкимъ (растворимымъ) стекломъ.



Въ послѣдніе годы проф. Соколовымъ въ Петербургѣ была построена бомба позолоченная внутри. Общій видъ такой бомбы данъ на рис. 15. Какъ ни удобна позолота въ смыслѣ ремонта, однако мнѣ говорили лица, работавшія съ бомбой Соколова, что этотъ ремонтъ приходится повторять довольно часто. Слѣдуетъ указать, что проф. Соколовымъ была придана его бомбѣ не совсемъ удачная шаровидная форма съ узкимъ входнымъ отверстіемъ. Благодаря послѣднему внутренность бомбы трудно доступна просушкѣ; потому же она не можетъ быть передъ золоченіемъ полирована; а извѣстно, что позолота гораздо прочіе ложится на гладкія полированные поверхности.

Познакомившись съ общимъ устройствомъ инструмента, перейдемъ теперь къ описанію работъ съ нимъ; послѣднее мы начнемъ съ описанія тѣхъ подготовительныхъ манипуляцій, которыя должны быть произведены надъ сожигаемымъ веществомъ.



Рис. 15.

### Подготовка вещества.

Мы начнемъ съ твердаго тѣла. Твердыя тѣла сожигаются обыкновенно въ брикеткахъ, которыя получаютъ спрессовывая порошокъ даннаго вещества въ особомъ прессикѣ, представленномъ на рис. 16. Когда вещество спрессованно, то для выдавливанія брикетки изъ прессика гнѣздо переставляютъ на одинъ пазикъ вверхъ и подвигиваютъ немного винтъ; тогда нижняя крышечка его выпадаетъ сама собой, пестикъ же съ брикеткой опускается и послѣдняя снимается съ него осторожно ножемъ.

Послѣ этого брикетку помѣщаютъ на часовое стекло и взвѣшиваютъ. Обыкновенно берутъ отъ 0,7 до 1 грам. вещества.

Не всѣ вещества одинаково хорошо брикетируются.

Тѣ вещества, которыя плохо брикетируются, можно брать прямо

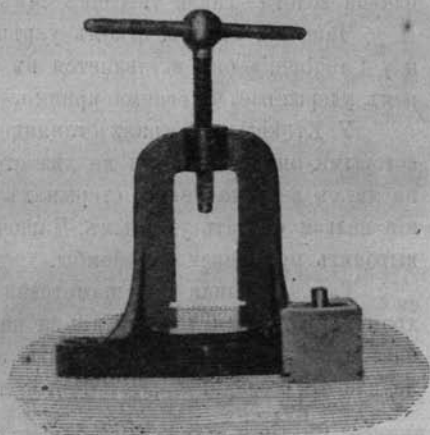


Рис. 16.

въ кускахъ, или подбавлять къ нимъ веществъ съ хорошо известной теплотой горѣнія (напр. камфоры) и получать хорошия брикетки. Въ последнемъ случаѣ необходимо заранее отвѣсить точно порошокъ вещества, а также и связующее вещество, все это безъ потери всыпать въ чистое гнѣздо прессика и, получивъ брикетку, провѣрить взвѣшиваніемъ отсутствіе потери.

Не слѣдуетъ сжигать порошокатыя вещества, какъ таковыя; при горѣніи они даютъ взрывъ, разбрасывающій содержимое чашки внутри бомбы.

Отвѣшенная брикетка сбрасывается со стеклышка въ чашечку (можно взвѣшивать прямо въ чашечкѣ), въ которой и будетъ сжигаться.

Чашечка, служащая при сжиганіи, изготовляется изъ разнаго матерьяла. Въ бомбахъ Бертело, Mahler'a и Langbein'a она сдѣлана изъ платины, въ бомбѣ Krbker'a изъ тугоплавкой глины.

Слѣдуетъ имѣть въ виду, что въ тѣхъ случаяхъ, когда необходимо зажигать вещество горячей желѣзной проволокой, лучше не употреблять платиновой чашечки. Раскаленная окись желѣза вплавляется почти всегда въ платину, а иногда даже и проплавляетъ чашечку насквозь.

Глиняная чашечка Krbker'a непрочна; подъ влияніемъ жара, развиваемаго горящимъ тѣломъ, она весьма быстро разваливается и ее приходится связывать платиновой проволокой.

Какъ показалъ одинъ изъ моихъ практикантовъ, очень прочной является чашечка, которую легко самому изготовить, отрѣзавъ нижнюю часть отъ небольшого шамотоваго тигля употребляемаго ювелирами для плавки золота. Такой тигелекъ замѣчательно долго держится.

Чашечка съ веществомъ укрѣпляется въ бомбѣ разнo. У Бертело и у Langbein'a она вставляется въ особое платиновое колечко, на которое удерживается своими краями.

У Krbker'a въ краяхъ глиняной чашечки имѣются особыя дырочки, которыми она надѣвается на два стерженька или уступчика, имѣющіеся на двухъ вертикальныхъ стержняхъ бомбы. Последний способъ укрѣпленія нельзя назвать удобнымъ. Чашечка качается и содержимое ея легко выронить при переноскѣ бомбы.

Т. к. глиняная или шамотовая чашечка не имѣетъ краевъ, то, сохраняя методъ подвѣшиванія ея на стерженькахъ, полезно припаять къ платиновой трубкѣ немножко ниже этихъ стерженьковъ платиновое кольцо или треугольникъ, на который могло бы опираться дно чашечки<sup>1)</sup>.

1) Принайку можно сдѣлать самому; для этого слѣдуетъ замотать свободный конецъ этого треугольника вокругъ платиновой трубки, утаивъ все на надлежащей высотѣ, положить гдѣ-нибудь на этой обмоткѣ кусочекъ чистаго (непрежнo) золота и на-

Зажиганіе брикетки производится разное: для этой цѣли рекомендуютъ чаще всего желѣзную проволоку, которую свертываютъ въ видѣ спиральки и вѣшаютъ надъ брикеткой, привязывая концы ея къ вертикальнымъ платиновымъ стерженькамъ. Последнее лучше дѣлать не непосредственно а придѣлать къ стерженькамъ два платиновыхъ крючечка, къ которымъ и привязывать концы спиральки.

Въ случаѣ сожиганія углей спиралька должна соприкасаться съ брикеткой, такъ какъ иначе не произойдетъ зажиганія; въ другихъ случаяхъ, особенно въ случаяхъ легкоплавкихъ тѣлъ (парафинъ, стеаринъ и пр.) этого, наоборотъ, не слѣдуетъ, дѣлать т. е. вещества эти будутъ плавиться отъ тепла спиральки и сама она, охлаждаясь, можетъ не загорѣться.

Вѣсъ спиральки долженъ быть извѣстенъ. Его получаютъ слѣдующимъ образомъ. Берутъ пучекъ тонкой желѣзной проволоки и обстригаютъ ровно его концы, такъ чтобы получить рядъ проволочекъ почти одинаковой длины; этотъ пучекъ взвѣшиваютъ и затѣмъ дѣлятъ полученный вѣсъ на число проволочекъ пучка; полученное число принимаютъ какъ постоянное въ ряду опытовъ. Проволочка, сгорая, превращается въ  $Fe_3O_4$  и развиваетъ при этомъ 1600 грм. кал. на 1 грм. желѣза.

Въ силу указанныхъ выше непріятныхъ свойствъ желѣзной окиси, многіе стараются избѣгать зажиганія желѣзной проволокой. Дѣйствительно, многія органическія вещества могутъ быть зажжены слѣдующимъ приспособленіемъ.

Между стерженьками надъ брикеткой протягивается довольно тонкая платиновая проволока, къ которой въ серединѣ привязанъ кусочекъ пироксилиноваго шнура, предварительно взвѣшенный; онъ упирается другимъ концомъ въ брикетку. При прохожденіи тока платиновая проволока накаливается, пироксилиновый шнуръ загорается и зажигаетъ вещество. Тепло горѣнія пироксилина = 4040 кал. на граммъ.

Этотъ методъ закиганія можетъ быть употребляемъ только для легко горючихъ брикетокъ. Минеральные угли не могутъ быть зажжены этимъ способомъ.

Нѣкоторые рекомендуютъ для нихъ замѣну пироксилиноваго шнура обыкновеннымъ фитилемъ или ниткой (тепло горѣнія клѣтчатки = 4155 кл. на 1 гр.), при этомъ однако лучше коонецъ этой послѣдней впрессовывать въ брикетку.

Мы говорили, впрочемъ, что при закиганіи ниткой часто повторяются случаи, когда брикетка не закигается. Очень часто наблюдаются

правиль на это мѣсто Stichtflamme горѣлки. Никакой протравы при этомъ не требуется; важно, чтобы золото не содержало мѣди.

также случаи, когда платиновая проволока переплавляется жаром горящаго угля.

Что касается силы тока, которая потребна для накаливанія той или другой спирали, то конечно слѣдуетъ предварительными опытами установить ея минимумъ, чтобы не вводить лишняго тепла. Въ случаѣ желѣзной проволоки продолжительность замыканія не имѣетъ значенія, т. к. спиралька очень быстро перегораетъ и токъ размыкается самъ собой. При зажиганіяхъ съ платиновой спиралью полезно также предварительнымъ опытомъ установить необходимый минимумъ замыканія и держаться его во всѣхъ опытахъ.

Полезно также предварительными пробами убѣдиться, что изоляторъ бомбы держитъ, что узнается по отсутствію искры при замыканіи тока съ пустой бомбой безъ проволоочки. Последнюю пробу полезно повторять изрѣдка во время работы и вообще относиться къ изолированной колонкѣ со вниманіемъ. Порча изолятора очень трудно исправляется и потому рекомендуется защищать послѣдній отъ непосредственнаго дѣйствія пламени горящаго тѣла. Для послѣдней цѣли въ бомбѣ Бертело, на стерженекъ, непосредственно идущій отъ изолятора вблизи послѣдняго надѣвается особый предохранительный колпачекъ.

Въ бомбѣ Kröker'a полезно заклеивать изоляцію центральной палочки кусочкомъ слюды. Заклейку можно производить помощью жидкаго стекла.

При опредѣленіяхъ теплотъ горѣнія жидкихъ тѣлъ необходимо пользоваться платиновой чашкой и производить зажиганіе помощью пироксилиновой нити. Къ трубочкѣ бомбы Kröker'a необходимо, очевидно, придѣлать платиновое кольцо для поддержанія платиновой чашки.

Вещества трудно летучія (нефть, смазочныя масла) можно отвѣшивать прямо въ чашечкѣ, не покрывая послѣдней. Для летучихъ веществъ этого уже нельзя дѣлать и приходится прибѣгать къ тѣмъ болѣе сложнымъ приспособленіямъ, чѣмъ болѣе летуче сожигаемое вещество.

Бертело предложилъ закрывать чашечки коллодіонными колпачками, которые заранѣе изготовляютъ, обливая возможно крѣпкимъ растворомъ коллодія внутренность небольшой стеклянной воронки. Такіе чехлики заранѣе приклеиваются къ взвѣшенной платиновой чашкѣ помощью раствора коллодія и высушиваются сутки въ эксикаторѣ съ серной кислотой. Общій видъ заготовленной чашки даденъ на рис. 17. По высушкѣ чашечка взвѣшивается вмѣстѣ съ небольшой ленточкой того же коллодія, чѣмъ опредѣляется вѣсъ пленки вмѣстѣ съ ленточкой.

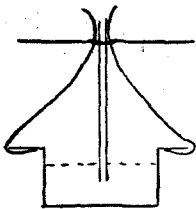


Рис. 17.

Послѣ этого чашечка помощью небольшой воронки наполняется через верхнее отверстіе коллодіоннаго чехлика нислѣдуемой жидкостью, въ нее опускается черезъ тоже отверстіе коллодіонная ленточка, верхній конецъ которой туго завязывается вмѣстѣ съ отверстіемъ чехлика, взвѣшенной (вмѣстѣ съ чашкой) платиновой проволокой и затѣмъ все это еще разъ взвѣшивается для опредѣленія вѣса взятой жидкости. Жидкость при этихъ условіяхъ испаряется очень мало. Зажиганіе совершается накаливаніемъ завязывающей чехликъ платиновой проволоки, при чемъ чехликъ сгораетъ, зажигаетъ ленточку (предложенную впервые П. В. Зубовымъ) и жидкость всегда загорается.

Такъ можно жечь жидкости, кипящія 100° и выше.

Для болѣе низкокипящихъ жидкостей, а также и такихъ, пары которыхъ дѣйствуютъ на коллодіонную пленку (гл. обр. кетоны), этотъ приемъ является уже непригоднымъ. Для нихъ тѣмъ же П. В. Зубовымъ была предложена особая платиновая чашечка съ боковымъ горлышкомъ для наполненія, закрываемымъ пришлифованной платиновой пробочкой. Чашечка заранѣе заклеивается сверху кускомъ особо приготовленной толстой коллодіонной пленки (см. рис. 18).



Рис. 18.

Вещества, кипящія ниже 50°, невозможно сжигать и въ этихъ чашечкахъ. Кромѣ того, что ихъ трудно взвѣсить, они испаряются во внутренность бомбы во время сборки ея и наполненія кислородомъ и пары ихъ, какъ показалъ П. В. Зубовъ, не сгораютъ сполна.

П. В. Зубовъ въ свое время дѣлалъ много попытокъ запаивать подобныя вещества въ стеклянные шарики и взрывать ихъ въ бомбѣ, разными способами. Бертело также интересовался возможностью сожиганія въ бомбѣ легко летучихъ веществъ и также остановился на запираніи ихъ въ стеклянные шарики, которые онъ предлагаетъ обвивать пироксилиновой ниткой и взрывать горѣніемъ этой послѣдней.

При этихъ условіяхъ наблюдается, однако, очень часто неполное сгораніе вещества, такъ какъ осколки стекла получаютъ черными.

Я много разъ собирался использовать для этой же цѣли желатиновые капсулы, которыя продаются въ аптекахъ для цѣлей приема невкусныхъ лекарствъ. Однако мнѣ до сихъ поръ не удалось привести эту идею въ исполненіе. Буду очень радъ, если ею воспользуются другіе.

Что касается газообразныхъ тѣлъ, то, хотя Бертело описалъ и даже самъ испыталъ приемъ сожиганія газовъ въ бомбѣ, но вопросъ этотъ въ сущности еще спорный. 1) Очень трудно опредѣлить количество газа, вводимого въ бомбу для сожиганія, 2) очень возможно, что части газа въ

бомбѣ, лежащія близъ холодныхъ стѣнокъ ея, сгораютъ несполна. Интересующихся отсылаемъ къ книгѣ проф. Лугинина „Описаніе различныхъ методовъ опредѣленія теплоты горѣнія органическихъ веществъ“. Москва. 1894 г., гдѣ этотъ методъ изложенъ подробно.

### Сборка бомбы.

Перехожу теперь къ описанію сборки бомбы. Помѣстивъ чашечку съ веществомъ на надлежащемъ мѣстѣ и укрѣпивъ или желѣзную спиральку, или проволочку для заживанія, крышку сначала отъ руки навинчиваютъ на тигель бомбы, при этомъ полезно въ бомбѣ Kroker'a во избежаніе выпаденія вещества изъ чашечки, поворачивать не крышку, а тигель, удерживая крышку неподвижной. Передъ завинчиваніемъ крышки необходимо смазать слегка вазелиномъ<sup>1)</sup> острый край тигля, врѣзывающійся въ свинцовое кольцо, иначе бомба будетъ выпускать кислородъ.

Окончательное завинчиваніе крышки бомбы производятъ помощью ключа, помѣстивъ бомбу въ особое гнѣздо.

Не слѣдуетъ очень крѣпко завинчивать бомбу, т. к. тогда будетъ трудно развинчивать ее послѣ опыта.

Завинтивъ бомбу, ее соединяютъ съ резервуаромъ, содержащимъ кислородъ и наполняютъ послѣднимъ до 20 или 25 атм. давленія.

Наполненіе, особенно при сожиганіи жидкостей, не слѣдуетъ вести слишкомъ быстро.

Кислородъ, само собой разумѣется, нужно брать возможно чистый, не содержащій водорода. Отъ фирмы, отпускающей кислородъ, нужно потребовать гарантіи отсутствія послѣдняго; въ крайнемъ случаѣ сдѣлать самому повѣрку сожиганіемъ на пещкѣ для органическаго анализа.

Небольшое содержаніе азота и углекислоты не вредно.

Наилучшій кислородъ изготовляетъ изъ  $\text{BaO}_2$  нѣмецкая Sauerstoffabrik, Berlin, Tegelerstrasse, 15.

Нѣкоторые предлагали при невозможности достать чистый кислородъ, вводить поправку на тепло горѣніе содержащагося въ кислородѣ водорода. Это предложеніе едвали можно одобрить т. к. въ силу указанныхъ выше обстоятельствъ газы въ бомбѣ горятъ трудно, сгораютъ часто несполна (особенно, когда ихъ мало) и эта поправка едвали м. б. опредѣлена точно.

Въ подобныхъ случаяхъ, можетъ быть, удобно было бы помѣстить гдѣ-нибудь на пути кислорода къ бомбѣ небольшую трубочку съ плати-

<sup>1)</sup> Лучше всегда для этой цѣли пользоваться сплавомъ равныхъ частей вазелина и воска.

новой чернью или платинированнымъ асбестомъ. Во всякомъ случаѣ, надо убѣдиться предварительными опытами, что такое приспособленіе, котораго я лично не испытывалъ, удаляетъ сполна весь водородъ.

Наполненная кислородомъ бомба помѣщается въ калориметръ, куда вставляется затѣмъ мѣшалка, наливается вода, укрѣпляются провода для зажиганія и, наконецъ, устанавливается термометръ.

Затѣмъ производится опытъ описаннымъ выше способомъ.

Очень часто бываетъ, что при наливаніи воды въ калориметръ начинается замѣчаться выдѣленіе изъ бомбы пузырьковъ газа—она плохо завинчена, или не держитъ.

Если эти пузырьки выдѣляются не очень быстро, то опытъ можно продолжать, если же они текутъ струею, то бомбу слѣдуетъ вынуть, вытереть, подвинтить и воду налить новую.

По окончаніи опыта бомбу вынимаютъ и, не развинчивая, осторожно выпускаютъ изъ нея газы, что дѣлается помощью отвинчиванія одного изъ винтовъ. Послѣ этого бомбу вставляютъ въ гнѣздо и отвинчиваютъ крышку помощью того же ключа, который служитъ для ея завинчиванія.

Очень часто бываетъ, что эта крышка такъ крѣпко засѣдаетъ на тиглѣ (въ силу большого давленія, развивающагося въ бомбѣ при горѣніи), что ее не удастся отвинтить ключемъ. Тогда необходимо поступить слѣдующимъ образомъ: взять небольшой молотокъ и ударить имъ раза два объ край ключа въ сторону развинчиванія; послѣ этого бомба развинтится легко.

По вскрытіи внутренность бомбы ополаскивается изъ шприца водой, которую собираютъ въ особую колбу для опредѣленія въ ней кислотъ.

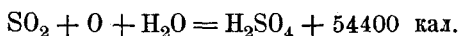
При сжиганіяхъ веществъ не содержащихъ N и S, въ этой водѣ находится только  $\text{HNO}_3$ , образующаяся какъ изъ того воздуха, который былъ въ бомбѣ до наполненія ея кислородомъ, такъ, и изъ тѣхъ слѣдовъ N, которые были подмѣшаны къ кислороду. Количество этой послѣдней разнo для различныхъ типовъ бомбы; такъ для платиновой бомбы Бергело оно соотвѣтствуетъ приблизительно 11 кб. с. децинормального раствора KOH; для бомбы Kjöker'a—4 кб. с. того же раствора.

При горѣніи тѣлъ, содержащихъ азотъ, часть послѣдняго превращается также въ  $\text{HNO}_3$ .

Сѣра превращается почти сполна въ  $\text{SO}_3$ .

На тепло превращеніе азота въ  $\text{HNO}_3$  должна быть сдѣлана поправка, которая равна 1,43 кал. на 1 кб. сант. децинорм. раствора KOH. Количество этой кислоты можетъ быть принято постояннымъ и опредѣлено разъ навсегда для даннаго типа бомбы и для даннаго кислорода.

Какъ быть съ N и S углей? Для этого Langbein предлагаетъ слѣдующій методъ. Онъ титруетъ всю собранную изъ бомбы жидкость на  $\frac{1}{10}$  КОН а  $\frac{1}{10}$  баритовой воды до нейтрализаціи съ фенольмъ фталениномъ, образуются  $BaSO_4$  въ осадкѣ и  $Ba(NO_3)_2$  въ растворѣ. Къ этому раствору онъ прибавляетъ затѣмъ 20 куб. с.  $\frac{1}{10}$  норм. соды и даютъ смѣси немного постоять.  $Ba(NO_3)_2$  превращается въ  $BaCO_3$ ; затѣмъ фильтруетъ жидкость и титруютъ избытокъ соды; этимъ опредѣляется въ децинормаляхъ количество  $HNO_3$  въ  $Ba(NO_3)_2$ . Вычитая его изъ перваго титра (баритовой водой) получаютъ количество  $H_2SO_4$ , въ децинормаляхъ.



отсюда переходъ 1 децинормали  $H_2SO_4$  въ  $SO_2 + O + H_2O$  соответствуетъ вычиту 5,44 са 1 на куб. сан.

Итакъ, если пошло р. куб. с. децинормал. раствора на нейтрализацію  $HNO_3$  и q куб. с. на  $H_2SO_4$ . то общая поправка будетъ

$$1,43 \text{ р.} + 5,44 \text{ q.} \text{ малыхъ калорий.}$$

Въ заключеніе привожу примѣръ опредѣленія тепла горѣнія съ бомбой Kroker'a.

начальный періодъ	главный періодъ	конечный періодъ
17.230	17.540	20.178
230	940	172
228	740	166
226	010	160
226	110	154
226	160	148
224	178	142
224	182	136
222	$t_n$ <u>20.181</u>	122
222		<u>120</u>
$t_0$ <u>17.220</u>		

### Опредѣленіе тепловаго значенія бомбы.

Передъ началомъ калориметрическихъ работъ съ бомбой необходимо точно установить тепловой эквивалентъ ея или тепловое значеніе (Wasserwert). Извѣстный мастеръ Golaz, изготовлявшій платиновыя бомбы перваго образца, прилагалъ обыкновенно къ нимъ точныя вѣса платины и стали, входившихъ въ составъ бомбы, а также небольшой шарикъ, выточенный изъ той самой стали, изъ которой была изготов-



лена и сама бомба. Съ помощью этого послѣдняго можно было опредѣлить теплоемкость даннаго сорта стали и, зная теплоемкость платины, точно вычислить тепловое значеніе данной бомбы.

Тепловое значеніе бомбъ другихъ типовъ приходится опредѣлить иначе.

Обычнымъ приемомъ, служащимъ для этой цѣли, является сожиганіе въ бомбѣ какого-нибудь вещества, тепло горѣнія котораго хорошо опредѣлено (имѣются согласныя цифры, принадлежащія различнымъ наблюдателямъ) и которое въ тоже время можно или получить въ чистомъ видѣ, или легко очистить.

Разные авторы останавливаются при этомъ на различныхъ веществахъ. Langbein рекомендуетъ: гипсуровую кислоту, камфору, тростниковый сахаръ и бензойную кислоту.

Нѣкоторые рекомендуютъ нафталинъ. Это вещество, правда, очень легко имѣть въ чистомъ видѣ, но, къ сожалѣнію, оно очень стойко по отношенію къ высокой температурѣ и часто бываетъ что часть его испаряется во время сторанія и осѣдаетъ на крышкѣ бомбы.

Я думаю, что вообще при выборѣ вещества для этой цѣли слѣдуетъ избѣгать соединений ряда бензола.

Камфора горитъ хорошо и даетъ согласныя цифры.

Что касается тростниковаго сахара, то это было бы очень подходящее вещество, если бы можно было ручаться вполне за его чистоту.

Съ своей стороны я могъ бы рекомендовать маннитъ, янтарную кислоту и ментолъ; послѣднее вещество можно достать въ любой аптекѣ, оно легко очищается перегонкой и чистота его можетъ быть легко проверена по температурѣ плавленія = 42°.

Данныя для теплотъ горѣнія всѣхъ этихъ веществъ слѣдующія:

ВЕЩЕСТВО	Тепло гор. на 1 грам.	Авторъ	Среднее	% откл. крайн.
Гипсуровая кислота	5659.3	Berth. et A. St. K. La.	5663.7	0.15%
	5668.2			
Камфора недѣлят.	9290.9	Luguinin "	9296.8	0.12%
	9302.8			
Тростников. сахаръ	3866	St. B. u. V. Ru.	3943	3.3%
	3961.7			
	4001			

ВЕЩЕСТВО	Тепло гор. на 1 грам.	Авторъ	Среднее	% откл. крайн.
Бензойная кислота	6315	St. Ro. H.	6326.1	0,5%
	6322.1	B. u. L.		
	6322.3	St. K. La.		
	6345.0	B. u. R.		
Маннитъ	3996.4	St. K. La. B. ot. V.	3998.7	0.12%
	4001.0			
Ментоль	9674.1	Lug.	9674.1	0.26%
			3021.0	
Янтарная кислота	3017.7	L.		
	3019	St.		
	3026.3	St. K. La.		

Кромѣ описаннаго метода былъ предложенъ еще электрическій методъ, состоящій въ томъ, что бомба обматывается снаружы изолированной проволокой изъ константана и погружается въ собранный калориметръ. Черезъ проволоку пускается на определенное число секундъ токъ, измѣряемый Ватметромъ и затѣмъ измѣряется подъемъ температуры въ калориметръ. Обозначенная черезъ S тепловое значеніе калориметра + мѣшалка + термометръ, черезъ P вѣсъ взятой воды, черезъ X тепловое значеніе бомбы, черезъ  $T_h$  исправленный на радіацію подъемъ и, наконецъ, черезъ  $W_s$  число ватсекундъ имѣемъ

$$(S + P + X) \cdot T_h = W_s \cdot 0,239$$

откуда легко опредѣлить X.

Методъ этотъ требуетъ, однако, хорошаго и вывѣшеннаго Ватметра и потому едва ли доступенъ техническимъ лабораторіямъ.

Нѣмецкое Reichanstalt (thechnische Abtheilung) беретъ, впрочемъ, на себя опредѣленія Wasserwerth'a присылаемыхъ бомбъ какъ разъ этимъ способомъ и выдаетъ сертификатъ. Къ сожалѣнію, оно исполняетъ подобные заказы очень медленно.

Слѣдуетъ обратить вниманіе работающихъ въ области техники, что къ опредѣленіямъ теплового значенія бомбы слѣдуетъ отнестись съ особеннымъ вниманіемъ, т. к. величина эта будетъ умножаться затѣмъ на 4 и потому небольшая ошибка, сдѣланная въ ней, будетъ учетверяться. На основаніи этого слѣдуютъ произвести эти опредѣленія лучше одинъ

разъ<sup>1)</sup>, но съ соблюденіемъ всѣхъ предосторожностей: 1) съ совершенно несодержащимъ Н кислородомъ (испытаннымъ сожиганіемъ на рѣшеткѣ для органическаго анализа), 2) съ дистиллированной водой, 3) съ нѣсколькими и возможно чистыми органическими препаратами, 4) при этомъ должны быть введены всѣ поправки какъ на зажигающую проволоку, такъ и на образующуюся  $\text{HNO}_3$ .

Цифры отдѣльныхъ опредѣленій не должны расходиться болѣе 5—8 калорій. И то это составить уже 20—30 калор. на углѣ.

Было бы вообще желательно особымъ конгрессомъ установить на будущее время возможно детально обязательныя для всѣхъ техническихъ лабораторій условія для установки этого Wasserwerth'a, тщательно изучить и рекомендовать одно какое-нибудь вещество для подобныхъ опредѣленій, а можетъ быть даже принять для техническихъ цѣлей лишь одинъ типъ бомбы, тепловое значеніе которыхъ опредѣлять въ одной какой-либо центральной лабораторіи. Какъ показываетъ опытъ, поручать это дѣло не всегда достаточно оборудованнымъ техническимъ лабораторіямъ невозможно. При этомъ нѣтъ надобности посылать въ подобное учрежденіе всю калориметрическую установку, достаточно установить точно тепловое значеніе одной бомбы; тепловое значеніе самаго калориметра (вообще небольшое) можетъ быть опредѣлено на мѣстѣ взвѣшиваніемъ и умноженіемъ на хорошо извѣстную теплоемкость латуни (серебра и друг. матеріалами). Тепловое значеніе термометра опредѣлить также не трудно методомъ указаннымъ на стр. 12.

---

<sup>1)</sup> Нѣкоторые предлагаютъ повторять ихъ съ каждой новой бомбой кислорода.

### Вычисления поправки на радиацию по различнымъ формуламъ.

$\Delta t$ по Пфаундлеру	$\Delta t$ по Щукареву	Разность	$\Delta t$ по Пфаундлеру	$\Delta t$ по Щукареву	Разность
0.0227	0.0234	— 0.0007	0.0355	0.0351	+ 0.0004
0.0342	0.0347	+ 0.0005	0.0264	0.0264	0.0000
0.0356	0.0351	+ 0.0004	0.0257	0.0261	— 0.0004
0.0330	0.0325	+ 0.0005	0.0431	0.0429	+ 0.0002
0.0436	0.0435	+ 0.0001	0.0262	0.0268	— 0.0006
0.0482	0.0480	+ 0.0002	0.0348	0.0351	— 0.0003
0.0453	0.0447	+ 0.0006	0.0307	0.0311	— 0.0004
0.0444	0.0442	+ 0.0002	0.0418	0.0409	+ 0.0009
0.0343	0.0345	— 0.0002	0.0358	0.0355	+ 0.0003
0.0459	0.0458	+ 0.0001	0.0369	0.0368	+ 0.0001
0.0377	0.0381	— 0.0004	0.0263	0.0260	+ 0.0003
0.0183	0.0186	— 0.0003	0.0433	0.0436	— 0.0003
0.0422	0.0421	+ 0.0001	0.0325	0.0327	— 0.0002
0.0398	0.0411	— 0.0013	0.0281	0.0286	— 0.0005
0.0255	0.0255	0.0000	0.0476	0.0468	— 0.0002
0.0365	0.0348*	+ 0.0017	0.0472	0.0455	+ 0.0017
0.0376	0.0377	— 0.0001	0.0316	0.0309	+ 0.0007
0.0384	0.0377	+ 0.0007	0.0349	0.0338	+ 0.0011
0.0730	0.0720	+ 0.0010	0.0330	0.0311	+ 0.0019
0.0424	0.0433	— 0.0009	0.0562	0.0545	+ 0.0017
0.0404	0.0394	+ 0.0010	0.0313	0.0297	+ 0.0016
0.0318	0.0330	— 0.0012	0.0511	0.0495	+ 0.0016
0.0232	0.0237*	— 0.0005	0.0686	0.0660	+ 0.0026
0.0331	0.0325	+ 0.0006	0.0190	0.0186	+ 0.0004

Δt по Пфаундлеру	Δt по Шукареву	Разность	Δt по Пфаундлеру	Δt по Шукареву	Разность
0.0322	0.0318	+ 0.0008	0.0345	0.0350	- 0.0005
0.0420	0.0400	+ 0.0020	0.0258	0.0260	- 0.0002
0.0251	0.0256	- 0.0005	0.0145	0.0152	- 0.0006
0.0295	0.0286	+ 0.0009	0.0141	0.0155	- 0.0014
0.0125	0.0132	- 0.0007	0.0209	0.0215	- 0.0006
0.0333	0.0312	+ 0.0021	0.0057	0.0059	- 0.0002
0.0310	0.0315	- 0.0005	0.0188	0.0195	- 0.0007
0.0139	0.0143	- 0.0004	0.0128	0.0137	- 0.0009
0.0372	0.0359	+ 0.0013	0.0217	0.0224	- 0.0007
0.0358	0.0343	+ 0.0015	0.0035	0.0041	- 0.0006
0.0257	0.0243	+ 0.0004	0.0207	0.0210	- 0.0003
0.0195	0.0219	- 0.0024	0.0213	0.0214	- 0.0001
0.0433	0.0420	+ 0.0013	0.0240	0.0249	- 0.0009
0.0254	0.0242	+ 0.0012	0.0139	0.0143	- 0.0004
0.0293	0.0291	+ 0.0002	0.0297	0.0300	- 0.0003
0.0221	0.0205	+ 0.0016	0.0204	0.0216	- 0.0012
0.0262	0.0254	+ 0.0008	0.0313	0.0310	- 0.0003
0.0165	0.0154	+ 0.0011	0.0104	0.0108	- 0.0004
0.0272	0.0261	+ 0.0011	0.0097	0.0102	- 0.0005
0.0300	0.0287	+ 0.0013	0.0139	0.0141	- 0.0002
0.0177	0.0181	- 0.0004	0.0109	0.0105	+ 0.0004
0.0291	0.0293	- 0.0002	0.0130	0.0150	- 0.0020
0.0162	0.0172	- 0.0010	0.0297	0.0279	+ 0.0018
0.0215	0.0226	- 0.0011	0.0030	0.0039	- 0.0009
0.0294	0.0300	- 0.0006	0.0167	0.0173	- 0.0006
0.0363	0.0341	+ 0.0022	Твердые тела		
0.0297	0.0296	+ 0.0001	0.0093	0.0095	- 0.0002

Δt по Пфаундлеру	Δt по Щукареву	Разность	Δt по Пфаундлеру	Δt по Щукареву	Разность
0.0117	0.0125	— 0.0008	0.0162	0.0175	— 0.0013
0.0064	0.0075	— 0.0014	0.0140	0.0136	+ 0.0004
0.0086	0.0101	— 0.0015	0.0005	0.0000	+ 0.0005
0.0070	0.0081	— 0.0011		Сумма	0.0054
0.0047	0.0064	— 0.0017			
0.0102	0.0107	— 0.0005	Среднее отклонение		0.00005 <sup>0</sup>

**Опыты проф. Рубина.**

0.0176	0.0176	0.0000	0.0400	0.0402	— 0.0002
0.0208	0.0193	+ 0.0015	0.0241	0.0231	+ 0.0010
0.0254	0.0248	+ 0.0006	0.0460	0.0447	+ 0.0013
0.0272	0.0259	+ 0.0013	0.0218	0.0215	+ 0.0003
0.0369	0.0387	— 0.0019	0.0321	0.0318	+ 0.0003
0.0231	0.0242	— 0.0011	0.0323	0.0321	+ 0.0002
0.0448	0.0440	+ 0.0008	0.0302	0.0305	— 0.0003
0.0451	0.0454	— 0.0004	0.0400	0.0390	+ 0.0010
0.0348	0.0348	0.0000	0.0341	0.0342	— 0.0001
0.0412	0.0389	+ 0.0023	0.0454	0.0457	— 0.0003
0.0211	0.0203	+ 0.0008	0.0270	0.0273	— 0.0003
0.0317	0.0318	— 0.0001	0.0440	0.0444	— 0.0004
0.0230	0.0234	— 0.0004	0.0429	0.0444	— 0.0015
0.0325	0.0330	— 0.0005	0.0427	0.0427	0.0000
0.0209	0.0209	0.0000	0.0374	0.0370	+ 0.0004
0.0208	0.0217	+ 0.0001	0.0211	0.0217	— 0.0006
0.0407	0.0408	— 0.0001	0.0440	0.0447	— 0.0007
0.0470	0.0464	+ 0.0006	0.0349	0.0340	+ 0.0009

$\Delta t$ по Пфаундлеру	$\Delta t$ по Щукареву	Разность	$\Delta t$ по Пфаундлеру	$\Delta t$ по Щукареву	Разность
0.0323	0,0314	+ 0.0009	0.0201	0.0204	— 0.0003
0.0410	0.0407	+ 0.0003	0.0339	0.0324	+ 0.0015
0.0288	0.0288	0.0000	0.0334	0.0330	+ 0.0004
0.0275	0.0276	— 0.0001	0.0555	0.0544	+ 0.0011
0.0319	0.0322	— 0.0003		Сумма	0.0061
0.0365	0.0385	— 0.0020			
0.0265	0.0264	+ 0.0001	Среднее отклонение		0 00013 <sup>0</sup>