

А  
*Многоуважаемому  
Петру Петровичу  
Лазареву  
отъ автора*

## Расширеніе бензола, хлорбензола, бромбензола и ихъ растворовъ.

Е. В. Бирона.

Настоящее изслѣдованіе имѣло цѣлю: во-первыхъ изученіе измѣненія съ температурой сжатія при образованіи растворовъ, во-вторыхъ провѣрку найденнаго мною закона сжатія при большей точности опредѣленій удѣльных вѣсовъ.

Кропотливость работы съ большой точностью заставила ограничиться на первое время небольшимъ числомъ растворовъ.

При выборѣ матеріала для изслѣдованія я руководствовался слѣдующими соображеніями. Хлорбензолъ и бромбензолъ слѣдуютъ точно закону корреспондирующихъ состояній, а потому можно было ожидать, что они близки и къ условіямъ изофлюидности, т. е. въ растворахъ ихъ мы должны встрѣтить наиболѣе простыя соотношенія. Бензолъ былъ присоединенъ къ указаннымъ двумъ жидкостямъ вслѣдствіе своеобразнаго отношенія его къ нимъ. Казалось-бы онъ долженъ былъ относиться одинаково къ хлорбензолу и бромбензолу, между тѣмъ въ опытахъ при 20° онъ далъ съ  $C_6H_5Br$  незначительное сжатіе, съ хлорбензолъ—замѣтное расширеніе. Эти соотношенія должны были быть провѣрены и болѣе точно и при разныхъ температурахъ.

Работа состояла въ опредѣленіи удѣльных вѣсовъ при 0° или 20° съ точностью до нѣсколькихъ единицъ въ пятомъ десятичномъ знакѣ и въ опредѣленіяхъ расширенія, по возможности съ такой-же точностью, въ предѣлахъ температуры отъ 0° до 80°. Расширеніе опредѣлялось dilatометрически.

Удѣльные вѣса опредѣлялись пикнометромъ емкостью около 20 куб. см. Шейка пикнометра имѣла 50 дѣленій и была тщательно прокалбрована при 0° и 20,00°. Одно дѣленіе отвѣ-

чало 0,0016 гр. воды, а, такъ какъ отчетъ дѣлался въ трубу и потому легко было отсчитывать  $\frac{1}{10}$  дѣленія, то погрѣшность отдѣльнаго взвѣшиванія была около 0,00016 гр. Удваивая эту ошибку, въ виду двухъ взвѣшиваній, необходимыхъ для опредѣленія уд. вѣса, находимъ погрѣшность опредѣленія уд. вѣса равной 0,00002.

Вѣсы и разновѣсы, съ которыми я работалъ, были тщательно вывѣрены. При взвѣшиваніяхъ отсчитывался барометръ и температура шкафчика вѣсовъ, что было необходимо для достаточно точной поправки на пустоту при каждомъ взвѣшиваніи. Относительная влажность довольно сухого лабораторнаго воздуха была принята равной 33%.

Растворы составлялись по вѣсу, причемъ принимались тѣ-же предосторожности для приведенія къ пустотѣ.

Дилатометръ сдѣланъ былъ цѣликомъ изъ іенскаго термометрическаго стекла 16ш. Онъ имѣлъ U-образную форму; одно колѣно съ резервуаромъ служило для измѣреній, другое — для наполненія. Резервуаръ былъ емкостью около 10 куб. см. Измѣрительная трубка имѣла 1 мм. внутренняго діаметра и имѣла 5 расширеній: 4 шарика по 0,2 куб. см. и одно цилиндрическое въ 0,6 куб. см. Дѣленія шли отъ резервуара до I расширенія, между четырьмя шариками и отъ IV до V расширенія. Первые четыре расширенія служили для вмѣщенія расширяющейся жидкости; въ послѣднемъ, въ 0,6 куб. см., вмѣщался воздухъ, вытѣсненный жидкостью изъ остальныхъ частей измѣрительной трубки. Такъ какъ дилатометръ при каждомъ опытѣ запаивался, то это расширение было необходимо, чтобы давленіе внутри прибора не увеличивалось слишкомъ сильно; но это расширение не должно было быть и очень велико, потому что при работѣ съ низко кипящими жидкостями испареніе ихъ было-бы слишкомъ велико. Наиболѣе выгодный размѣръ этого расширенія былъ-бы тотъ, при которомъ поправки на давленіе внутри дилатометра и на испареніе были-бы равны; въ настоящемъ случаѣ этого не было: перевѣшивали поправки на давленіе; поэтому было-бы лучше увеличить размѣръ пятаго расширенія приблизительно до 1 куб. см.

Наполнительная трубка была  $\frac{1}{2}$  мм. діаметра. На одномъ уровнѣ съ 0 дѣленій измѣрительной трубки на наполнительной была нанесена черта; величина столба жидкости опредѣлялась отъ этой черты до того или иного дѣленія шкалы изъ молочнаго стекла, которая прикрѣплялась резиновыми кольцами къ наполнительной трубкѣ.

Каждое дѣленіе измѣрительной трубки и шпалы наполнительной было равно  $\frac{1}{2}$  мм. Практика показала, что это болѣе выгодное дѣленіе, чѣмъ 1 мм.: при достаточной тонкости чертъ легче отсчитывать въ трубку  $\frac{1}{10}$  дѣленія.

Измѣрительная трубка была прокалбрована взвѣшиваніемъ ртути, занимавшей нѣкоторое число дѣленій трубки и каждое изъ расширеній ея. Температура опредѣлялась термометромъ, повѣшеннымъ рядомъ съ дилатометромъ и съ помощью извѣстнаго кажущагося расширения ртути въ іенскомъ стеклѣ 16ш значеніе дѣленій было приведено къ  $0^\circ$ . Три независимыхъ калибровки дали среднюю величину со средней погрѣшностью въ  $\pm 0,06\%$  объема отдѣльныхъ частей трубки.

Наполнительная трубка была прокалбрована передвиганіемъ въ ней столбика ртути опредѣленнаго вѣса. Значеніе дѣленій тоже приведено къ  $0^\circ$ . Измѣненіе уровня жидкости въ наполнительной трубкѣ отвѣчало всего 3—5% измѣненія объема отъ расширения.

Объемъ резервуара дилатометра опредѣлялся взвѣшиваніемъ ртути, помѣщающейся въ немъ при  $0^\circ$ . Первое время объемъ этотъ слегка уменьшался, почему эти опредѣленія и дѣлались каждые 8—10 дней; благодаря правильному измѣненію объема можно было интерполировать истинную величину его для дня, когда производился тотъ или иной опытъ. Черезъ два мѣсяца послѣ изготовленія дилатометра объемъ резервуара сталъ постояннымъ: опредѣленія его, повторяемыя приблизительно каждый мѣсяць отличались другъ отъ друга только на нѣсколько сотыхъ куб. миллиметра, и то въ разныя стороны.

Объемы всѣхъ частей дилатометра выражены въ куб. мм., что удобно при расчетѣ поправокъ.

Дилатометръ наполнялся черезъ наполнительную трубку или всасываніемъ жидкости или нагнетаніемъ воздуха въ колбочку, содержащую жидкость и соединенную сифономъ на корковыхъ пробкахъ съ дилатометромъ. Послѣдній способъ имѣетъ то преимущество, что при немъ жидкость въ колбочкѣ соприкасается все время съ ограниченнымъ количествомъ воздуха и потому меньше испаряется, что, въ случаѣ растворовъ, могло повести къ измѣненію концентраціи. При наполненіи резервуаръ дилатометра помѣщался въ водяную ванну  $17^\circ$ — $25^\circ$  и количество жидкости въ немъ подгонялось съ такимъ расчетомъ, чтобы при охлажденіи до  $0^\circ$  жидкость остановилась бы въ немъ на подходящемъ дѣленіи. При запайкѣ обѣихъ трубокъ дилатометра отсчитывался