

*Члену Академии  
Генриу Петровику  
Лазарину  
167*

Измѣнение съ температурой сжатія.

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Университета.

*отъ автора.*

**Измѣнение съ температурой сжатія при образованіи растворовъ нормальныхъ жидкостей.**

Е. В. Бирона.

Для проверки полученныхъ въ предыдущемъ моемъ изслѣдованіи указаній относительно связи между изофлюидизмомъ, критическими давленіями и подчиненіемъ компонентовъ раствора закону корреспондирующихъ состояній, мною было изучено сжатіе при трехъ температурахъ для цѣлаго ряда паръ жидкостей. Температуры были выбраны  $0^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  и  $40^{\circ}$ , что позволяло опредѣлить температурный ходъ кривой сжатія и тѣмъ избѣгнуть случайныхъ величинъ его; это-же дало материалъ для сужденія о типахъ кривыхъ сжатія. Выбранныя температуры позволяли работать въ пикнометрахъ, что при большомъ числѣ опредѣленій упрощало значительно работу.

Жидкости были взяты слѣдующія: во-первыхъ цѣлая группа сложныхъ эфировъ, для которыхъ известны критическія данныя; а по изслѣдованію Іонга и Томаса <sup>1)</sup> это естественная группа жидкостей, хорошо слѣдующихъ закону соответствующихъ состояній. Во-вторыхъ рядъ углеводородовъ, отчасти бензольныхъ, отчасти предѣльныхъ и  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ; для большинства изъ нихъ критическія данныя тоже хорошо известны.

Препараты въ большинствѣ отъ Кальбаума; нѣкоторые сложные эфиры были получены мною самимъ. Нѣсколько препаратовъ были любезно предоставлены мнѣ Живоиномъ Ильичемъ Іоцичемъ и Львомъ Михайловичемъ Кучеровымъ, которымъ приношу здѣсь мою глубокую благодарность.

Сложные эфиры сушились хлористымъ кальціемъ и фосфорнымъ ангидридомъ, углеводороды — натріемъ. При разгонкѣ съ дефлегматорами, иногда повторной, выбирались среднія фракціи въ возможно узкихъ предѣлахъ. Къ сожалѣнію, недостаточная количества многихъ веществъ не позволили очень съузить эти предѣлы.

<sup>1)</sup> J. of. Lond. Chem. Soc. 63, 1893, 1191

Определенія удѣльныхъ вѣсовъ дѣлались пикнометрами:

- 1) На 20 куб. сант.; точность 0,00003 <sup>1)</sup>.
- 2) На 10 куб. сант. съ широкими дѣленіями на шейкѣ; точность 0,0001.
- 3) На 5 куб. сант. съ узкими дѣленіями на шейкѣ; точность 0,00005.

Уд. вѣса приведены къ водѣ 4° и пустотѣ.

Термостаты, которыми я пользовался, держали 20° и 40° по водородной шкалѣ съ точностью до 0,01°; для 0° примѣнялся ледъ.

Въ послѣдующихъ таблицахъ приняты слѣдующія обозначенія:

*M* — молекулярный вѣсъ компонента или вѣсъ 100 молекулъ раствора.

*m*<sub>1</sub> и *m*<sub>2</sub> — молекулярные проценты.

*S* — удѣльный вѣсъ.

*V* — объемъ 100 молей раствора или молекулярный объемъ компонента.

*EV* — объемъ 100 молей раствора, вычисленный по правилу смѣшанія.

*D* — сжатіе при образованіи раствора.

*K* — константа сжатія: *D* = *K m*<sub>1</sub> *m*<sub>2</sub>.

Привожу сперва данные для чистыхъ жидкостей.

### Хлорбензолъ. *M* = 112,50.

Препарать оть предыдущаго изслѣдованія. Вновь определенные уд. вѣса хорошо согласуются съ прежними.

| <i>t</i> | 0°      | 20°     | 40°     |
|----------|---------|---------|---------|
| <i>S</i> | 1,12794 | 1,1064  | 1,0848  |
| <i>V</i> | 99,7393 | 101,681 | 103,705 |

### Бромбензолъ. *M* = 156,96.

То-же, что C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl.

| <i>t</i> | 0°       | 20°     | 40°     |
|----------|----------|---------|---------|
| <i>S</i> | 1,52233  | 1,4953  | 1,4684  |
| <i>V</i> | 103,1051 | 104,969 | 106,892 |

<sup>1)</sup> Я нѣсколько упростилъ поправки при взвѣшиваніи и приведеніи уд. вѣса къ пустотѣ, что уменьшило точность, сравнительно съ предыдущими измѣреніями.

Четыреххлористый углеродъ.  $M = 153,84$ .

Сушился хлористымъ кальціемъ. Собрана фракція въ  $0,05^\circ$ .

|       |           |            |            |
|-------|-----------|------------|------------|
| $t =$ | $0^\circ$ | $20^\circ$ | $40^\circ$ |
| $S =$ | 1,63262   | 1,5940     | 1,5550     |
| $V =$ | 94,2289   | 96,512     | 98,932.    |

Бензолъ.  $M = 78,048$ .

То же, что  $C_6H_5Cl$ . Для  $0^\circ$  взяты данныя предыдущей работы.

|       |           |            |            |
|-------|-----------|------------|------------|
| $t =$ | $0^\circ$ | $20^\circ$ | $40^\circ$ |
| $S =$ | 0,89993   | 0,8787     | 0,8573     |
| $V =$ | 86,7268   | 88,822     | 91,039.    |

Толуолъ.  $M = 92,064$ .

Фракція въ  $0,05^\circ$ .

|       |           |            |            |
|-------|-----------|------------|------------|
| $t =$ | $0^\circ$ | $20^\circ$ | $40^\circ$ |
| $S =$ | 0,88450   | 0,86590    | 0,84730    |
| $V =$ | 104,086   | 106,322    | 108,656.   |

Этилбензолъ.  $M = 106,08$ .

Темп. кип.  $136,9^\circ—137,5^\circ$  б. п.

|       |           |            |            |
|-------|-----------|------------|------------|
| $t =$ | $0^\circ$ | $20^\circ$ | $40^\circ$ |
| $S =$ | 0,89130   | 0,87370    | 0,85585    |
| $V =$ | 119,017   | 121,415    | 123,946.   |

Псевдокумолъ. 1, 2, 4 —  $C_6H_3(CH_3)_3$ .  $M = 120,096$ .

Т. к.  $167,0^\circ—167,6^\circ$  б. п.

|       |           |            |            |
|-------|-----------|------------|------------|
| $t =$ | $0^\circ$ | $20^\circ$ | $40^\circ$ |
| $S =$ | 0,89260   | 0,87640    | 0,86025    |
| $V =$ | 134,546   | 137,033    | 139,606    |

Изопентанъ.  $M = 72,096$ .

Т. к.  $27,9^\circ—28,1^\circ$  б. п.

|       |           |            |
|-------|-----------|------------|
| $t =$ | $0^\circ$ | $20^\circ$ |
| $S =$ | 0,6393    | 0,6200     |
| $V =$ | 112,773   | 116,284.   |

Гексанъ.  $M = 86,112$ .

Кальбаумовскій гексанъ былъ разфракціонированъ и, согласно указаніямъ Іонга <sup>1)</sup>, фракція  $66^\circ—69^\circ$  была обработана смѣсью

<sup>1)</sup> Fractional distillation. p. 261.