

ОБ S-ОБРАЗНЫХ КРИВЫХ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

М. Усанович, Томск

Изучение внутреннего трения является в настоящее время наиболее разработанным методом физико-химического анализа жидкой фазы. Из чрезвычайно обширной литературы по внутреннему трению жидких систем¹ мы остановимся только на работах Н. С. Курнакова,² давшего классификацию диаграмм внутреннего трения двойных жидких систем. По Н. С. Курнакову, внутреннее трение идеальной, т. е. характеризующейся отсутствием взаимодействия между компонентами, системы выражается прямой линией в том случае, когда компоненты представляют нормальные (неассоциированные) жидкости, или кривой, выпуклой к оси состава, если компоненты (или один из них) ассоциированы. В случае образования соединения между компонентами системы на изотермах внутреннего трения появляется максимум; при этом, если соединение образуется нацело и плавится без разложения, диаграммы внутреннего трения принадлежат к открытому Н. С. Курнаковым сингулярному типу, т. е. состоят из двух ветвей, пересекающихся в максимуме, положение которого строго отвечает составу образующегося соединения. Если же образующееся соединение в большей или меньшей степени диссоциировано в жидкой фазе на свои компоненты, то получаются диаграммы внутреннего трения, которые Н. С. Курнаков назвал иррациональными, так как максимум внутреннего трения не отвечает составу образующегося соединения, а тем сильнее сдвинут в сторону компонента, обладающего большим внутренним трением, чем выше температура.

Сингулярные диаграммы называют также рациональными. По нашему предложению,³ эти два обозначения следует разделить, сохранив первое для типа, открытого Н. С. Курнаковым, второе же присвоив довольно редко встречающемуся типу диаграмм, в которых максимум не представляет сингулярного пересечения двух кривых, а более или менее размыт, но приходится точно на состав образующегося в данной системе соединения и не меняет своего местоположения с температурой. Рациональные диаграммы получаются для систем, компоненты которых образуют соединение, диссоциированное в жидкой фазе, как и в иррациональных системах. Отличный характер изотерм внутреннего трения обусловлен тем, что коэффициенты внутреннего трения компонентов равны (или очень близки) между собою; поэтому максимум внутреннего трения, сдвигающийся в иррациональных системах в сторону компонента с большим коэффициентом внутреннего трения, в этом случае остается на месте. Примерами „рациональных“ диаграмм могут служить диаграммы внутреннего трения систем $\text{SbBr}_3 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ⁴ и $\text{AsCl}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$.⁵

Совершенно очевидно, что иррациональные (а также и наши рациональные диаграммы) представляют переходный тип от сингулярных к идеальным: если соединение плавится без разложения, но при повышении температуры начинает распадаться

¹ См. R. Kremann, *Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe*.

² N. S. Kurnakow, *Z. anorg. allg. Chem.* 135, 81 (1924).

³ М. Усанович, О диаграммах физико-химического анализа двойных жидких систем. ДАН 1, 378, 1935.

⁴ N. S. Kurnakow, *l. c.*

⁵ М. П. Шульгина, *Ж. О. Х.* 4, 222 (1934).

на компоненты, то изотермы внутреннего трения должны с повышением температуры утратить свой сингулярный характер и принять иррациональный вид; если мы имеем иррациональную диаграмму, то с повышением температуры, вследствие возрастающего распада соединения, максимумы внутреннего трения становятся все более и более размытыми и ход изотерм приближается к прямолинейному, т. е. иррациональная диаграмма постепенно переходит в диаграмму идеальной системы. При этом максимум может исчезнуть при температуре, при которой в системе еще существует соединение между компонентами, но изотермы в этом случае остаются вогнутыми и к оси состава.

Таким образом, наличие соединения между компонентами системы отражается на диаграммах внутреннего трения в виде максимума (сингулярного, рационального или иррационального), или же в виде вогнутости хотя бы некоторого участка изотерм к оси концентрации, т. е. тенденции к образованию максимума. Иными словами, образование соединения приводит к повышению внутреннего трения. Это объясняется тем, что внутреннее трение нормальных жидкостей тем выше, чем сложнее их состав; так как образование соединения приводит к усложнению состава, то оно сопровождается увеличением внутреннего трения.

Однако, можно себе представить и такой случай, когда состав образующегося соединения не сложнее, чем состав одного из компонентов; такое соотношение может иметь место, когда один из компонентов представляет ассоциированную жидкость, образующееся же соединение — нормальную или менее ассоциированную. Тогда, если компоненты нашей системы A и (B) , а соединения — AB , может сказаться, что AB — вещество менее сложного состава, чем (B) . Следовательно в этом случае образование соединения не должно сопровождаться максимумом внутреннего трения.

Рассмотрим теперь, какой вид должны иметь диаграммы внутреннего трения системы подобного рода. Начнем с сингулярной диаграммы. Когда коэффициент внутреннего трения соединения имеет значение, промежуточное между коэффициентами внутреннего трения компонентов, то, как показал В. Я. Аносов,¹ а затем иным способом мы, диаграмма такой системы будет состоять из двух гиперболических ветвей, пересекающихся при соотношении компонентов, отвечающем составу образующегося соединения (рис. 1, кривые I и III); в частном случае, когда коэффициент внутреннего трения соединения равен полусумме коэффициентов внутреннего трения компонентов, гиперболы не пересекаются, а соприкасаются в сингулярной точке (рис. 1, кривая II). Если перейти к иррациональным системам, то, — подобно тому, как сингулярный максимум переходит в размытый иррациональный, — мы должны здесь ожидать перехода от сингулярного пересечения двух ветвей к плавному перегибу. Таким образом, если при указанных нами соотношениях между коэффициентами внутреннего трения компонентов системы и образующегося соединения, последнее диссоциировано на компоненты, то изотермы внутреннего трения должны иметь вид S-образных кривых (рис. 1, пунктирные кривые). При этом необходимо подчеркнуть, что в тех температурных пределах, в которых коэффициент внутреннего трения соединения остается меньшим, чем коэффициент внутреннего трения одного из компонентов, изотермы должны сохранять S-образную форму. Изменение формы кривых (появление максимума с понижением температуры) можно представить себе лишь в том случае, когда внутреннее трение соединения изменяется с температурой быстрее, чем внутреннее трение более вязкого компонента; тогда при понижении температуры мы можем рассчитывать, что при некоторой температуре внутреннее трение нашего соединения превысит внутреннее трение более вязкого компонента, и вследствие этого на кривых появится максимум.

Изотермы внутреннего трения, имеющие вид кривых с перегибом, но без максимума, наблюдались очень редко и всегда принадлежали системам, в которых компоненты соединяются между собою. Такие диаграммы толкуются как иррацио-

¹ В. Я. Аносов, Изв. Пермского Биологического научно-исслед. института 6, 479, 1929

нальные диаграммы, причем предполагается, что с понижением температуры на них должен появиться максимум. Так, Н. С. Курнаков, получивший при исследовании системы бензол—треххлористая сурьма одну из таких редко встречающихся S-образных изотерм, пишет, что „точка перегиба и кривизна изотермы говорят за то, что и в этом случае максимум внутреннего трения исчез с повышением температуры в соответствии с общей диаграммой“, им выведенной.

Нам пришлось однако встретиться при изучении системы серная кислота—нитробензол со случаем, когда изотермы внутреннего трения не имеют, повидимому, тенденции к образованию максимума с понижением температуры. Рис. 2 показывает, что все изотермы (0° , 10° , 18° и 30°) внутреннего трения этой системы, полученные в нашей лаборатории В. Е. Тартаковской, сохраняют один и тот же общий характер, и ожидать появления на них максимума с дальнейшим понижением

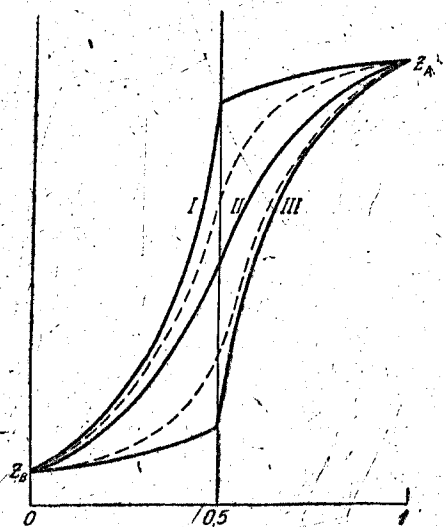


Рис. 1.

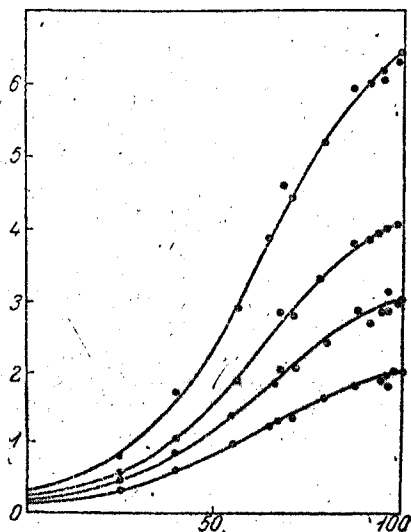


Рис. 2.

температуры не приходится; правильность такого заключения подтверждается еще и тем, что температура плавления эквимолекулярного соединения, образующегося в данной системе, $11,6^\circ$ и следовательно две из наших изотерм относятся к переохлажденному состоянию этого соединения, вследствие чего наличие соединения должно особенно резко проявиться. Поэтому мы предположили, что наша иррациональная диаграмма стремится в пределе не к сингулярному максимуму, а к сингулярной точке пересечения, и что, следовательно, точки перегиба наших кривых играют в данном случае такую же роль, как максимумы иррациональных изотерм в общей схеме Н. С. Курнакова, т. е. с понижением температуры приближаются к ординате, отвечающей составу соединения, образующегося в данной системе.

Чтобы проверить правильность наших предположений, мы произвели графическое дифференцирование наших изотерм внутреннего трения. Полученные нами дифференциальные кривые (рис. 3) в совокупности составляют типичную иррациональную диаграмму; максимум этих кривых, соответствующий перегибу η - x -кривых, при понижении температуры постепенно сдвигается с 70 молекулярных процентов H_2SO_4 к 60%, стремясь очевидно в пределе к 50%. Кривые (рис. 3) не имеют тенденции пройти через 0; следовательно изотермы внутреннего трения (рис. 2) действительно не стремятся к максимуму. Таким образом мы получили полное подтверждение правильности нашего толкования хода изотерм и этим самым показали, что диаграмма внутреннего трения данной системы представляет пример нового

типа иррациональной диаграммы, возможность которого вытекала из общих рассуждений, приведенных в начале настоящей статьи. Как мы уже отметили, в литературе почти нет указаний на диаграммы подобного типа, что с нашей точки зрения представляется совершенно естественным: подобная диаграмма получается в результате таких соотношений между составом и свойствами одного из компонентов (ассоциированная жидкость) и образующегося соединения (нормальная или менее ассоциированная жидкость), вероятность которых очень невелика.

Еще один пример мы нашли в работе Ф. И. Терпугова,¹ изучившего внутреннее трение системы треххлористый мышьяк — этиловый эфир. Ф. И. Терпуговым было получено шесть изотерм в температурных пределах от 0° до 50°;

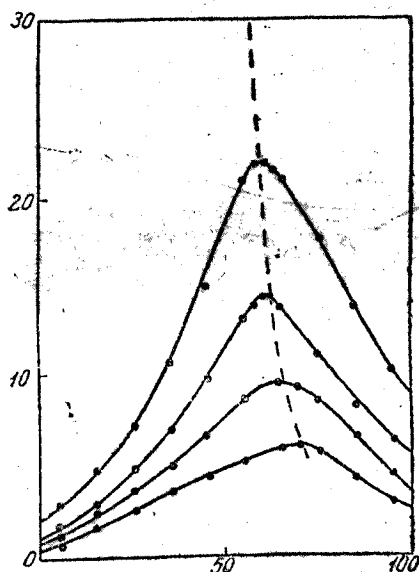


Рис. 3.

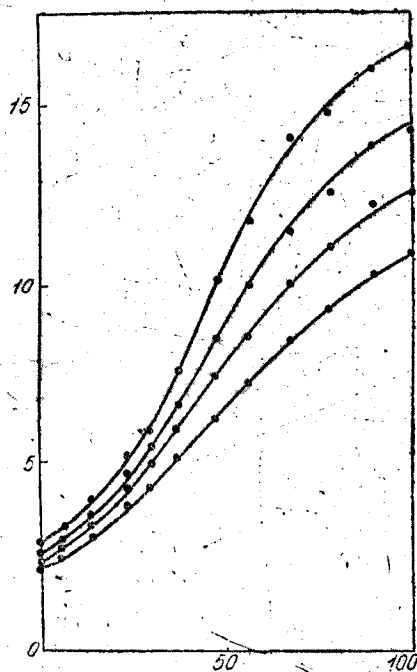


Рис. 4.

изотермы эти (рис. 4) представляют S-образные кривые, которые с повышением температуры становятся все более плоскими. Эта диаграмма была истолкована по схеме Н. С. Курнакова как иррациональная диаграмма, на которой при понижении температуры должен появиться максимум. Теперь однако у нас возникло предположение, что и система $\text{AsCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ принадлежит к установленному нами новому типу иррациональных диаграмм. Действительно дифференциальные кривые системы $\text{AsCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ показали нам ту же картину (рис. 5), которую мы видели и у системы $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, с той однако разницей, что в системе $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ перегиб η - x -кривых сдвигается с повышением температуры в сторону более вязкого компонента — H_2SO_4 в то время, как в системе $\text{AsCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ смещение перегиба с повышением температуры происходит наоборот в сторону компонента с меньшим коэффициентом внутреннего трения — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Это различие в поведении двух систем, принадлежащих к одному и тому же иррациональному типу, объясняется, по нашему мнению, тем, что соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, образующееся в системе $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, обладает коэффициентом внутреннего трения, значение которого ближе к внутреннему трению $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, чем к внутреннему трению H_2SO_4 ; в системе же $\text{AsCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ соединение

¹ Ф. И. Терпугов, Ж. О. Х. 2, 868 (1932).

$(C_2H_5)_2O \cdot AsCl_3$ стоит по своему внутреннему трению ближе к более вязкому компоненту — $AsCl_3$. Обобщая, мы можем сказать, что перегиб иррациональных S-образных кривых сдвигается с повышением температуры в сторону компонента с большей вязкостью в том случае, когда $\eta_{AB} < \frac{\eta_A + \eta_B}{2}$, и в сторону компонента с меньшей вязкостью в обратном случае, когда $\eta_{AB} > \frac{\eta_A + \eta_B}{2}$. Отсюда можно еще предположить, что в случае, $\eta_{AB} = \frac{\eta_A + \eta_B}{2}$ мы должны были бы получить новый тип „рациональной“ (не сингулярной) диаграммы, имеющей также вид S-образной кривой, но отличающейся тем, что перегиб не сдвигается с изменением температуры. Такая диаграмма была бы аналогична диаграммам внутреннего трения систем $SbBr_3 - CH(C_6H_5)_3$ и $AsCl_3 - C_6H_5OCH_3$, которые характеризуются тем, что $\eta_A = \eta_B$.

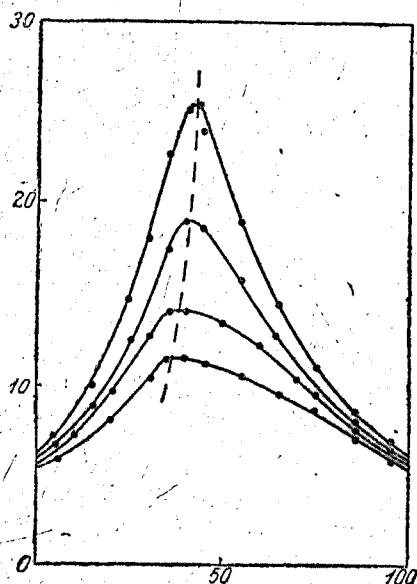


Рис. 5.

и максимум изотерм не сдвигается с изменением температуры и которые мы предлагаем назвать рациональными.

В заключение мы хотели бы остановиться еще на вопросе о том, возможны ли для систем, компоненты которых вступают в соединение, диаграммы внутреннего трения с минимумом. Из наших соображений следует, что такие диаграммы могли бы быть получены в том случае, если бы оба компонента представляли ассоциированные жидкости, а их соединение — жидкость нормальную, или ассоциированную в значительно меньшей степени, чем каждый из компонентов, и обладающую при этом простым составом (компоненты A_2 и B_2 , соединение — AB , но не $A_n B_m$). Очевидно, что такое сочетание условий чрезвычайно мало вероятно, так как если молекулы обоих компонентов склонны к ассоциации, то они либо будут вступать в соединения сложного состава, либо же образованные ими соединения простейшего состава будут сохранять склонность к ассоциации. Поэтому для систем, в которых образуется соединение между компонентами, диаграммы внутреннего трения с минимумом едва ли возможны.

Выводы

1. Установлено существование нового типа диаграмм внутреннего трения, характеризующегося тем, что изотермы представляют кривые с перегибом, не пере,

ходящие при понижении температуры в кривые с максимумом. Эти диаграммы получаются в тех случаях, когда компоненты двойной системы вступают в соединение, вязкость которого меньше вязкости одного из компонентов. Такое соотношение коэффициентов внутреннего трения возможно при условии, что один из компонентов — ассоциированная жидкость, образующееся же соединение — жидкость нормальная.

2. Перегиб на изотермах этого типа сдвигается с повышением температуры в сторону более вязкого компонента в том случае, когда коэффициент внутреннего трения соединения, образующегося в системе, меньше полусуммы коэффициентов внутреннего трения компонентов, и в сторону менее вязкого компонента в случае, когда коэффициент внутреннего трения соединения больше полусуммы коэффициентов внутреннего трения компонентов.

3. Примерами нового типа диаграмм являются S-образные изотермы внутреннего трения систем: серная кислота — нитробензол и треххлористый мышьяк — этиловый эфир.

Поступило в Редакцию
25 октября 1934 г.