

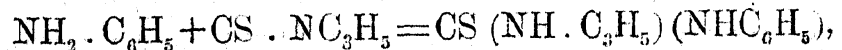
СХХІ. Внутреннее треніе системы анилинъ— аллиловое горчичное масло.

Н. Курнакова и И. Квята.

Прежними изслѣдованіями ¹⁾ было установлено, что образование опредѣленныхъ химическихъ соединеній характеризуется нахожденіемъ на изотермахъ внутренняго тренія „раціональных“ максимумовъ; послѣдніе получаютъ отъ пересѣченія двухъ отдѣльныхъ вѣтвей діаграммы, обращенныхъ своею выпуклостью къ оси концентрацій.

Весьма удобнымъ объектомъ для этой цѣли оказались замѣщенные вторичныя тіомочевины, которыя выделяются въ кристаллическомъ состояніи очень трудно или же совсѣмъ не могли быть закристаллизованы при охлажденіи.

Для болѣе совершенной характеристики „вискозиметрическаго“ метода нами произведены измѣренія надъ системой анилинъ—аллиловое горчичное масло. При взаимодействіи этихъ двухъ жидкостей, какъ нашелъ еще въ 1852 г. Н. Н. Зининъ ²⁾, получается аллилъ-фенилъ-тіомочевина



представляющая прекрасно кристаллизующееся тѣло съ температурой плавленія 98° ³⁾. По аналогіи можно было ожидать, что существованіе аллилъ-фенилъ-тіомочевины въ

¹⁾ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О. 44, 1964 (1912); Z. phys. Chem. 83, 481 (1913).

²⁾ N. Zinin: Ueber die Einwirkung des aetherischen Senfoels auf die organische Basen. Bull. phys. mathem. de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg. 10, 346 (1852).

³⁾ Вейтъ. Berl. Ber. 8, 1529 (1875).

однородныхъ жидкихъ системахъ выше 98° выразится на изотермахъ внутренняго тренія такими же максимумами раціональнаго типа, какіе были найдены ранѣе для другихъ замѣщенныхъ тіомочевинъ. Дѣйствительно, наши наблюденія при 100° и 125° вполне оправдали это предположеніе.

Въ виду сравнительно большой кристаллизаціонной способности аллилъ-фенилъ-тіомочевины можно было прослѣдить кривую плавкости этого вещества и выяснить связь между діаграммами внутренняго тренія и плавкости для двойной системы, характеризующейся образованіемъ опредѣленнаго химическаго соединенія.

Съ другой стороны, смѣси анилина и аллиловаго горчичнаго масла представляли удобный объектъ для изслѣдованія измѣненій вязкости, совершающихся подъ вліяніемъ прибавленія третьяго тѣла. Съ этой цѣлью были сдѣланы также измѣренія жидкой тройной системы: анилинъ — аллиловое горчичное масло — толуолъ.

Г. Двойная система: анилинъ — аллиловое горчичное масло.

Взятая въ равномолекулярныхъ количествахъ анилинъ и аллиловое горчичное масло соединяются съ большимъ выдѣленіемъ тепла. Вслѣдствіе происходящаго повышенія температуры жидкая масса становится буроватой. Въ началѣ скорость реакціи не велика, но съ теченіемъ времени возрастаетъ, что проявляется въ сильномъ разогрѣваніи жидкости. Въ зависимости отъ условій смѣшенія измѣняется и величина внутренняго тренія препарата. Эти колебанія зависятъ съ одной стороны отъ явленій разложенія при перегрѣваніи, съ другой стороны отъ того, что реакція соединенія не сразу доходитъ до конца.

Если оставить 50% мол. смѣсь стоять при обыкновенной температурѣ въ теченіе двухъ дней, то измѣреніе даетъ числа болѣе близкія къ тѣмъ, которыя получаются, исходя изъ перекристаллизованной и расплавленной аллилъ-фенилъ-тіомочевины. Послѣдній препаратъ давалъ намъ наиболѣе

высокія числа для внутренняго тренія. Поэтому большинство опредѣленій было произведено надъ жидкостями, приготовленными смѣшеніемъ кристаллической тіомочевины съ анилиномъ или аллиловымъ горчичнымъ масломъ.

Аллилъ-фенилъ-тіомочевина получалась, смѣшивая компоненты въ спиртовомъ растворѣ и перекристаллизовывая препаратъ нѣсколько разъ изъ спирта.

Особое вниманіе необходимо обращать на механическую чистоту вещества. Присутствіе ничтожныхъ количествъ твердыхъ взвѣшенныхъ частичекъ, по всей вѣроятности—волоконъ фильтра, сказывалось сильными колебаніями при отчетахъ временъ истеченія. Очистка перегонкой въ данномъ случаѣ не примѣнима, вслѣдствіе явленій разложенія. Какъ замѣтилъ еще Н. Н. Зининъ ¹⁾, при нагреваніи аллилъ-фенилъ-тіомочевины до температуры кипѣнія появляется чесночный запахъ; жидкость послѣ этого остается вязкой и не застываетъ въ теченіе долгаго времени. Перегонъ представляетъ также жидкость чесночнаго запаха, которую нельзя уже закристаллизовать.

Чтобы освободиться отъ взвѣшенныхъ частичекъ пришлось фильтровать тіомочевину въ расплавленномъ состояніи. Эта операція требуетъ большой осторожности, такъ какъ сильное перегрѣваніе способствуетъ появленію продуктовъ разложенія. Фильтрованіе производилось возможно быстро въ воздушной банѣ при 110°. Опредѣленія коэффициента внутренняго тренія сдѣланы надъ однородными жидкими смѣсями при 100° и 120° по методу относительнаго истеченія въ капиллярныхъ трубкахъ Оствальда. Способъ наблюденій былъ уже описанъ ранѣе въ предыдущихъ статьяхъ ²⁾; въ данномъ случаѣ въ качествѣ жидкости для калиброванія трубокъ пришлось примѣнить вмѣсто воды метаксилоль, внутреннее треніе котораго было изучено Торпе и Родже-

¹⁾ Н. Н. Зининъ, *л. с. р.* 347.

²⁾ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. *Ж. Р. Х. О.* 44 (1912), 1964; *Z. phys. Chem.* 83, 488 (1913). — Н. Курнаковъ и Н. Ефремовъ. *Ж. Р. Х. О.* 45 (1913) 323; *Z. phys. Chem.* 85 (1913), 401.