

ИЗВѢСТІЯ
ИМПЕРАТОРСКОЙ АКАДЕМІИ НАУКЪ.

VI СЕРІЯ.

ТОМЪ IX. 1915.

Сентябрь — Декабрь, №№ 12—18.

Второй полутомъ.

BULLETIN
DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES.

VI SÉRIE.

TOME IX. 1915.

Septembre — Décembre, №№ 12—18.

Second demi-volume.

ПЕТРОГРАДЪ. — PETROGRAD.

Внутреннее трение системы хлорное олово — пропіоновозетиловый эфиръ.

Н. С. Курнакова и Н. Н. Бекетова.

(Доложено въ засѣданіи Физико-Математическаго Отдѣленія 2 сентября 1915 г.).

Способность хлорнаго олова къ соединенію съ различными кислородными органическими веществами, является очень ясно выраженной. Среди такихъ тѣлъ особенный интересъ возбуждаютъ сложные эфиры одноосновныхъ органическихъ кислотъ, которые смѣшиваются съ хлорнымъ оловомъ во всѣхъ пропорціяхъ и позволяютъ производить наблюденія въ однородной жидкой средѣ въ значительныхъ температурныхъ предѣлахъ. Благодаря этому обстоятельству мы имѣемъ возможность примѣнить здѣсь одинъ изъ самыхъ чувствительныхъ методовъ физико-химическаго анализа, именно — измѣреніе внутренняго тренія. Такимъ путемъ былъ изслѣдованъ рядъ двойныхъ системъ, заключавшихъ сложные эфиры одноосновныхъ кислотъ жирнаго ряда — муравьиной, уксусной, масляной — и установлено существованіе характерной вискозиметрической диаграммы, которая несомнѣнно указываетъ на нахожденіе въ жидкомъ состояніи диссоціированнаго химическаго соединенія $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A}$, гдѣ А — молекула сложнаго эфира¹.

Изотермы 25° — 75° внутренняго тренія представляли непрерывныя кривыя съ максимумомъ въ области 33,3 — 36% мол. SnCl_4 . Коэффициентъ вязкости въ максимальной точкѣ для этиловыхъ эфировъ муравьиной и уксусной кислотъ отвѣчалъ для всего интервала изслѣдованныхъ температуръ (25° — 75°) постоянному отношенію молекулъ хлорнаго олова и эфира = 1 : 2 (33,3% мол. SnCl_4).

¹ Н. С. Курнаковъ и С. И. Перельмутеръ. Ж. Р. Х. О. 47, 492 (1915).

При смѣшеніи эфировъ этихъ двухъ кислотъ съ хлорнымъ оловомъ происходитъ выдѣленіе значительнаго количества теплоты и наблюдается большое возрастаніе вязкости смѣси, особенно въ области максимума. По обѣ стороны отъ названной точки коэффициентъ внутренняго тренія очень быстро падаетъ, вслѣдствіе чего обѣ вѣтви діаграммы кажутся пересѣкающимися подъ острымъ угломъ. Въ дѣйствительности, по аналогіи съ другими эфирами, нужно придти къ заключенію, что здѣсь имѣется *одна непрерывная кривая* для всѣхъ концентрацій системы 0 — 100%.

Такъ, для эфира нормальной масляной кислоты выдѣленіе тепла при смѣшеніи съ хлорнымъ оловомъ гораздо меньше и максимумъ діаграммы вязкости представляется болѣе плоскимъ; при повышеніи температуры съ 25° до 75° онъ обнаруживаетъ ясное смѣщеніе въ сторону хлорнаго олова (съ 34,5% до 36% мол. SnCl_4), что нужно поставить въ связь съ болѣе значительной диссоціаціей жидкаго соединенія $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$.

Такое-же отношеніе должно быть свойственно и діаграммамъ муравьиного и уксуснаго эфировъ, но величина соотвѣтственнаго смѣщенія максимума, повидимому, незначительна и лежитъ около предѣловъ точности при-мѣненныхъ экспериментальныхъ методовъ.

Между тѣмъ, вопросъ о типѣ діаграммы вязкости имѣетъ большое значеніе для характеристики химическаго соединенія. Какъ извѣстно, пересѣченіе подъ угломъ двухъ отдѣльныхъ вѣтвей указываетъ на существованіе *сингулярной* или *далтоновской точки*, отвѣчающей постоянному и рациональному отношенію между молекулами компонентовъ. Присутствіе сингулярной точки составляетъ необходимое условіе для нахожденія опредѣленнаго химическаго соединенія¹.

Въ случаѣ одной непрерывной кривой, составъ максимальной точки діаграммы вообще не остается постояннымъ при измѣненіи факторовъ равновѣсія системы и не выражается рациональнымъ атомнымъ или молекулярнымъ отношеніемъ.

Совершенно опредѣленный отвѣтъ на указанный выше вопросъ о типѣ диаграммъ даетъ намъ изученіе вязкости системы хлорное олово-пропіоново-этиловый эфиръ, которая какъ-бы совмѣщаетъ въ себѣ особенности, присущія эфирамъ низшихъ и высшихъ кислотъ.

Пропіоновоэтиловый эфиръ, служившій для опытовъ былъ высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ и подвергнутъ перегонкѣ, при чемъ собрана

¹ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О. 44, 1964 (1912); Z. phys. Chem. 83, 500 (1913). — Н. Курнаковъ: Соединеніе и химическій индивидъ. Изв. И. Акад. Наукъ, 1914, 332; Ж. Р. Х. О. 46 (2), 86 (1914).