

Изъ Химической лабораторіи Петроградскаго Политехническаго
Института Императора Петра Великаго.

**Внутреннее треніе двойныхъ системъ, содержащихъ галогидныя
соли олова и сурьмы.**

Н. С. Курнакова, С. И. Перельмутера и Ф. П. Канова ¹⁾.

Химическая діаграмма «составъ-свойство» даетъ геометрическое изображеніе превращеній въ равновѣсной системѣ, переменными которой являются какъ компоненты, такъ и физико-химическія свойства системы.

Съ теоретической точки зрѣнія всѣ измѣримыя свойства должны бы служить для этой цѣли, но въ дѣйствительности, только нѣкоторыя изъ нихъ могли быть до сихъ поръ использованы для построенія полныхъ діаграммъ, имѣющихъ общее значеніе. Къ числу такихъ свойствъ несомнѣнно относится внутреннее треніе, являющееся очень чувствительнымъ показателемъ разнообразныхъ химическихъ превращеній въ однородной средѣ.

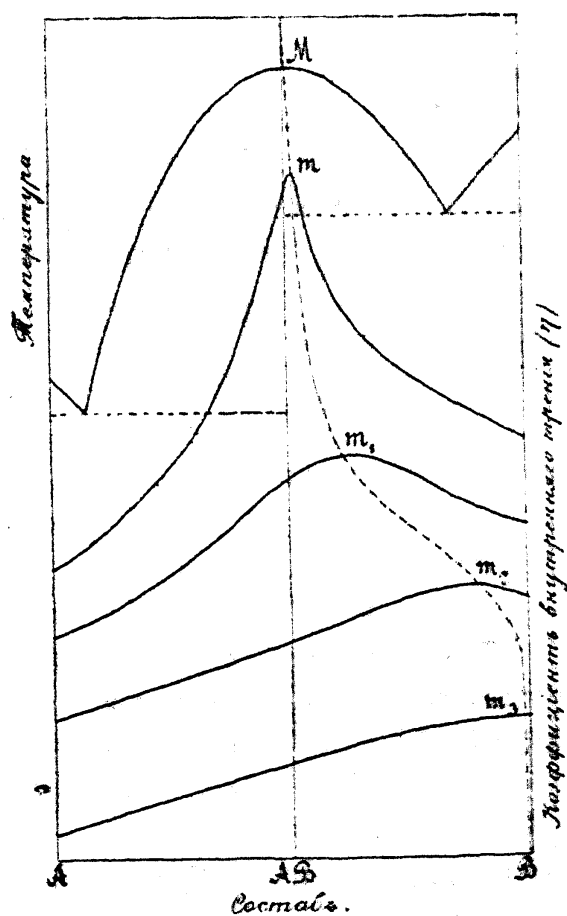
Прежними изслѣдованіями ²⁾ въ нашей лабораторіи была

¹⁾ Доложено Отдѣленію Химіи Р. Ф. Х. О. въ засѣданіи 5 февраля 1915 года.

²⁾ Н. Курнаковъ и И. Квятъ, Ж. Р. Х. О. 44, 379 (1912). Н. Курнаковъ и Н. Ефремовъ, Ж. Р. Х. О. 45, 329 (1913); Zeit. phys. Chem. 85 401 (1913). Н. Курнаковъ, Д. Кротовъ и М. Оксманъ. Изв. И. Академіи Наукъ, 1915, 45; Ж. Р. Х. О. 47, 558 (1915).

установлена связь между изотермами внутреннего трения жидких системъ и диаграммой плавкости, получаемой посредством термического анализа. Какъ известно, послѣдній методъ представляется въ настоящее время однимъ изъ основныхъ и наиболѣе разработанныхъ приемовъ физико-химического анализа.

Если твердое опредѣленное состояніе AB , обнаруживаемое рациональной дистектикой M на диаграммѣ плавкости (Фиг. 1), диссоциируетъ при переходѣ въ жидкую фазу, то изотермы



Фиг. 1.

внутреннего трения представляютъ рядъ непрерывныхъ кривыхъ, иррациональные максимумы которыхъ съ пониженіемъ температуры постепенно приближаются къ ординатѣ дистектики соединения AB .

Посредствомъ измѣреній надъ жидкими смѣсями нафталина съ нитропроизводными бензола, также треххлористой и трехбромистой сурьмы съ углеводородами, бензофенономъ и анилиномъ ¹⁾ удалось показать существованіе всей серіи изотермъ,

¹⁾ Н. Курнаковъ, Д. Кротковъ и М. Оксманъ, Ж. Р. Х. О. 47, 558 (1915).

свойственныхъ фиг. 1, кончая кривыми, совершенно лишенными максимума. Последнія формы изотермъ соотвѣтствуютъ почти полной диссоціаціи соединенія *AB* въ жидкой фазѣ.

Эти благопріятные результаты побудили насъ распространить наблюденія на двойныя системы, діаграммы плавкости которыхъ до сихъ поръ не были извѣстны. При такихъ условіяхъ является возможность оцѣнить значеніе измѣреній внутренняго тренія какъ самостоятельнаго «вискозиметрическаго» метода въ физико-химическомъ анализѣ.

Предыдущая работа показала на примѣрѣ трехгалогидной сурьмы, что наибольшее химическое взаимодействіе наблюдается для жидкихъ смѣсей, содержащихъ органическія кислородныя и азотистыя соединенія. Поэтому въ кругъ нашихъ наблюденій были введены простые и сложные эфиры, а также ацетонъ. Изъ числа испытанныхъ галогидныхъ металловъ особенно пригоднымъ для настоящей цѣли оказалось четыреххлорное олово.

Нами были изучены въ жидкомъ состояніи слѣдующія двойныя системы:

Этиловый эфиръ—треххлористая сурьма					
Ацетонъ	---	»		»	
Муравьино-этиловый эфиръ—хлорное олово					
Уксусно-	»	»	—	»	»
Масляно-	»	»	—	»	»
Муравьино-пропиловый			—	»	»
Бензойно-этиловый			—	»	»
Бензолъ			—	»	»

За исключеніемъ системы $\text{SnCl}_4\text{—C}_6\text{H}_6$ всѣ остальные смѣси характеризовались внѣшними признаками химическаго взаимодействия—разогрѣваніемъ жидкости или выпаденіемъ твердыхъ продуктовъ присоединенія. Образование послѣднихъ заставило выбирать для каждой системы подходящія температуры для измѣреній изотермъ вязкости въ жидкомъ состояніи. Большинство наблюденій было произведено въ предѣлахъ $25^\circ\text{—}80^\circ$, принимая одновременно два отдѣльныхъ стеклянныхъ термостата, наполненныхъ вазелиновымъ масломъ; одинъ изъ нихъ служилъ для опредѣленій при низкихъ температурахъ, другой—для болѣе высокихъ. Переносъ вискозиметрическую трубку изъ перваго термостата во второй, можно было достигнуть непрерывности