

## CVII. Внутреннее треніе системъ: хлораль— вода и хлораль—этиловый спиртъ.

Н. С. Курнакова и Н. Н. Ефремова.

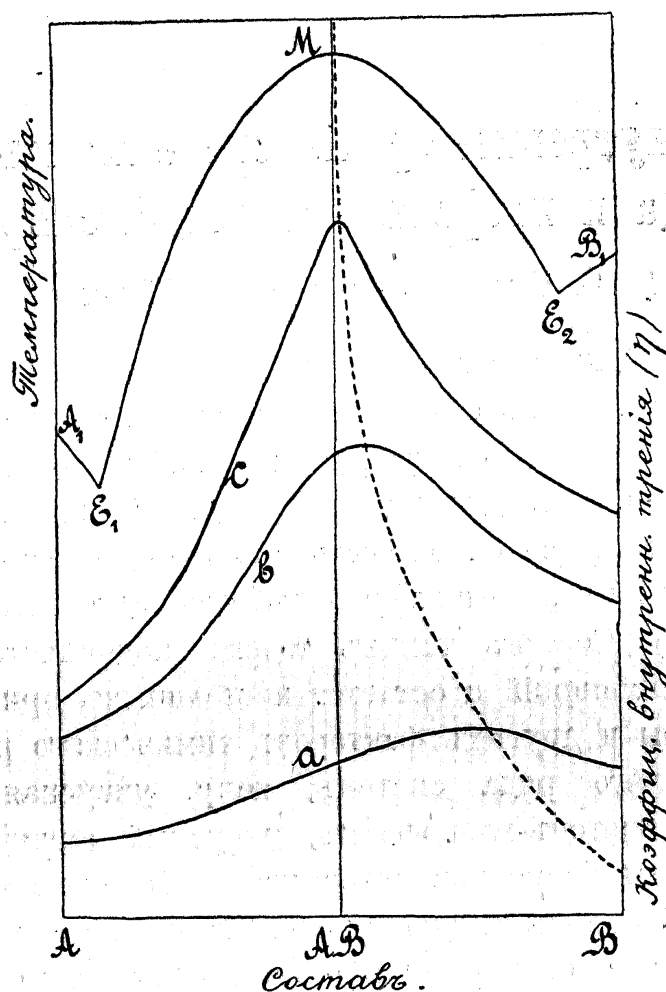
Для жидкихъ системъ химическое взаимодействие между компонентами сказывается появленіемъ максимальныхъ точекъ на изотермахъ внутреннего тренія. Въ случаѣ недиссоціированныхъ опредѣленныхъ соединений эти максимумы отвѣчаютъ разрыву сплошности кривыхъ, пересѣкающихся подъ угломъ въ „сингулярныхъ“ или „дальтоновскихъ“ точкахъ <sup>1)</sup>. Составъ такихъ точекъ подчиняется закону кратныхъ пропорцій и остается постояннымъ при измѣненіи температуры и другихъ факторовъ химическаго равновѣсія.

Для цѣлаго ряда системъ, напр. уксусная кислота-пиридинъ, ацетонъ-хлороформъ, уксусный ангидридъ-вода, максимальныя точки непрерывныхъ линий вязкости отвѣчаютъ ирраціональнымъ молекулярнымъ отношеніямъ, которыя не остаются одинаковыми при различныхъ температурахъ. Опытъ показываетъ, что съ повышеніемъ температуры подобные ирраціональные максимумы становятся болѣе плоскими и перемѣщаются въ сторону наиболѣе вязкаго компонента <sup>2)</sup>. При достаточно высокой температурѣ они исчезаютъ совершенно и тогда изотермы внутреннего тренія представляются непрерывной кривой, обращенной вогнутостью къ оси концентрацій и лежащей между крайними ординатами для чистыхъ компонентовъ. Какъ извѣстно, такая форма изотермъ отвѣчаетъ нормальнымъ, почти не ассоціиро-

<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Изв. СПб. Политехн. Инстит. 18, 138 (1912).

<sup>2)</sup> Tsakalotos. Bull. Soc. Chim. (4) 3, 234 (1908) Drucker u. Kassel. Z. phys. Chem. 76, 367 (1911) Faust. Z. phys. Chem. 79, 97 (1912).

ванными жидкостямъ <sup>1)</sup> съ слабыми признаками химическаго взаимодействія.



Фиг. 1.

Занимаясь изученіемъ соотношеній между діаграммами внутренняго тренія и плавкости, мы нашли типъ изотермъ, (фиг. 1), который является промежуточнымъ звеномъ между двумя названными предѣльными формами діаграммъ вязкости. Кривыя внутренняго тренія *a*, *b*, *c* обладаютъ ирраціональными максимумами, перемѣщающимися съ повышеніемъ температуры въ сторону наиболѣе вязкаго компонента *B*. Обратно при пониженіи температуры названныя максимальныя

<sup>1)</sup> Кривыя перваго класса по классификаціи изотермъ внутренняго тренія Дунстана (Z. phys. Chem. 49, 590 (1904); 51, 732 (1905); 56, 370 (1906).

точки становятся гораздо болѣе рѣзко выраженными и обнаруживаютъ стремленіе приблизиться къ ординатѣ экзотермическаго диссоціированнаго соединенія  $AB$ , которому соотвѣтствуетъ рациональная дистектика  $M$  на діаграммѣ плавкости данной двойной системы. Такой видъ изотермъ указываетъ, что съ пониженіемъ температуры и уменьшеніемъ степени диссоціаціи соединенія  $AB$ , послѣднее постепенно накапливается въ жидкой фазѣ. Полнаго совмѣщенія максимумовъ вязкости съ ординатой  $AB$  нельзя наблюдать даже для изотермъ, лежащихъ ниже температуры плавленія дистектики  $M$ . Жидкость становится неустойчивой и выдѣленіе кристалловъ  $AB$  препятствуетъ наблюденіямъ.

Съ особой наглядностью этотъ типъ діаграммъ проявляется на системахъ хлораль—вода и хлораль—этиловый спиртъ, въ которыхъ дистектика  $M$  принадлежитъ гидрату  $CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O$  и алкоголяту  $CCl_3 \cdot CHO \cdot C_2H_5(OH)$  хлоралья.

Діаграмма плавкости системы хлораль—вода изучена Ван-Россемомъ<sup>1)</sup>. Онъ устанавливаетъ существованіе трехъ гидратовъ:

1. Полугидратъ: 1 мол. воды на 2 мол. хлоралья, съ температурой плавленія  $49^\circ$ .
2. Обыкновенный Моногидратъ  $CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O$  плавающийся при  $47,4^\circ$  и
- 3) Гептагидратъ—7 молей воды на 1 м. хлоралья, съ температурой плавленія— $1,4^\circ$ .

## I. Система: хлораль—вода<sup>2)</sup>.

Жидкія смѣси для изслѣдованія приготавливались, исходя изъ безводнаго хлоралья, кристаллическаго хлоральгидрата и воды.

1. Хлораль. Кальбаумовскій препаратъ обрабатывался сѣрной кислотой и затѣмъ подвергался фракціонированной

<sup>1)</sup> Van Rossem. Z. phys. Chem. 62, 681 (1908).

<sup>2)</sup> Сообщено Отд. Химіи Р. Ф. Х. О. въ засѣданіи 1-го марта 1912 г. (Ж. Р. Х. О. 44, 480).