

Изъ химической лабораторіи С.-Петербургскаго Политехническаго
Института Императора Петра Великаго.

97. Лекціонные опыты образованія двойныхъ жидкихъ
эвтектикъ.

Н. С. Курнакова и Н. Н. Ефремова.

Образованіе жидкаго раствора при смѣшеніи твердыхъ тѣлъ при обыкновенной температурѣ можетъ быть наблюдаемо для цѣлаго ряда двойныхъ системъ ¹⁾ (Леже, Шаръ, Павлевскій), въ составъ которыхъ входитъ камфора, ментолъ и др. вещества. Но во многихъ случаяхъ полученіе жидкой эвтектики связано съ выдѣленіемъ новой легкоплавкой фазы, являющейся соединеніемъ или полиморфной разностью одного изъ компонентовъ. Сюда относятся сплавы натрія съ калиемъ, камфоры съ хлоралгидратомъ, тимоломъ и т. п.

Простѣйшему типу діаграммъ плавкости отвѣчаютъ двойныя системы, въ составъ которыхъ входитъ метиловое горчичное масло (т. пл. $34^{\circ},0$) и камфенъ (т. пл. 49° — 51°). Первое изъ этихъ веществъ ожижается при смѣшеніи съ камфорой, бензофенономъ, тимоломъ, ментоломъ, нафталиномъ, камферхинономъ. Камфенъ даетъ жидкія смѣси съ нафталиномъ и нѣкоторыми другими веществами.

Но несомнѣнно наиболѣе замѣчательной по легкости образованія жидкой эвтектики является система камфенъ — метиловое горчичное масло.

Здѣсь совершенно не нужно продолжительнаго и тщательнаго растиранія двухъ твердыхъ тѣлъ для взаимнаго ожиженія, какъ это необходимо, напр., при смѣсяхъ камфоры съ хлоралгидратомъ. Достаточно привести въ соприкосновеніе въ стеклянной пробиркѣ кусочки камфена и метиловаго горчичнаго масла, чтобы черезъ нѣсколько секундъ, послѣ легкаго встряхиванія, замѣтить появленіе безцвѣтной, довольно подвижной жидкости съ характернымъ запахомъ смѣси обоихъ компонентовъ. Поэтому смѣшеніе двухъ названныхъ веществъ представляетъ очень быстрый и на-

¹⁾ См. Обзоръ въ сочиненіи Роозебума: „Die heterogenen Gleichgewichte“, II. Teil, 225.

глядный опытъ для демонстраціи на лекціяхъ образованія жидкаго эвтектическаго раствора при взаимодействіи твердыхъ тѣлъ.

Благодаря замѣтной упругости паровъ камфена и горчичнаго масла при обыкновенной температурѣ, нѣтъ даже необходимости въ непосредственномъ соприкосновеніи твердыхъ частицъ. Если помѣстить эти два вещества въ двухъ отдѣльныхъ пробиркахъ въ закрытой склянкѣ, то наблюдается постепенное ожигеніе, которое особенно рѣзко происходитъ въ пробиркѣ, содержащей камфенъ. Конечно, этотъ опытъ требуетъ гораздо болѣе продолжительнаго времени (болѣе сутокъ).

Для того, чтобы опредѣлить границы существованія жидкой фазы, была изслѣдована соотвѣтствующая діаграмма плавкости.

Для опытовъ былъ примѣненъ препаратъ камфена отъ Кальбаума, кипѣвшій при 158° — 160° . При фракціонированной перегонкѣ была выдѣлена фракція $158^{\circ},0$ — $158^{\circ},5$, обладавшая температурой плавленія $49^{\circ},3$ и удѣльнымъ вращеніемъ въ спиртовомъ растворѣ $\alpha_D = +57^{\circ},4$.

Какъ извѣстно, камфенъ, получаемый различными способами, не имѣетъ постоянной температуры плавленія и содержитъ примѣси изомерныхъ углеводородовъ — борнилена, циклена и др. ¹⁾ Изслѣдованія нашей лабораторіи показываютъ, что различные препараты твердаго камфена представляютъ изоморфную смѣсь, застывающую въ однородныя изотропныя зерна. Подъ микроскопомъ кристаллизація изъ расплавленнаго состоянія даетъ сначала характерныя прямоугольныя дендриты правильной системы, которые затѣмъ образуютъ прозрачныя полигональныя зерна, характерныя для однородныхъ тѣлъ.

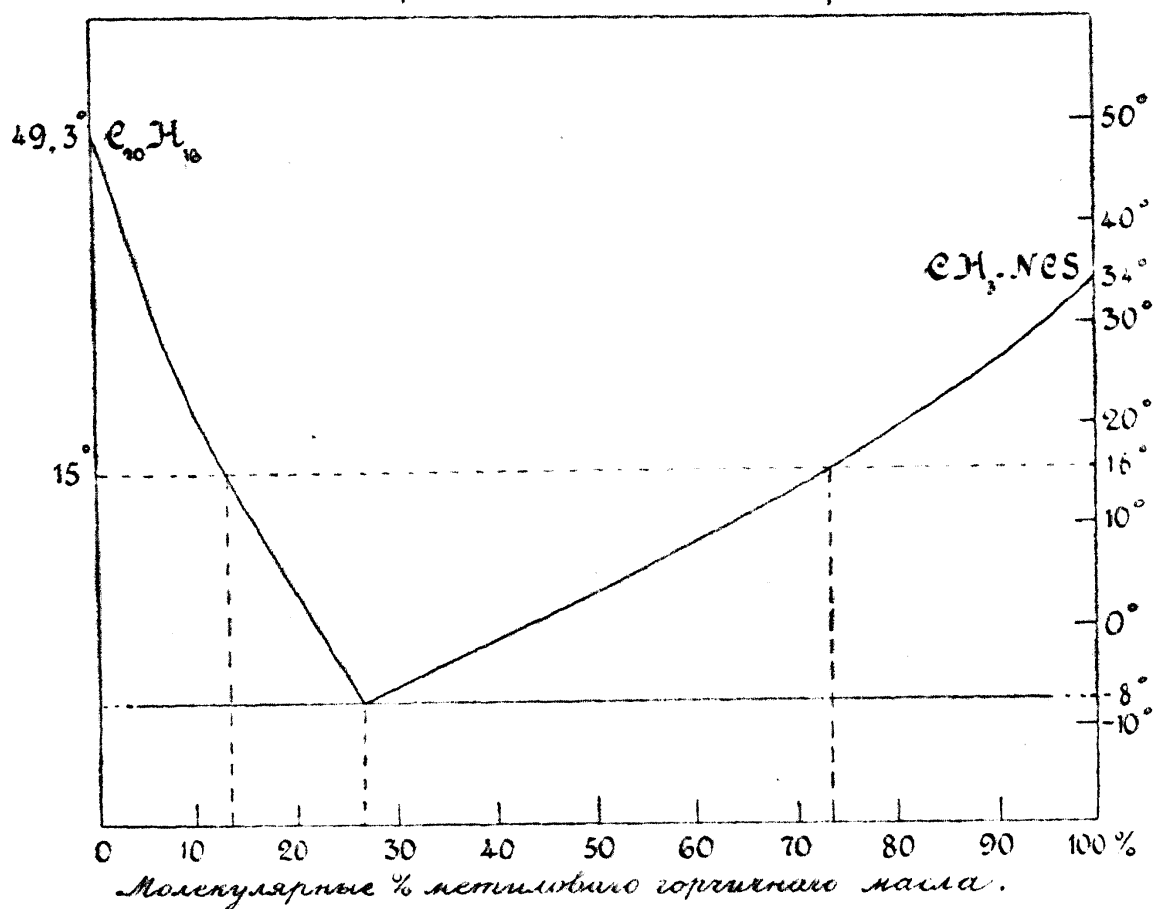
Для измѣренія температуръ служилъ термоэлементъ, составленный изъ тонкихъ проволокъ мѣди и константана (0,15 мм. діаметромъ), хорошо изолированныхъ и вставленныхъ въ стеклянную трубочку, конецъ которой былъ вытянутъ въ капилляръ для помѣщенія самого спая. Предварительные опыты показали, что при такихъ условіяхъ кривыя охлажденія получаютъ съ болѣе отчетливыми остановками, по сравненію съ введеніемъ спая термопары непосредственно въ изслѣдуемое вещество. При послѣднемъ способѣ, благодаря хорошей теплопроводности металла, возлѣ спая быстро образуется корочка застывшей массы, сильно затрудняющая тепловой обмѣнъ.

¹⁾ Л. Чугаевъ. Ж. Р. Х. О., 43, 141 (1911).

И. Кондаковъ. Ж. Р. Х. О., 43, 338 (1911).

Навѣска вещества, въ количествѣ 7 граммъ, вводилась въ пробирку и медленно нагревалась въ ваннѣ съ касторовымъ масломъ. Послѣ расплавленія на пробирку съ веществомъ надѣвалась другая, болѣе широкая, такъ чтобы между ихъ стѣнками получался воздушный слой около 1 сантим. толщиной. Такой способъ работы оказался весьма удобнымъ, какъ для охлажденія прямо на воздухѣ, такъ и въ холодной смѣси. Для послѣдней

Система: камфенъ - метиловое горчичное масло.



Фиг. 1.

цѣли обыкновенно служили смѣси толченаго льда съ поваренной солью или съ хлористымъ кальціемъ. Иногда приходилось пользоваться смѣсью твердой углекислоты съ эфиромъ.

Для нанесенія кривыхъ охлажденія служилъ регистрирующій приборъ съ фотографической записью ¹⁾. Передъ каждой серіей опытовъ термоэлементъ градуировался по вывѣренному ртутному термометру; кромѣ того, въ качествѣ основныхъ линій, на свѣто-

¹⁾ Н. С. Курнаковъ. Ж. Р. Х. О., 36, 941 (1903); Zeit. anorg. Chem. 42, 104.