

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Т. СЛАВЯНСКИЙ

О ПОЛИМОРФИЗМЕ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком И. В. Гребенчиковым 1 VI 1947)

С точки зрения современных представлений о жидком состоянии можно представить существование различных аллотропных модификаций некоторых жидкостей.

Впервые такое предположение в 1923 г. высказали Пушкин и Гребенчиков⁽¹⁾ на основании определения температурного эффекта адиабатического расширения воды и фенола, которые, как показал Тамманн⁽²⁾, обладают различными модификациями в кристаллическом состоянии при разных давлениях.

Берналь и Фаулер⁽³⁾, исследуя раман-спектр воды, установили наличие трех группировок молекул воды, постепенно переходящих друг в друга в зависимости от температуры.

Эти экспериментальные свидетельства позволяют предполагать наличие модификационных превращений в некоторых жидкостях, а также попытаться исследовать другие свойства жидкостей, которые могли бы подтвердить высказываемое предположение. Трудно ожидать, конечно, резкого изменения свойств жидкости при модификационном превращении, так как обе модификации едва ли сильно отличаются по структуре; поэтому можно лишь ожидать некоторого не-закономерного изменения свойств.

В настоящей работе предпринята попытка установить наличие модификационных превращений в жидкостях по их вязкости, применяя графический метод анализа вязкости, предложенный Угану^(4,5) и примененный автором⁽⁶⁾ для целого ряда жидкостей.

Метод заключается в нанесении вязкости на график: на оси абсцисс наносится температура, а на оси ординат функциональная шкала (Ф-шкала) вязкости, построенная по хорошо проверенным экспериментальным данным изменения вязкости в зависимости от температуры, полученным для какого-либо вещества, близкого по строению к исследуемому. Как это показано автором⁽⁶⁾ для целого ряда жидкостей, не обладающих полиморфными превращениями, вязкость на графиках Угану представляется в виде прямых. При этом в случае переохлаждения жидкостей прохождение через температуру плавления никак не отражается на прямолинейном ходе вязкости. Это и естественно, так как структура жидкости в этих случаях резко не меняется. Но совершенно очевидно, что при изменении структуры жидкости, соответствующем модификационному превращению в жидком состоянии, должна резко изменяться функциональная зависимость вязкости от температуры и, соответственно этому, должен изменяться ход прямой в графике с Ф-шкалой.

Последнее подтверждается на рис. 1, где по методу Угану нанесена вязкость салола (6) в зависимости от температуры, причем в качестве стандартных веществ для построения Ф-шкалы взяты вязкость тимола по нашим измерениям и вязкость пропилового алкоголя по данным Торпа и Роджерса (7).

Если бы в жидком салоле не произошло изменения структуры, то при повышении температуры вязкость салола на графике с Ф-шкалой проходила бы по продолжению прямой, как указано пунктиром.

На самом деле наблюдаются два отрезка прямых, пересекающихся около 34°С. Салол плавится при 42° и в кристаллическом состоянии обладает двумя модификационными превращениями при 38,8 и 28°С.

Попытаемся определить, каким кристаллическим модификациям салола соответствуют модификации салола в жидком состоянии при температурах выше и ниже точки перелома. Для этого на рис. 1 от температуры плавления салола 42°С проведем изокоту вязкости до пересечения с пунктирным продолжением температурного хода вязкости той модификации салола в жидком состоянии, которая существует при температурах ниже точки перелома. Точка пере-

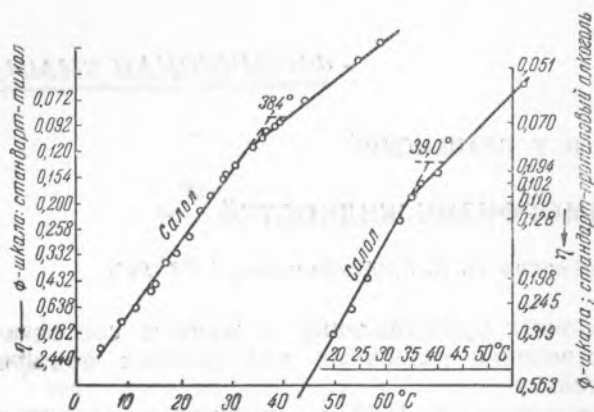


Рис. 1 Вязкость салола

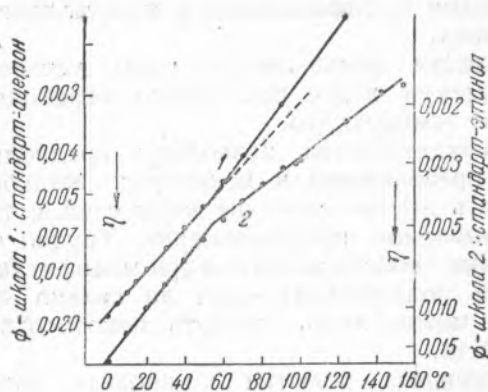


Рис. 2. Вязкость воды

сечения попадает на температуру в 38,4°С на графике с Ф-шкалой, построенной по вязкости тимола, и на 39,0°С на графике с Ф-шкалой, построенной по вязкости пропилового алкоголя. Эти температуры очень близки к точке превращения кристаллического салола при 38,8°С.

Отсюда можно заключить, что жидкий салол ниже точки перелома на рис. 1 соответствует кристаллической модификации, существующей ниже 38,8°С, а жидкий салол выше точки перелома соответствует кристаллической модификации салола, существующей выше 38,8°С.

Вязкость воды определена различными исследователями в достаточно большом температурном интервале; вязкость воды на графике с Ф-шкалой показывает точку перелома при температуре около 53°С (рис. 2). Наличие точки перелома в ходе функциональной зависимости вязкости от температуры подтверждает предположение об изменении структуры воды.

Хлористый барий в твердом состоянии является веществом диморфным с температурой превращения α - и β -модификаций около 925°С.

Вязкость расплавленного хлористого бария ⁽⁸⁾ на графике с Ф-шкалой представлена двумя прямыми, сходящимися при 1006°С (рис. 3).

Аналогичные переломы наблюдаются на том же графике вязкости расплавленного азотнокислого калия и хлористого свинца ⁽⁹⁾. В кристаллическом состоянии азотнокислый калий обладает полиморфизмом. О полиморфизме хлористого свинца в литературе указаний не имеется.

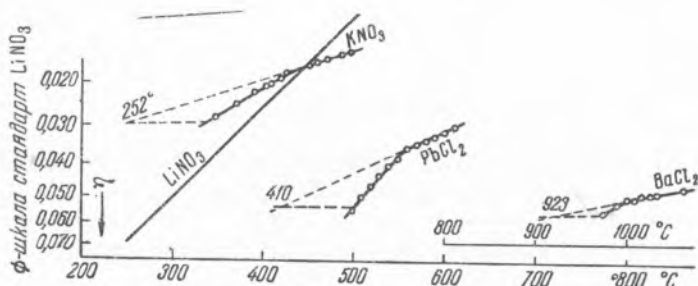


Рис. 3. Вязкость азотнокислого калия, хлористого свинца и хлористого бария

На основании приведенных примеров, которые были весьма тщательно отобраны как по качеству экспериментальных данных, так и по их полноте, можно предполагать, что найденные переломы на графиках вязкости с функциональными шкалами служат еще одним подтверждением существования явления полиморфных превращений в жидком состоянии.

Лаборатория физико-химических равновесий
Государственного оптического института

Поступило
1 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Пушкин и И. В. Гребенщиков, J. Chem. Soc., London, 123, 2717 (1923); 126, 2042 (1924). ² Г. Тамманн, Руководство по гетерогенным равновесиям. ³ Дж. Берналь и Р. Фаулер, Усп. физ. наук, 14, 586 (1934). ⁴ Е. Р. Угану, Am. Chem. Soc., 60, 2106 (1938). ⁵ Е. В. Угану, ibid., 61, 1734 (1939). ⁶ В. Т. Славянский, Диссертация, Гос. оптич. ин-т, 1944. ⁷ Landolt-Börnstein, Die Phys.-Chem. Tabellen. ⁸ В. П. Барзаковский, Диссертация, АН СССР, 1939. ⁹ П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Барзаковский и Н. А. Белозерский, Электро-химия расплавленных солей, 1937.