

Н. А. ТРИФОНОВ

**МЕТОД МОДЕЛЕЙ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ  
РАЦИОНАЛЬНЫХ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 15 II 1947)

Первые мысли, касающиеся излагаемого ниже метода моделей, были высказаны нами уже ранее (1-3). Настоящая статья формулирует их в законченном виде для систем, указанных в заглавии.

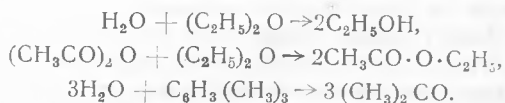
Двойные жидкие системы разделяются, как известно (4), на рациональные, иррациональные, на содержащие химически не взаимодействующие ассоциированные компоненты и на нормальные системы.

При изучении рациональных систем их можно или составлять из компонентов или брать в химически чистом виде то соединение, которое должно образоваться в системе, и растворять его в ее компонентах. Последний путь частично применяли, например, Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный (5) при исследовании систем, характеризующихся образованием замещенных тиомочевин. Им пользовались и мы при изучении некоторых физических свойств систем уксусный ангидрид — вода (6). В первом случае путь приготовления системы можно назвать „естественным“, во втором — до известной степени „искусственным“, хотя по существу между этими случаями разницы нет.

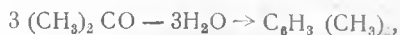
Возможность использования второго пути навела меня на мысль об „искусственных“ рациональных системах, или о „моделях“ этих систем.

Моделью рациональной системы А — В, где стехиометрически возможно, но при данных условиях не имеет места образование из ее компонентов соединения АВ, назовем совокупность систем: А — АВ и АВ — В, т. е. систем, составленных каждая из одного из компонентов и вещества, принятого за соединение. Таким образом, наша модель является „результатирующей“ этих двух „составляющих“ систем.

Каждой модели рациональной системы отвечает некоторая стехиометрически возможная реакция. Приведем примеры:



Последняя реакция является обратной (но не обратимой) реакции дегидратации ацетона, переводящей его в мезитилен (симметричный триметилбензол):



которая, как известно, является классическим примером перехода от жирного к ароматическому ряду.

Соответствующие приведенным равенствам диаграммы моделей мы получим, сложив попарно диаграммы составляющих систем: 1) вода—

спирт и 2) спирт — эфир; 1) ангидрид — этилацетат и 2) этилацетат — эфир; 1) вода — ацетон и 2) ацетон — мезитилен. В первой системе компоненты ограниченно растворимы, в третьей — практически нерастворимы; „соединение“ является здесь „гомогенизатором“.

Позволим себе напомнить здесь общеизвестный прием вывода дистектической диаграммы из двух эвтектических диаграмм, а также путь, примененный В. Я. Аносовым<sup>(7,8)</sup> для вывода в общем виде формы изотерм свойств рациональных двойных жидких систем.

Само собою разумеется, что указанное сложение диаграмм не следует понимать чисто механически. В первой „составляющей“ системе (А — АВ) концентрация выражена в молекулярных процентах АВ по отношению к А, во второй системе (АВ — В) — в молекулярных процентах В по отношению к АВ, а в „результатирующей“ системе (А — В) ее надо выразить в молекулярных процентах В по отношению к А. Соединение в простейшем случае получится при эквимолекулярном соотношении компонентов. При описанном преобразовании абсциссы претерпевают изменение, величина же и порядок расположения ординат, конечно, сохраняются.

Я пользовался изложенным методом для вывода геометрически возможных типов изотерм рациональных систем для электропроводности<sup>(9)</sup>, поверхностного натяжения<sup>(1,2)</sup>, внутреннего трения<sup>(10)</sup> и диэлектрической проницаемости, а в последнее время применил этот путь для показателя преломления и магнитного вращения плоскости поляризации.

Для отличия друг от друга системы без взаимодействия и модели рациональной системы с теми же компонентами мы будем обозначать их, например, следующим образом: 1) вода — диэтиловый эфир и 2) вода — (спирт) — диэтиловый эфир, т. е. ставя посередине в скобках изучаемое „соединение“.

Между „естественными“ системами и „моделями“ можно найти ряд переходных случаев. Взаимодействие компонентов рациональных систем, как общеизвестно, идет во времени и в некоторых системах довольно медленно, что дает нам возможность изучать кинетику этих систем. Возьмем, например, систему, составленную водой и окисью этилена, в которой возможно образование этиленгликоля:



Как известно, при обычных условиях окись этилена смешивается с водой во всех отношениях, но не реагирует заметно с нею, причем мы имеем практически систему без взаимодействия: окись этилена — вода\*. Для осуществления реакции нужно нагревать растворы продолжительное время в запаянных трубках, как показал еще Вюрц<sup>(11)</sup>.

Однако, так как и в этом случае реакция идет медленно, то в настоящее время при осуществлении реакции в заводском масштабе вводят в систему еще серную кислоту в качестве катализатора<sup>(12)\*\*</sup>.

Только лишь указанным путем, т. е. при нагревании под давлением, мы получаем равновесную систему, в которой завершилось взаимодействие между компонентами. Заметим, что можно было бы взять готовый этиленгликоль и приготовить из него системы с водой и окисью этилена как составляющие изучаемой системы. Это была бы модель системы.

Еще в 1934 г.<sup>(14)</sup> я указывал на общий интерес, представляемый для физико-химического анализа изучением газовых систем. Интересны

\* Строго говоря, это не будет равновесная система, так как с некоторой скоростью и при обычных условиях в ней будет идти взаимодействие.

\*\* Заметим попутно, что в последнее время строению окиси этилена и, в частности, ее реакции с водой посвятил интересную работу П. В. Зимаков<sup>(13)</sup>.

они и для метода моделей. Например, система  $H_2 - Cl_2$  при обыкновенных условиях представляет собою систему без взаимодействия, совокупность систем  $H_2 - HCl$  и  $HCl - Cl_2$  дает модель рациональной системы  $H_2 - (HCl) - Cl_2$ , а при смешении хлора с водородом в присутствии соответствующего катализатора и при определенных условиях мы сразу получаем рациональную систему. Численные значения физических свойств модели и естественной системы при одинаковых условиях, конечно, будут совпадать.

Ввиду существования случаев, переходных между обычными системами и моделями, мы имеем право отношения, найденные для моделей, распространять на обычные системы.

Ориентировочно строя по „опорным точкам“, т. е. по численным значениям физических свойств компонентов и соединения (взятым из таблиц), диаграммы соответствующих систем, мы получаем представление о возможных типах этих диаграмм.

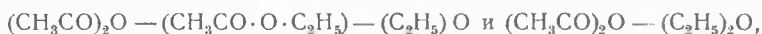
Этим приемом, в сущности, пользовался Н. С. Курнаков в цитированной выше работе<sup>(5)</sup>, в частности, для газовых систем, для которых у него наметились диаграммы, по нашей терминологии, со средней сингулярной точкой, т. е. такие, когда численное значение физического свойства соединения лежит между этими значениями для компонентов.

Таким же путем нами было показано, что изотермы, например, внутреннего трения<sup>(8)</sup> и диэлектрической проницаемости<sup>(9)</sup> могут обладать верхними, средними и нижними сингулярными точками.

Беря изотермы свойств составляющих систем и строя путем сложения их, с учетом типа реакции<sup>(8)</sup>, изотермы моделей рациональных систем, мы получаем как уже известные, так и новые типы диаграмм, реализовать которые иным путем почему-либо не представляется возможным.

Сопоставив изотермы свойств модели рациональной системы  $A - (AB) - B$  и системы из тех же компонентов, но без взаимодействия,  $A - B$ , мы получаем наглядное представление о том, как влияет происшедшее химическое взаимодействие на физические свойства систем.

Такое сравнение можно провести, например, для систем



а также для газовых систем. Сравнивая в названных случаях рентгенограммы растворов тех и других систем, мы можем проследить отражение на них образования новых сортов молекул.

В настоящее время нами экспериментально изучаются три первые модели, указанные в этой статье.

В заключение сформулируем значение метода моделей. Оно заключается, по нашему мнению, в том, что он:

1. Позволяет изучать системы в наиболее чистом виде, исключая даже минимальную термическую диссоциацию образующегося в рациональной системе соединения.

2. Указывает общий прием для вывода геометрически возможных типов диаграмм.

3. Дает путь ориентировочно строить диаграммы по опорным точкам, т. е. численным значениям физических свойств компонентов и соединений.

4. Представляет возможность на удобных объектах реализовать полностью новые типы диаграмм.

5. Предлагает простой прием для сравнения свойств систем до и после химического взаимодействия между компонентами.

Лаборатория физической химии  
Казанского государственного университета  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило  
15 II 1947

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. А. Трифонов, Тр. Саратовск. автомобильно-дорожного ин-та, 4, 381 (1938); Изв. сектора ф.-х. анализа, 12, 133 (1940). <sup>2</sup> Н. А. Трифонов и Г. К. Александров, Изв. сектора ф.-х. анализа, 12, 85 (1940). <sup>3</sup> Н. А. Трифонов, Бюлл. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 6, 26 (1941). <sup>4</sup> Н. С. Курников, Введение в ф.-х. анализ, М., 1940. <sup>5</sup> Н. С. Курников, Собрание избранных работ, 1, 214, Л., 1938; ЖРФХО, 44, 1964 (1919); Изв. СПб. политехн. ин-та, 18, 115 (1912); Z. phys. Chem., 83, 481 (1913). <sup>6</sup> Н. А. Трифонов, Тр. Саратовск. автомобильно-дорожного ин-та, 5, 167 (1939); Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1947). <sup>7</sup> В. Я. Аносов, Изв. Ин-та ф.-х. анализа, 5, 151 (1931). <sup>8</sup> В. Я. Аносов, Изв. сектора ф.-х. анализа, 8, 77 (1936). <sup>9</sup> Н. А. Трифонов, Изв. Пермского биол. н.-и. ин-та, 7, в 7—8, 343 (1931); Природа, 1, 38 (1934). <sup>10</sup> Н. А. Трифонов, Изв. сектора ф.-х. анализа, 14, 193 (1941); Сб. Вязкость жидкостей и коллоидных растворов, 2, 76 (1944). <sup>11</sup> A. Würz, Ann. de Chim., 113, 255 (1860). <sup>12</sup> К. Эллис, Химия углеводородов нефти, 1, 1938. <sup>13</sup> П. В. Зимаков, ЖФХ, 20, в. 2, 133 (1946). <sup>14</sup> Н. А. Трифонов, Природа, 1, 38 (1934).