

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. УРАЗОВСКИЙ и П. М. ЧЕТАЕВ

**НОВЫЙ ПРИНЦИП ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПОЛИМОРФНЫХ
ВЕЩЕСТВ ПО ПОВЕРХНОСТНОМУ НАТЯЖЕНИЮ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 IV 1949)

Считается общепризнанным, что в обычных жидкостях любое свойство в зависимости от температуры изменяется непрерывно, плавным образом. В соответствии с этим и исключаются какие бы то ни было внутренние причины, за исключением химических превращений, могущие нарушить эту непрерывность.

Такое представление, укоренившееся на базе большого опытного материала и хорошо обоснованное термодинамическими закономерностями, стало настолько привычным, что совершенно исключило попытки пересмотра его на основе развивающихся структурно-кинетических теорий. И если исследователи время от времени встречались с небольшими отклонениями опытных данных от линейного хода температурной зависимости того или иного свойства, то неизменно сглаживали их как ошибки опыта (1).

Между тем развитие современных представлений о строении жидкостей и в особенности расширение развиваемых нами взглядов о молекулярной полиморфии (2) на новый круг явлений заставляют пересмотреть укоренившиеся суждения о плавном характере температурных изменений свойств веществ в жидком и переохлажденно-жидком состоянии. Мы считаем, что температурная изменчивость конфигурации молекул и в особенности молекулярных групп (ассоциатов и сольватов) безусловно должна сказаться соответствующим образом на ряде свойств, отражающих межмолекулярное взаимодействие в жидкостях.

Мы предприняли весьма тщательное исследование температурной зависимости поверхностного натяжения γ ряда жидкостей на границе с собственным паром. Для этой цели мы разработали специальный вариант капиллярного определения изменений поверхностного натяжения, позволивший довести точность результатов до 0,01%.

Во всех случаях мы обнаружили на кривых $\gamma(t)$ при температурах, соответствующих точкам фазового превращения (в точках перехода стабильно-жидкого состояния в переохлажденно-жидкое и ниже, в случае наличия монотропно-полиморфных модификаций, в точках, отвечающих плавлению этих модификаций) явно заметные изломы с примыкающими к ним горизонтальными участками.

Температуры, которым соответствуют эти изломы, при нагревании и при охлаждении испытуемой жидкости совпадают.

На рис. 1 изображены кривые температурной зависимости высоты поднятия уровня жидкости в капилляре, по которым можно судить о характере описываемого эффекта.

Исключительный интерес представляют горизонтальные участки на кривых $\gamma(t)$, указывающие на постоянство поверхностного натяжения в некотором температурном интервале вблизи точек фазового превращения. Этот эффект независимости поверхностного натяжения от температуры, не имеющий аналогии среди других молекулярных явлений, приводит к замечательным следствиям.

Во-первых, из известного соотношения

$$-\frac{d\gamma}{dT} = \eta_s$$

вытекает, что поверхностное сгущение энтропии η_s обращается в нуль.

Во-вторых, становится равной нулю также и скрытая теплота изотермически-обратимого образования 1 см^2 поверхностного слоя:

$$q_s = -T \frac{d\gamma}{dT} = T\eta_s, \quad \eta_s = 0, \quad q_s = 0.$$

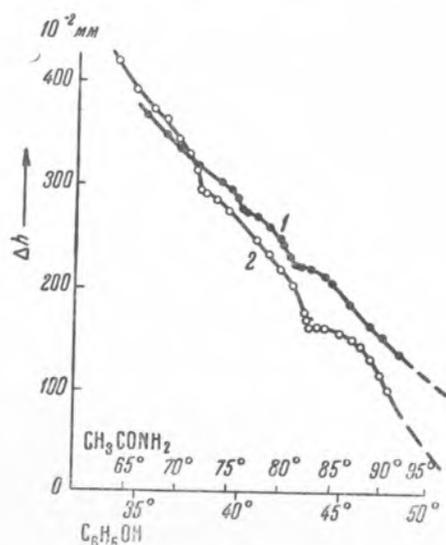


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения фенола (1) и ацетамида (2) от температуры

В молекулярно-кинетической трактовке изложенные выше следствия представляются нам как свидетельство сплошного упорядочения структуры жидкости, наступающего вблизи температуры плавления. Видимо, именно в рассматриваемом температурном интервале происходит своеобразный процесс „предкристаллизации“, т. е. установления такой структуры ближнего порядка, которая должна быть тождественной с таковой в соответствующей кристаллической фазе. В этом же интервале, если исходить из твердой фазы, полностью сохраняется тот же ближний порядок, который имел место в кристалле. Таким образом, из изложенного следует, что жидкость, по крайней мере вблизи температуры плавления, безусловно сохраняет самые существенные черты строения твердой фазы.

Далее, на основании изложенных взглядов мы должны признать возможность существования в жидком состоянии точек взаимного превращения жидких фаз одного и того же вещества, отличающихся структурой ближнего порядка, в свою очередь определяемой первичной конфигурацией молекул.

Изложенные выше представления приводят нас к необходимости пересмотреть также укоренившееся понятие о переохлажденном состоянии жидкостей. Это понятие утрачивает свой абсолютный характер (однозначность определения), так как всякая „переохлажденная“ жидкость является таковой лишь в отношении выше плавящейся модификации и имеет законное существование, как нормальная жидкость, в отношении ниже плавящейся модификации.

В соответствии с этим мы рассматриваем и причины несостоявшейся кристаллизации, в каждом случае переохлаждения, как результат борьбы двух процессов — установления дальнего порядка (кристаллизации) выше плавящейся модификации и возникновения вследствие молекулярно-полиморфного превращения новой конфигурации ближнего порядка, т. е. ниже плавящейся модификации, для которой реализация дальнего порядка еще не назрела.

Таким образом, точка затвердевания выше плавящейся модификации одновременно является точкой молекулярно-полиморфного превращения этой модификации в ниже плавящуюся.

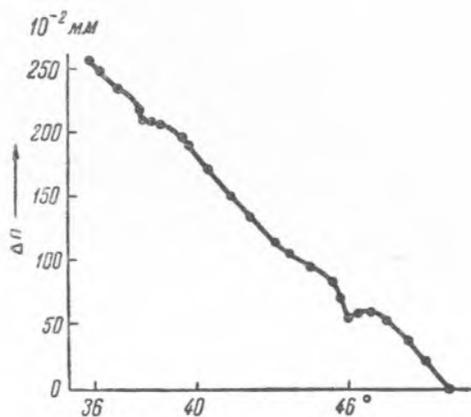


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения раствора йода в бензоле (0,5 моль/л) от температуры

Из изложенного следует, что найденный нами эффект резкого изменения поверхностного натяжения жидкостей в точках, соответствующих фазовым превращениям, может получить практическое применение как новый принцип фазового анализа монотропно-полиморфных веществ.

Стремясь расширить применимость этого принципа на любое разнообразие полиморфных модификаций, в том числе и энантиотропных, для которых лишь в редких случаях может быть реализовано жидкое состояние для обеих взаимно-превращающихся фаз, мы обратились к растворам энантиотропно-полиморфных веществ, используя таким образом растворитель как носитель поверхностного слоя исследуемого вещества. В этих исследованиях мы ожидали, что коль скоро действительно в основе кристаллически-полиморфных превращений лежат явные молекулярно-полиморфные превращения, то последние должны отразиться на свойствах поверхностной пленки раствора в виде подобных описанным выше эффектам.

Действительно, на кривых $\gamma(t)$ для растворов энантиотропно-полиморфных веществ мы получили явные изломы, отвечающие температурам кристаллически-полиморфных превращений растворенного вещества.

Рис. 2 иллюстрирует характер обнаруженного нами эффекта в температурной зависимости поверхностного натяжения раствора иода в бензоле.

Интересно отметить, что описанный в литературе энантиотропный полиморфизм иода столь слабо выражен, что не находит отражения на кривой охлаждения, в то время как на полученной нами кривой $\gamma(t)$ в точке превращения (46°) наблюдается явный излом. Более того, заметный излом мы получили и около 38° (рис. 2), что свидетельствует о каком-то еще неизвестном молекулярно-полиморфном превращении, возможно, не реализуемом в обычных условиях (нормальные давления) в кристаллический полиморфизм. Такие же изломы мы получали и для других веществ, например, для фенола (рис. 1) и бензола, у которых, как известно, кристаллический полиморфизм реализуется только при весьма больших давлениях.

Таким образом, описанный здесь принцип фазового анализа является весьма чувствительным средством выявления новых полиморфных модификаций веществ, в том числе и едва заметных молекулярно-полиморфных разностей, которые остаются неуловимыми обычными методами термического анализа.

Выражая практические следствия разрабатываемой нами теории молекулярной полиморфии, этот принцип должен иметь общее значение и может быть распространен на использование температурной зависимости и других свойств, коль скоро эти свойства окажутся достаточно чувствительными к молекулярно-полиморфным превращениям в жидких фазах.

Харьковский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступило
15 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Jaeger, Z. anorg. Chem., **101**, 1 (1917). ² С. С. Уразовский и И. А. Щербаков, ЖФХ, **22**, 417 (1948).