

Из каф. Общей химии,—зав. каф.—Рабинович И. В.

## К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ХОДОМ ВЯЗКОСТИ И СТРУКТУРОЙ ЖИДКОГО ВЕЩЕСТВА

*И. В. Рабинович*

Жидкость занимает положение промежуточное между газом и твердым телом, приближаясь к первому при высоких, а ко второму при низких температурах.

Первые теории жидкого состояния предполагали хаотическое, подобное как в сжатом газе, движение частиц в жидкости. Жидкое состояние предполагалось стоящим ближе к газовому, чем к твердому. При этом исходили из того, что возможен непрерывный переход между жидким и газовым состоянием, в то время, как переход из твердого состояния в жидкое происходит скачком.

Теория газов, в частности уравнение В.-Д.-Ваальса, передает этот непрерывный переход из жидкого состояния в газовое. Вообще уравнение В.-Д.-Ваальса частично охватывает и жидкое состояние. Так, это уравнение довольно удовлетворительно отображает зависимость объема жидкой углекислоты от давления при 30° (при более низких температурах результаты менее удовлетворительны). Правда постоянные  $a$  и  $b$  приходится применять немного иные чем для газообразной углекислоты.

Далее, принципиальное отличие их жидкого состояния от твердого видели в том, что жидкость не сопротивляется изменению своей формы, характеризуется сравнительно большой текучестью, в то время, как твердые тела сопротивляются изменению формы. Как уже указывалось, структура жидкости считалась совершенно аморфной, в то время, как вещество в твердом состоянии характеризуется правильностью расположения частиц, структурой кристаллической.

Если движение частиц жидкости считалось хаотическим, то поскольку частицы твердого тела связаны с определенными положениями равновесия, около которых они совершают колебания, считалось несомненным резкое различие между жидкостью и твердым телом. Дальнейшие исследования, однако показали, что жидкое состояние характеризуется рядом свойств, приближающих его к твер-

дому состоянию. Во-первых, следует указать на наличие веществ, которые можно причислить как к твердым, так и к жидким—так-называемые стекла и смолы или аморфные твердые тела. Они сопротивляются деформированию; температурная зависимость атомной теплоемкости аморфных тел сходна с таковой кристаллов триклинной системы; с другой стороны они характеризуются аморфностью структуры и не имеют точки перехода в капельно-жидкое состояние,—переход совершается не в определенной точке, а в интервале температур. Промежуточное же положение между твердым и изотропно-жидким состоянием занимают так-называемые «кристаллические» жидкости («мезоморфное» состояние Фриделя). Не обладая твердостью аморфных тел, они характеризуются анизотропностью некоторых свойств и в первую очередь двойным лучепреломлением. Они имеют, далее, определенную точку перехода как в твердое, так и в изотропно-жидкое состояние («точки прояснения»).

Что касается текучести, то жидкости характеризуются, конечно, относительно большой текучестью, однако, следует упомянуть и о способности металлов течь при их механической обработке и о достаточно ощутимой подвижности глетчерного льда.

Целый ряд работ, особенно последних 20 лет, показывают, что в отношении теплового движения и в отношении структуры, жидкость нельзя уподобить газу. Так, атомная теплоемкость жидкости (например, Na, K, Hg, Ag) при высоких температурах равна приблизительно 6 калориям, в то время как  $C_v$  у одноатомных газов равна 3 калориям. Из этого факта, как и из того факта, что величина  $C_v$  обычно одинакова в твердом и жидком состояниях и для многоатомных молекул, следует, что тепловое движение в жидком и твердом состоянии существенно не отличается, что молекулы жидкости совершают колебания около положений равновесия (правда, эти положения равновесия перемещаются), что, таким образом, частицы в жидком состоянии обладают потенциальной энергией по величине, равной, приблизительно, ее кинетической энергии.

Френкель<sup>2</sup>, даже считает, что если подвергнуть жидкость действию сил, направление которых колеблется с такой быстротой, что за время пребывания частицы в данном положении направление колебаний много раз изменится, то по отношению к таким силам жидкость будет, подобно твердому телу, сопротивляться изменению формы, обнаруживая тем самым и „твердость“.

Весьма интересным является факт убывания атомных теплоемкостей с повышением температуры при температу-

рах, близких к точке плавления, что может быть объяснено наличием групп, напоминающих частично „микрористаллики“; с повышением температуры эти группы разрушаются и на их разрушение затрачивается энергия. Поскольку этих групп при температурах близких к точке плавления больше, чем при более высоких температурах, величина теплоемкости и будет близ точки плавления большей, чем при более высоких температурах.

Теплоемкость жидкостей близ точки плавления даже больше таковой в твердом состоянии. Так, теплоемкость расплавленного олова больше на 13%, свинца на 25%, воды на 100%, чем у соответствующих твердых тел. Этот момент может быть также объяснен затратой энергии на „аморфизацию кристаллообразной структуры жидкости“, как выражается Френкель<sup>2</sup>.

Весьма большую работу по исследованию структуры жидкостей проделали Дебай<sup>3</sup>, Стюарт<sup>4</sup>, и др., проводившие эти исследования методом рентгеновского анализа.

Впервые рентгенограмма жидкости была получена Дебаем и Шеррером. Они получили рентгенограмму тонкой струи бензола своим обычным методом. На фотопленке было получено кольцо, отделенное вполне отчетливо от центрального пятна.

Образование этого кольца могло быть результатом:

1) внутримолекулярной дифракции (кольца могут образоваться в результате рассеивания правильно расположенными в молекуле атомами);

2) межмолекулярной дифракции.

Вопрос был решен Кеезомом (в 1922 году), который показал, что одноатомные сжиженные газы, как, например, аргон, дают ясно выраженные максимумы интенсивности. Очевидно, что эти максимумы не могли быть приписаны внутримолекулярной дифракции (молекулы одноатомные). Поскольку основные работы по рентгеновскому исследованию органических жидкостей проводились Стюартом и его сотрудниками, на его работах следует остановиться. Стюарт и сотрудники исследовали ионизационным методом ряд алкоголей, органических кислот и друг. На кривых ионизации получались два максимума. Положение второго максимума оказалось одинаковым для всех исследованных жидкостей. Стюарт, поэтому, предположил, что  $d_2$ , получаемое из него (второго максимума), дает расстояние между осями двух параллельно расположенных молекул. Вычисленное, по формуле Брэгга,  $d_2$  оказалось равным 4,6 Å, что согласуется с размером поперечника молекул, полученным Адамом при исследовании мономолекулярных пленок жирных кислот на поверхности воды. По Адаму этот поперечник оказывается равным 4,58 Å.

Наоборот, первый максимум от вещества к веществу, с увеличением содержания числа групп  $\text{CN}_2$ , сдвигается в сторону меньших углов.  $d_1$  вычисленное из его положения (положение 1-го максимума) увеличивается на одну и ту же величину—1,54 Å при переходе к соединению, у которого число  $\text{CN}_2$  групп на единицу больше.  $d_1$ , таким образом, дает длину молекулы.

Поскольку максимумы, как следует из сказанного, являются результатом рассеивания волн от молекулярных плоскостей, то они говорят за упорядоченное расположение этих молекул, ибо они (максимумы на кривых ионизации) могут образоваться лишь в случае параллельного расположения большого числа плоскостей.

Правда, если работы Стюарта, как и других исследователей, говорят за упорядоченное расположение частиц в жидкости, то какова конкретно эта упорядоченность, структура той или иной органической жидкости, сказать нельзя (можно лишь делать те или иные предположения), ибо максимумы на кривых ионизации (как и на пленке) получаются не резкие, а размытые. Считать, что жидкость состоит из маленьких кристаллических обломков нельзя, так как максимум ионизации твердой и жидкой фаз не тождественны, хотя частично и аналогичны. Это показали в последующих работах, как Стюарт и Морроу, так и другие авторы.

Стюарт поэтому считает, что молекулы жидкости образуют группы, в которых молекулы более или менее правильно ориентированы, однако, строго правильного расположения (как в кристаллах) в группах отсутствует. Будучи правильно расположены, частицы в группе находятся друг от друга то на немного больших, то на немного меньших расстояниях. Сами группы располагаются в жидкости весьма разнообразно (по закону случая).

Группы, образуемые молекулами одинаковой ориентации, слишком малы, чтобы могла проявиться, например, оптическая анизотропия.

К такому взгляду на структуру жидкости приходят в настоящее время большинство исследователей, причем группы из ориентированных молекул некоторые называют „микрористалликами“, а Стюарт называет их „циботактическими“ группами. То обстоятельство, что плотность жидкости мало отличается от плотности твердого тела, сильно отличаясь от таковой газа (за исключением температур, весьма близких к критическим), что межмолекулярные силы жидкости, таким образом, ближе к таковым твердого тела результатом чего, между прочим, является большая величина внутреннего давления жидкост-

тей) делает, вполне естественным квазикристалличность жидкого вещества.

II. Квазикристалличность структуры относится как к нормальным, так и к ассоциированным жидкостям. Очевидно, однако, что группы из ориентированных молекул („микрорекристаллики“) не идентичны ассоциированным комплексам, в которых молекулы, должно быть, связаны куда более прочно. Если образование групп может обуславливаться лишь одними вандерваальсовскими силами, то ассоциированными, являются жидкости значительно полярные, следовательно, ассоциирование обусловлено, главным образом, электростатическим взаимодействием молекул. Связь молекул в ассоциированных группах настолько сильна, что эти группы можно отождествлять с молекулами данного вещества в жидком состоянии. В некоторых случаях даже значительное повышение температуры мало изменяет степень ассоциации, как это имеет место, например, в случае уксусной кислоты.

Можно полагать, поэтому, что в случае ассоциированных жидкостей элементарными частицами „микрорекристаллика“ являются не одиночные молекулы, а комплексы таких молекул (ассоциированные комплексы). Отождествление этих комплексов с молекулами в жидком состоянии вытекает хотя бы из того, что ассоциированные жидкости ведут себя в отношении громадного количества свойств совсем иначе, чем нормальные. Действительно, жидкости относятся к нормальным или ассоциированным в зависимости от степени приложимости к ним правила Трутона, ур-ия Этвеша—Рамзая, ф-лы Бачинского, законов Рауля и т. д.<sup>5</sup>

Для веществ ассоциированных молекулярные веса в жидком состоянии нужно принять большими, чем в газовом, чтобы они подчинялись указанным ур-иям и формулам \*).

III. Одно из основных положений теории вязкости—закон Бачинского<sup>6</sup> гласит: вязкость и свободный об'ем находятся в обратно-пропорциональной зависимости. Количественным выражением этого закона является формула:

$$\mu = \frac{c}{v - \omega} \quad (1)$$

где  $\mu$  — коэффициент вязкости,  $v$  — удельный об'ем,  $\omega$  — предельный об'ем ( $\omega$  приблизительно равна постоянной  $\underline{b}$

---

\*) Следует, однако, полагать, что неподчинение ассоциированных жидкостей некоторым закономерностям есть результат не только ассоциации, но и других причин. Уже частичное различие в характере межмолекулярных полей само по себе может привести к различию свойств веществ.

ур-ия В-д-Ваальса), а  $\nu$ — $\omega$ , таким образом, свободный об'ем  $C$  — некоторая постоянная.

Бачинский<sup>7</sup> об'ясняет обратную пропорциональность между вязкостью и свободным об'емом, полагая, что вязкость обуславливается временным сцеплением частиц на границе передвигающихся друг относительно друга слоев. Тенденция же к сцеплению с увеличением удельного об'ема, (а значит и свободного об'ема), убывает \*).

IV. Если считать структуру жидкого вещества квазикристаллической и учитывая обратную пропорциональность между вязкостью и свободным об'емом, приходим к выводу, что темп уменьшения вязкости с температурой должен замедляться с повышением последней. Действительно, к увеличению свободного об'ема в результате термического расширения прибавляется увеличение его (свободного об'ема) в результате разрушения „микрочастиц“. Поскольку, очевидно, концентрация последних большая при низких температурах, распад при низких температурах долже быть также больший, и поэтому темп уменьшения вязкости с температурой должен замедляться с ее повышением.

У ассоциированных жидкостей это замедление должно быть особенно большим, поскольку кроме распада „микрочастиц“ в этом случае происходит распад и ассоциированных комплексов.

V. Для проверки этого положения была использована формула

$$\mu T^n = \text{const} \quad (3)$$

аналогичная формула Бачинского<sup>10</sup>

$$\mu T^3 = \text{const}$$

поскольку эта формула не содержит неимеющих физического смысла констант и передает самым непосредственным образом зависимость вязкости от температуры.

\*) Исходя из идеи о квазикристалличности жидкого вещества, Андраде<sup>8</sup> и Френкель<sup>9</sup> приходят к сходному взгляду на механизм вязкости. Тенденция к (временному) сцеплению на границе передвигающихся друг относительно друга слоев, определяющая вязкость, есть следствие характерной для жидкости тенденции к образованию групп из ориентированных молекул. Прочность групп, а, значит, и сила сцепления определяется потенциальной энергией частиц, а последняя (потенциальная энергия) в свою очередь является функцией температуры в форме, определяемой законом распределения энергии Больцмана. Учитывая, далее, зависимость потенциальной энергии частиц от удельного об'ема, Андраде приходит к следующему выражению для температурного хода вязкости:

$$\mu \nu^{1/3} = A e^{-\frac{C}{\nu T}} \quad (2)$$

где  $A$  и  $C$  — константы, а  $T$  — температура по абсолютной шкале, при которой измеряется вязкость. Уравнение (2) отображает температурный ход вязкости, как нормальных, так и ассоциированных жидкостей.

Прологарифмировав (3) получим:

$$\lg \mu = C' - n \lg T \quad (4)$$

Это выражение дает возможность определить величину показателя  $n$  для различных интервалов температур (по графику функции (4)). Согласно изложенного в пункте IV, значение  $n$  должно с температурой уменьшаться. Значения  $n$  в различных интервалах температур и ход определения приведены в таблице 1-ой (для 20 нормальных жидкостей); в таблицах 2—8 помещены значения  $n$  и  $\lg (\mu T^n)$  для семи жидкостей (октан, уксусная и масляная кислоты, метиловый, бутиловый, амиловый, алкоголя и вода \*).

Из них все, за исключением октана, сильно ассоциированы.

VI. Как видно из таблицы,  $n$  с увеличением температуры действительно уменьшается. У ассоциированных жидкостей уменьшение  $n$  с температурой более стремительно, чем у жидкостей нормальных.

Из таблиц далее видно, что: а) значение  $n$  у ассоциированных жидкостей гораздо больше, чем у нормальных; б) у ассоциированных жидкостей с большим молекулярным весом  $n$  уменьшается с температурой более быстро, чем у ассоциированных жидкостей с меньшим молекулярным весом (если те и другие принадлежат к одному классу соединений). Так, в исследованных интервалах температур среднее изменение  $n$  на градус у уксусной кислоты равно 0,009; у масляной кислоты—0,012; у метилового алкоголя—0,011; у бутилалкоголя—0,018; у амилалкоголя—0,028; и у воды—0,046. \*) в гомологических рядах жирного ряда с увеличением молекулярного веса значения  $n$  (темп уменьшения вязкости с температурой) увеличиваются, как в случае нормальных, так и в случае ассоциированных жидкостей.

---

\*) В таблицах использованы значения вязкости Торпа и Роджера, взятые из X тома справочника физ. - технических величин технической энциклопедии, за исключением данных для алкоголей, взятых из таблиц Ландольта за 1923 г. (данные также Торпа и Роджера).

## Изменение температурного хода вязкости с температурой

Таблица № 1

Название вещества	T	lgT	Отрезки по оси lgT	$\mu \cdot 10^3$	lg ( $\mu \cdot 10^3$ )	Отрезки по оси lg $\mu$	$\eta$
Метилиодид . . . . .	273,62	2,4371	—	5,914	0,7719	—	—
	289,01	2,4609	238	5,064	0,7045	674	2,83
	300,42	2,4777	168	4,564	0,6593	452	2,69
	313,16	2,4957	180	4,09	0,6117	476	2,64
Этилиодид . . . . .	273,48	2,4368	—	7,167	0,8553	—	—
	294,00	2,4683	315	5,782	0,7621	932	2,96
	318,44	2,5030	347	4,621	0,6647	974	2,81
	342,58	2,5347	317	3,792	0,5789	858	2,71
Пропилиодид . . . . .	273,50	2,4369	—	9,34	0,9703	—	—
	301,51	2,4793	424	6,73	0,8280	1423	3,36
	328,79	2,5169	376	5,16	0,7126	1154	3,07
	357,08	2,5527	358	4,06	0,6085	1041	2,91
Изопропилиодид . . . . .	273,50	2,4369	—	8,75	0,9420	—	—
	296,63	2,4722	353	6,64	0,8222	1198	3,39
	322,63	2,5087	365	5,09	0,7067	1155	3,16
	361,92	2,5586	499	3,61	0,5575	1492	3,00
Изобутилиодид . . . . .	273,65	2,4372	—	11,54	1,0622	—	—
	307,04	2,4872	500	7,39	0,8686	1936	3,87
	338,31	2,5293	421	5,36	0,7292	1394	3,31
	371,04	2,5694	401	4,03	0,6053	1209	3,09
	389,27	2,5902	208	3,49	0,5428	625	3,00
Метилэтилкетон . . . . .	273,52	2,4370	—	5,361	0,7292	—	—
	301,56	2,4793	423	3,861	0,5867	1425	3,37
	329,12	2,5174	381	2,944	0,4689	1178	3,09
	349,45	2,5434	260	2,465	0,3918	771	2,97
Метилпропилкетон . . . . .	273,58	2,4371	—	6,404	0,8064	—	—
	308,63	2,4891	523	4,234	0,6267	1797	3,44
	345,94	2,5390	496	2,980	0,4742	1525	3,17
	371,97	2,5705	315	2,400	0,3802	940	2,98
Диэтилэфир . . . . .	279,89	2,4470	—	2,668	0,4262	—	—
	290,32	2,4629	159	2,410	0,3820	442	2,78
	300,42	2,4777	148	2,201	0,3426	394	2,66
	305,24	2,4846	69	2,096	0,3214	212	3,07
Этилпропилэфир . . . . .	273,55	2,4370	—	3,953	0,5968	—	—
	293,52	2,4676	306	3,165	0,5003	965	3,15
	313,18	2,4958	282	2,599	0,4148	855	3,03
	333,37	2,5229	271	2,159	0,3342	806	2,97
Дипропилэфир . . . . .	273,78	2,4374	—	5,359	0,7291	—	—
	297,86	2,4740	366	3,985	0,6004	287	3,52
	321,26	2,5068	328	3,114	0,4933	1071	3,26
	345,79	2,5388	320	2,469	0,395	1008	3,15
	361,21	2,5578	190	2,154	0,332	593	3,12



Название вещества	T	lgT	Отрезки по оси lgT	$\mu \cdot 10^3$	lg ( $\mu \cdot 10^3$ )	трески по оси lg $\mu$	n
Гексан . . . . .	274,00	2,4377	—	3,931	0,5945	—	—
	287,95	2,4593	216	3,378	0,5286	659	3,05
	298,59	2,4751	158	3,035	0,4821	465	2,94
	336,79	2,5273	522	2,143	0,3310	1511	2,9
Изогексан . . . . .	273,81	2,4374	—	3,688	0,5668	—	—
	288,46	2,4601	227	3,147	0,4979	689	3,03
	328,63	2,5167	566	2,151	0,3826	1653	2,92
Гептан . . . . .	279,63	2,4466	—	4,797	0,6810	—	—
	291,94	2,4697	231	4,027	0,6050	760	3,29
	328,23	2,5162	465	2,890	0,4609	1441	3,10
	365,41	2,528	466	2,096	0,3214	1495	3,00
Изогептан . . . . .	273,62	2,4371	—	4,743	0,6760	—	—
	297,83	2,4739	368	3,607	0,5571	1189	3,23
	322,21	2,5081	342	2,839	0,4532	1079	3,04
	361,61	2,5582	501	2,012	0,3036	1496	2,99
Октан . . . . .	273,45	2,4369	—	7,00	0,8451	—	—
	296,12	2,4715	346	5,20	0,7160	1291	3,73
	327,93	2,5158	443	3,67	0,5647	1513	3,42
	395,27	2,5969	811	2,04	0,3096	2551	3,14
Бензол . . . . .	280,87	2,4485	—	7,890	0,8971	—	—
	305,27	2,4845	360	5,470	0,7380	1591	4,40
	330,57	2,5192	347	4,017	0,6039	1341	3,88
	348,6	2,5422	230	3,329	0,5223	816	3,58
Толуол . . . . .	273,46	2,4369	—	7,655	0,8839	—	—
	303,45	2,4821	452	5,184	0,7146	1693	3,74
	333,38	2,5229	408	3,799	0,5797	1349	3,30
	364,94	2,5622	393	2,877	0,4589	1208	3,07
	380,28	2,5801	179	2,554	0,4072	517	2,89
Ксилол орто . . . . .	273,69	2,4373	—	10,93	1,0385	—	—
	312,0	2,4948	575	6,28	0,7980	2406	4,18
	351,98	2,5465	517	4,16	0,6191	1789	3,46
	389,81	2,5908	443	3,02	0,4800	1391	3,14
	414,34	2,6173	265	2,52	0,4015	786	2,72
Ксилол мета . . . . .	273,44	2,4368	—	7,99	0,9025	—	—
	308,17	2,4887	519	5,13	0,7101	1924	3,71
	344,4	2,5370	483	3,66	0,5635	1466	3,03
	382,95	2,5831	461	2,69	0,4297	1333	2,90
	408,48	2,6111	280	2,25	0,3521	776	2,77
Ксилол пара . . . . .	281,48	2,4494	—	7,52	0,8762	—	—
	315,05	2,4883	489	4,98	0,6972	1790	3,66
	350,47	2,5446	463	3,53	0,5477	1495	3,23
	374,14	2,5730	284	2,90	0,4624	853	3,00
	408,41	2,6111	381	2,25	0,3522	1102	2,89

О к т а н

Таблица № 2

T	lgT	n	nlgT	$\mu \cdot 10^3$	lg ( $\mu \cdot 10^3$ )	lg ( $\mu T^n$ )	lg ( $\mu T^3$ )
273,45	2,4369	3,7	9,0165	7,0	0,8451	6,861	5,154
275,38	2,4554	3,7	9,0849	5,94	0,7738	6,858	5,138
296,12	2,4715	3,7	9,1445	5,20	0,7160	6,800	5,129
306,16	2,4860	3,42	8,5011	4,63	0,6666	6,167	5,122
317,09	2,5012	3,42	8,5531	4,11	0,6138	6,166	5,116
327,93	2,5158	3,42	8,6040	3,67	0,5647	6,168	5,110
361,53	2,5581	3,14	8,0324	2,69	0,4297	5,462	5,103
371,72	2,5702	3,14	8,0704	2,47	0,3927	5,463	5,102
395,27	2,5969	3,14	8,1542	2,04	0,3096	5,463	5,099

Уксусная кислота

Таблица № 3

T	lgT	n	nlgT	$\mu \cdot 10^3$	lg ( $\mu \cdot 10^3$ )	lg ( $\mu T^n$ )
304,0	2,4828	4,33	10,757	10,25	1,010	8,767
313,0	2,4955		10,805	9,03	0,955	8,760
321,7	2,5074	4,02	10,079	8,6	0,906	7,985
330,7	2,5194		10,128	7,21	0,858	7,986
341,3	2,5331	3,85	9,752	6,38	0,804	7,556
349,9	2,5439		9,794	5,80	0,763	7,557
357,7	2,5532		9,830	5,34	0,727	7,557
367,2	2,5649	3,60	9,233	4,84	0,584	6,917
376,1	2,5753		9,271	4,45	0,648	6,919
385,8	2,5863		9,310	4,06	0,608	6,918

Масляная кислота

Таблица № 4

T	lgT	n	nlgT	$\mu \cdot 10^3$	lg ( $\mu \cdot 10^3$ )	lg ( $\mu T^n$ )
276,4	2,4415	5,56	21,28	1,3280	13,6724	12,000
291,2	2,4642		15,91	1,2017	13,7995	12,031
305,0	2,4843	4,7	12,63	1,1014	11,6762	9,777
317,7	2,5020		10,49	1,0208	11,7594	9,780
332,6	2,5219	4,1	8,60	0,9245	10,3398	8,274
346,6	2,5398		7,27	0,8615	10,4132	8,274
359,7	2,5559	3,9	6,28	0,7980	9,9680	7,766
374,4	2,5733		5,37	0,7300	10,0358	7,766
388,0	2,5888	3,65	4,70	0,6721	9,4491	7,121
403,2	2,6055		4,08	0,6107	9,5100	7,121
418,2	2,6214		3,58	0,539	9,5681	7,122
429,0	2,6325		3,27	0,5145	9,6082	7,123

Метилловый алкоголь

Таблица № 5

T	lgT	n	nlgT	$\mu \cdot 10^3$	lg( $\mu \cdot 10^3$ )	lg( $\mu T^n$ )
273	2,4361	4,68	11,401	8,166	0,912	9,313
283	2,4517		11,474	6,901	0,838	9,312
293	2,4668	4,00	9,867	5,957	0,775	7,642
303	2,4814		9,925	9,204	5,716	7,641
313	2,4955		9,982	4,565	0,659	7,641
323	2,5092		10,035	4,029	0,605	7,641
333	2,5224		10,089	3,571	0,552	7,641

Бутиловый алкоголь

Таблица № 6

T	lgT	n	nlgT	$\mu \cdot 10^3$	lg( $\mu \cdot 10^3$ )	lg( $\mu T^n$ )
273	2,4361	8,08	19,684	51,856	1,714	18,398
283	2,4571		19,810	38,728	1,588	18,398
293	2,4668	7,83	19,429	22,672	1,355	17,784
303	2,4814		19,428	22,672	1,355	17,784
313	2,4955	7,40	18,466	17,816	1,250	16,716
323	2,5092		18,568	14,110	1,149	16,717
333	2,5224	7,00	17,657	11,390	1,056	15,713
343	2,5352		17,747	9,295	0,968	15,715
353	2,5477	6,6	16,815	7,656	0,884	14,699
363	2,5599		16,895	6,377	0,804	14,699
373	2,5717	6,1	15,687	5,395	0,732	13,419
383	2,5832		15,757	4,602	0,662	13,419

Амиловый алкоголь (оптически неактивный).

Таблица 7

T	lgT	n	nlgT	$\mu \cdot 10^3$	lg( $\mu \cdot 10^3$ )	lg( $\mu T^n$ )
273	4,4361	10	24,361	87,62	1,943	23,304
283	2,4517		24,517	61,07	1,786	23,303
283	2,4517	9,54	23,390	61,07	1,786	22,176
293	2,4668		23,533	42,90	1,642	22,175
303	2,4814	8,9	22,084	32,24	1,510	20,594
313	2,4955		22,209	24,32	1,386	20,395
313	2,4955	8,6	21,461	24,32	1,386	19,847
323	2,5092		21,579	18,63	1,270	19,849
333	2,5224	8,0	20,179	14,51	1,162	18,341
343	2,5352		20,282	11,52	1,061	18,343

T	lgT	n	nlgt	$\mu \cdot 10^3$	lg ( $\mu \cdot 10^3$ )	lg ( $\mu \cdot T^n$ )
343	2.5352	7.14	18.862	11.52	1.061	16.923
353	2.5477		18.955	9.27	0.967	16.922
363	2.5599	7.01	17.919	7.60	0.881	15.800
373	2.5717		18.001	6.30	0.799	15.800
373	2.5717	6.43	16.536	6.30	0.799	14.335
383	2.5832		16.609	5.31	0.725	14.334
393	2.5943	6.06	15.722	4.53	0.656	13.378
403	2.6053		15.788	3.90	0.591	13.378

## В о д а

Таблица 8

T	lgT	n	nlgt	$\mu \cdot 10^3$	lg $\mu \cdot (10^3)$	lg ( $\mu \cdot T^n$ )
273	2.4361	8.66	21.097	17.938	1.253	19.350
283	2.4517		21.233	13.097	1.116	19.349
293	2.4668	7.00	17.268	10.087	1.003	15.271
303	2.4814		13.370	8.004	0.903	15.273
313	2.4955	5.5	13.725	6.536	0.815	11.540
323	2.5092		13.800	5.492	0.739	11.539
333	2.5224	5.0	12.612	4.699	0.672	10.284
343	2.5352		12.676	4.071	0.609	10.285
353	2.5477	4.2	10.700	3.570	0.552	8.252
363	2.5599		10.751	3.166	0.500	8.251
373	2.5717		10.801	2.839	0.453	8.254

Для приведенных в таблице 1-й соединений ароматического ряда этой закономерности не наблюдается.

VII. Таким образом, получено подтверждение положения о замедлении темпа уменьшения вязкости с увеличением температуры (п. IV). Уменьшение  $n$  с температурой, как уже указывалось, вполне объяснимо разрушением „микрористалликов“. Более быстрый темп этого уменьшения у ассоциированных жидкостей, а также и большая абсолютная величина  $n$  их, есть результат распада ассоциированных комплексов.

Что же касается более быстрого уменьшения  $n$  у жидкостей с большим молекулярным весом, то оно может быть результатом происходящего с увеличением молекулярного веса уменьшения устойчивости ассоциированных комплексов и „микрористалликов“.

Темп изменения  $\eta$  у уксусной кислоты и метилового алкоголя не сильно отличается от такового у нормальных жидкостей, и поэтому в значительной степени является результатом разрушения „микрористалликов“; распад же ассоциированных комплексов у этих веществ, должно быть, не очень велик; их комплексы относительно сильно устойчивы.

Наоборот, изменение  $\eta$  у бутилового, амилового алкоголя и воды весьма сильно отличается от такового у нормальных жидкостей. У этих жидкостей, очевидно, происходит довольно сильный распад ассоциированных комплексов. Меньшая устойчивость последних у соединений выше стоящих в гомологическом ряду, вполне естественна—чем длиннее неполярные остатки, тем слабее связь между ассоциирующими молекулами.

Возможно, что с увеличением молекулярного веса и „микрористаллики“ становятся более рыхлыми, чем и объясняется увеличение  $\eta$  с увеличением молекулярного веса, и для соединений неассоциированных жирного ряда.

Определение влияния молекулярного веса на температурный ход вязкости для соединений ароматического ряда затруднительно.

Если в жирном ряду при переходе от соединения с меньшим молекулярным весом к соединению с большим молекулярным весом не происходит изменений конфигурации молекулы, то этого нельзя сказать про ароматический ряд. Так, например, конфигурация бензола и толуола, очевидно, не тождественна. Влияние структуры становится ясным при сравнении трех ксилолов. Так, при 30—40°  $\eta$  ортоксилола немногим более 4-х; при этих температурах  $\eta$  мета-и параксилолов равно 3,7.

Близ точки кипения значения  $\eta$  трех ксилолов также неодинаковы. В случае соединений ароматического ряда влияние молекулярного веса на температурный ход вязкости, следует полагать, затушевывается влиянием структуры.

В заключение остановимся на связи между величиной показателя  $\eta$  и степенью ассоциации.

Величина  $\eta$ , как следует из предыдущего, зависит не только от степени ассоциации, но и от степени устойчивости ассоциированных комплексов. Величина показателя  $\eta$  может в ряде случаев быть у веществ с меньшей степенью ассоциации большей, чем у веществ более ассоциированных, если только первые сильно уступают вторым в смысле прочности комплексов.

Однако, в ряде случаев значения  $\eta$  дают все же возможность судить не только о степени устойчивости, но и (качественно) о степени ассоциации.

Так, молекулярный вес октана равен 114; значение показателя  $n_D$  у октана вблизи точки кипения равно 3,14. Между тем, у амилалкоголя, молекулярный вес которого меньше (=88),  $n_D$  вблизи точки кипения равен 6-ти, а в интервале 273°—283° абс. даже 10-ти. Такие значения  $n_D$  говорят о весьма сильной ассоциации алкоголя, ибо только большая степень ассоциации может обусловить настолько сильный распад, который привел бы к значениям показателя  $n_D$  порядка 6—10. То обстоятельство, что у воды при ее относительно малом молекулярном весе (18), величина  $n_D$  не спускается ниже 4,2 (в точке кипения), а в интервале 273°—283° абс. равна 8,66; тот факт, что среднее изменение показателя  $n_D$  на градус у воды больше, чем у любой другой жидкости (равно в интервале 273°—373° абс. 0,046) говорит за весьма сильную степень ассоциации воды. Если принять во внимание большое различие молекулярных весов амилалкоголя и воды и учтя, далее, что плотность паров обоих веществ не показывает ассоциации в парах и что скрытая теплота парообразования воды больше, чем у амилалкоголя, то можно утверждать, что вода ассоциирована сильнее амил-алкоголя. Из этих же соображений можно сделать вывод, что алкоголи ассоциированы сильнее кислот.

### Л и т е р а т у р а

1. Эйкен. — Введение в физическую химию. Глава „Жидкости“, изд. 1929 г.;
2. Френкель. — Усп. Физ. Наук, т. XVII, вып. 7 (1936).
3. Дебай—Усп. Физ. Наук, т. XIV, вып. 7 (1934).
4. Stewart. — Trans. Far. Soc. Дискуссия о жидких кристаллах (1933г.).
5. Турнер. — Molecular Association (1915 г.), а также Longinescu, „Chem. Reviews“, 6, 381 стр. (1929 г.).
6. Бачинский.—Временник об-ва им. Леденцова, № 3 (1913), а также Zs. ph. Chem. 84, 643 стр. (1913 г.).
7. Andrade.—Nature, 125, 309 стр. (1930); Phil. Mag. (7), 17, 699 стр. (1934).
8. Френкель. — Phys. Zs. d. Sowjetunion, I, 498 стр. (1932 г.);  
Его же — Теория твердых и жидких тел, гл. 2—3 (1934 г.).
9. A. Batshinski.—Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou 1 и 2 (1901 г.).