

## О РАСТВОРАХ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАДМИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ

С. Карпачев и А. Стромберг

Систематическое исследование растворов металлов в расплавленных солях было начато Лоренцем, Аппельбергом и др.<sup>1</sup> Указанные авторы занимались только определением величин растворимости различных металлов, причем вопрос о выяснении природы подобных растворов в перечисленных работах по существу не ставился. Интересные попытки в этом направлении были сделаны Эйтелем и Ланге<sup>2</sup>. Эти исследователи, изучая растворы свинца в его хлориде при помощи ультрамикроскопа и наблюдая эффект Тиндаля, опровергли гипотезу Лоренца, предполагавшего, что растворение металла связано с образованием коллоидного раствора. Однако в надежности экспериментов Эйтеля и Ланге, в особенности касающихся изучения эффекта Тиндаля, можно сомневаться.

Велеру и Гунтцу<sup>3</sup>, изучавшим растворы кальция и бария в их расплавленных хлоридах, удалось выделить из подобных растворов вещества, которые они считают субгалоидами упомянутых металлов. Однако вопрос о природе этих субсоединений Велером и Гунтцем не был решен.

Растворимость металлического кадмия в его расплавленном хлориде была достаточно подробно изучена Атенем<sup>4</sup>, который получил диаграмму плавкости  $Cd - CdCl_2$ .

Растворимость кадмия в различных его галоидных солях и влияние на величину растворимости добавок различных солей изучались Гевеси и Левенштейном<sup>5</sup>.

Хотя в работе Гевеси и Левенштейна содержится весьма обширный фактический материал, все же на его основе не представляется возможным сделать какие-либо достаточно обоснованные заключения о природе растворов кадмия.

Магнус и Гейман<sup>6</sup>, исследуя коэффициент распределения кадмия между расплавленной солью и сплавом кадмия с висмутом, приходят к заключению, что кадмий растворяется в расплавленной соли атомно. Такое заключение о природе растворов кадмия весьма правдоподобно, но все же эксперименты Магнуса и Геймана вызывают известное сомнение в смысле точности. Таким образом результаты, полученные этими авторами, нуждаются в проверке другими методами.

Для решения задачи мы воспользовались методом, состоящим в изучении зависимости потенциала угольного электрода в определенном расплавленном электролите от концентрации металла, растворенного в этом электролите.

В качестве электролита нами была выбрана смесь хлоридов кадмия, калия и натрия следующего состава: 50% мол.  $CdCl_2$ , 25% мол.  $KCl$  и 25% мол.  $NaCl$ . Измерения производились в специальной аппаратуре из тугоплавкого стекла, которая изображена на рис. 1.

В сосудики 1 и 3 помещалось некоторое количество металла, и затем металл расплавлялся. Уровень жидкого металла поднимался выше нижних концов капилляров 8, и, таким образом, устранялась возможность соприкосновения железной проволоки 7 с расплавленным электролитом. Для предотвращения окисления металла его расплавление производилось в атмосфере сухого углекислого газа. Для экспериментов мы пользовались химически чистыми металлами фирмы Кальбаум

После заполнения прибора металлом расплавленный электролит наливался с помощью специальной пипетки во все три сосудика. Через жидкую соль, находящуюся в сосудике 2, некоторое время барботировался сухой хлористый водород для удаления последних остатков окислов и основных солей.

Далее прибор запаивался таким образом, чтобы все части прибора находились внутри печи с целью воспрепятствовать испарению солей и металла и конденсации их на холодных частях прибора. Затем начинались измерения. Следует отметить, что капилляры, соединяющие сосудики 1 и 3 с сосудиком 2, забивались осадком, применяющимся для тиглей Гуча, для того чтобы максимально уменьшить диффузию. Растворения асбеста в расплавленном электролите замечено нами не было. Расплавленный электролит, находящийся в сосудиках 1 и 3, был извлечен металлом, в то время как электролит в сосудике 2 в начале эксперимента не содержал металла.

Путем пропускания электрического тока определенной силы в течение определенного промежутка времени через электролит, один из которых находился в сосудике 2, а другой в сосудике 3, выделялись в сосудике 2 определенные количества металла, которые растворялись в расплавленном электролите, заполняющем сосудик 2. Таким образом осуществлялось постепенное увеличение содержания в расплавленном электролите растворенного металла.

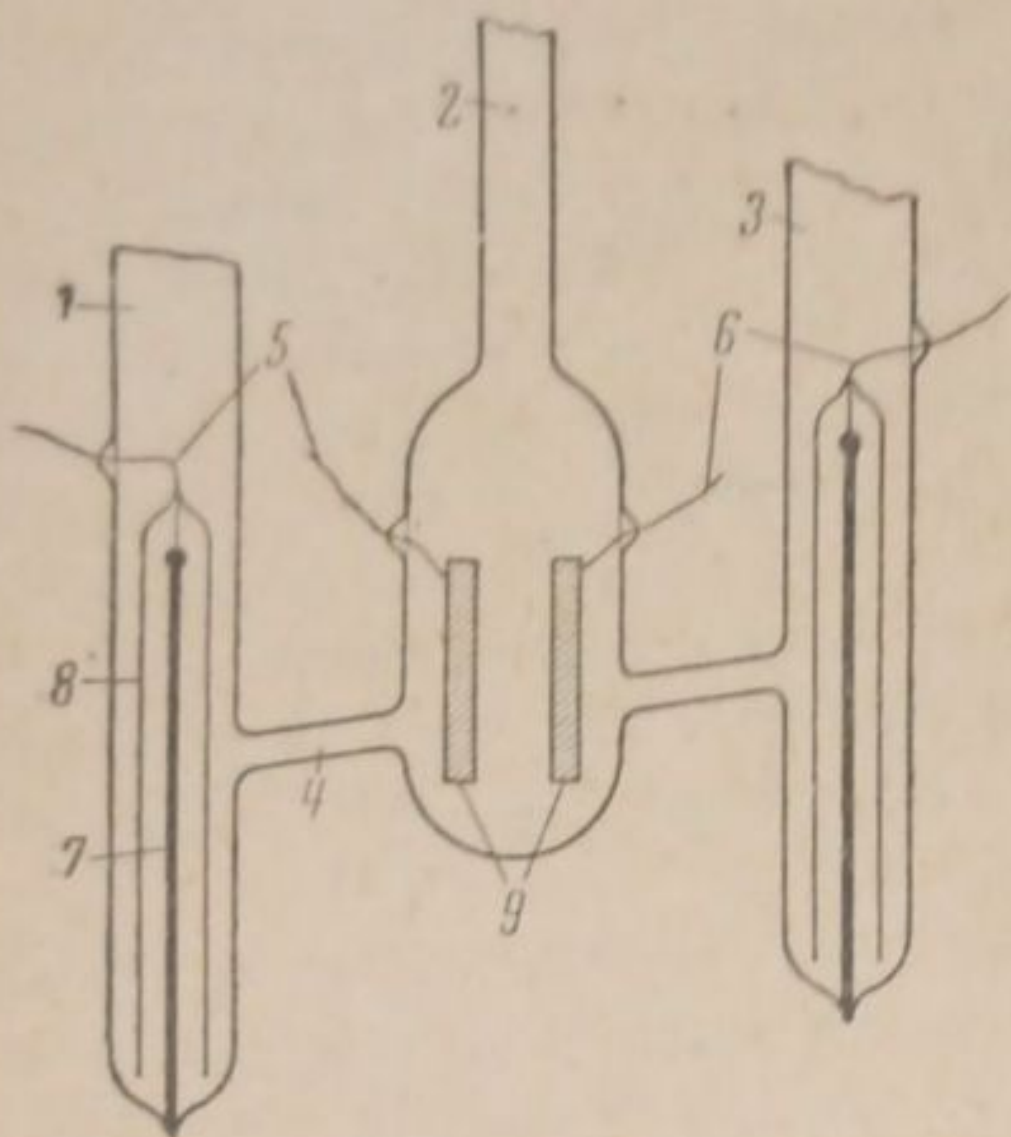


Рис. 1. 1, 2 и 3 — стеклянные сосуды; 4 — капилляр; 5 и 6 — платиновые проволочки; 7 — железная проволока, при помощи которой осуществлялся контакт с жидким кадмием; 8 — капилляр, защищающий железную проволоку от соприкосновения с расплавленным электролитом; 9 — угольные электроды

таким образом хлористый водород сушился при помощи безводного хлористого кальция и пятиоксида фосфора.

Все эксперименты проведены при температуре  $700^{\circ}$ . Указанная температура поддерживалась во время эксперимента с точностью до  $2^{\circ}$  при помощи специального терморегулятора. Терморегулятор был смонтирован по схеме Стрелкова, которая, однако, была нами в отдельных своих частях существенно изменена. Основной частью терморегуляторного устройства так же, как и в схеме Стрелкова, являлся мост Уитстона. Одно из четырех сопротивлений моста было выполнено в виде плагиновой спирали, намотанной на кварцевый каркас, и находилось в печи. Сопротивления моста подбирались таким образом, чтобы равновесие моста имело место при  $700^{\circ}$ . Понижение температуры вызывало отклонение стрелки гальванометра. Отклоняясь, стрелка гальванометра открывала щель, через которую свет от лампы попадал на цезионный фотоэлемент. Ток фотоэлемента, протекая по емкостному сопротивлению, включенному между катодом и сеткой тиратрона, вызывал зажигание последнего. Ток тиратрона приводил в действие ртутное реле, которое закорачивало один из реостатов в цепи печи. Повышение температуры выше  $700^{\circ}$  не могло вызвать открывание щели благодаря наличию специального ограничителя.

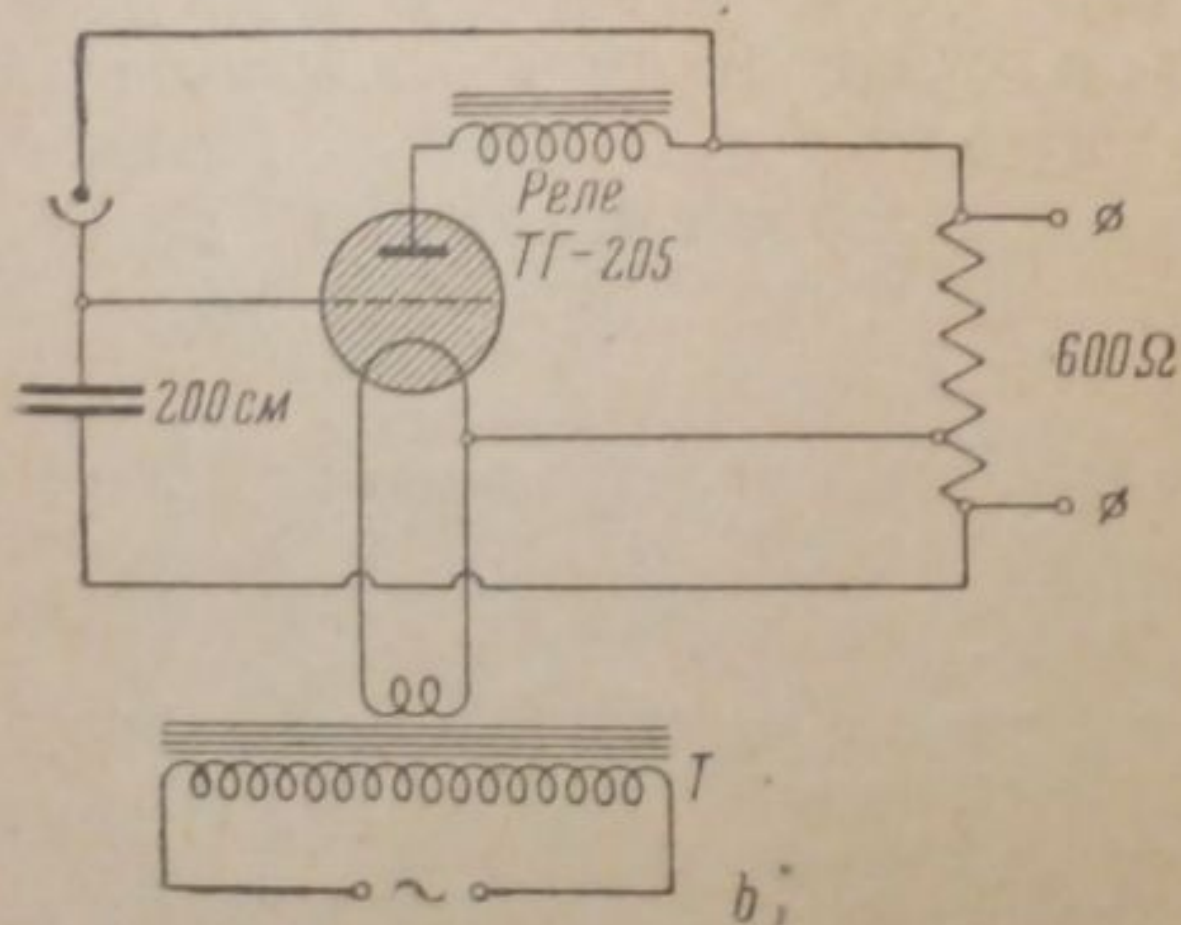


Рис. 2

Схема включения тиратрона и фотоэлемента представлена на рис. 2.

Благодаря применению тиратрона, от-

пала необходимость в выпрямительном и усилительном устройствах. В остальных частях схемы также значительно упростилась. Применяя мощные тиристоры, можно обойтись даже без ртутного реле и питать печь непосредственно током тиристора.

Результаты потенциометрических измерений помещены в табл. 1. На рис. 3 представлена графически зависимость потенциала угольного катода от логарифма концентраций растворенного металла.

Таблица 1  
Электролит

30 мол. % $\text{CdCl}_2$ 25 мол. % $\text{KCl}$	и 25 мол. % $\text{NaCl}$
Концентрация растворенного кадмия г атом/л	Потенциал угольного электрода в мВ
0,059	77
0,118	52
0,177	38
0,235	24
0,294	14
0,353	8,4
0,412	5,8
0,471	0,0
0,529	0,0
0,588	0,0

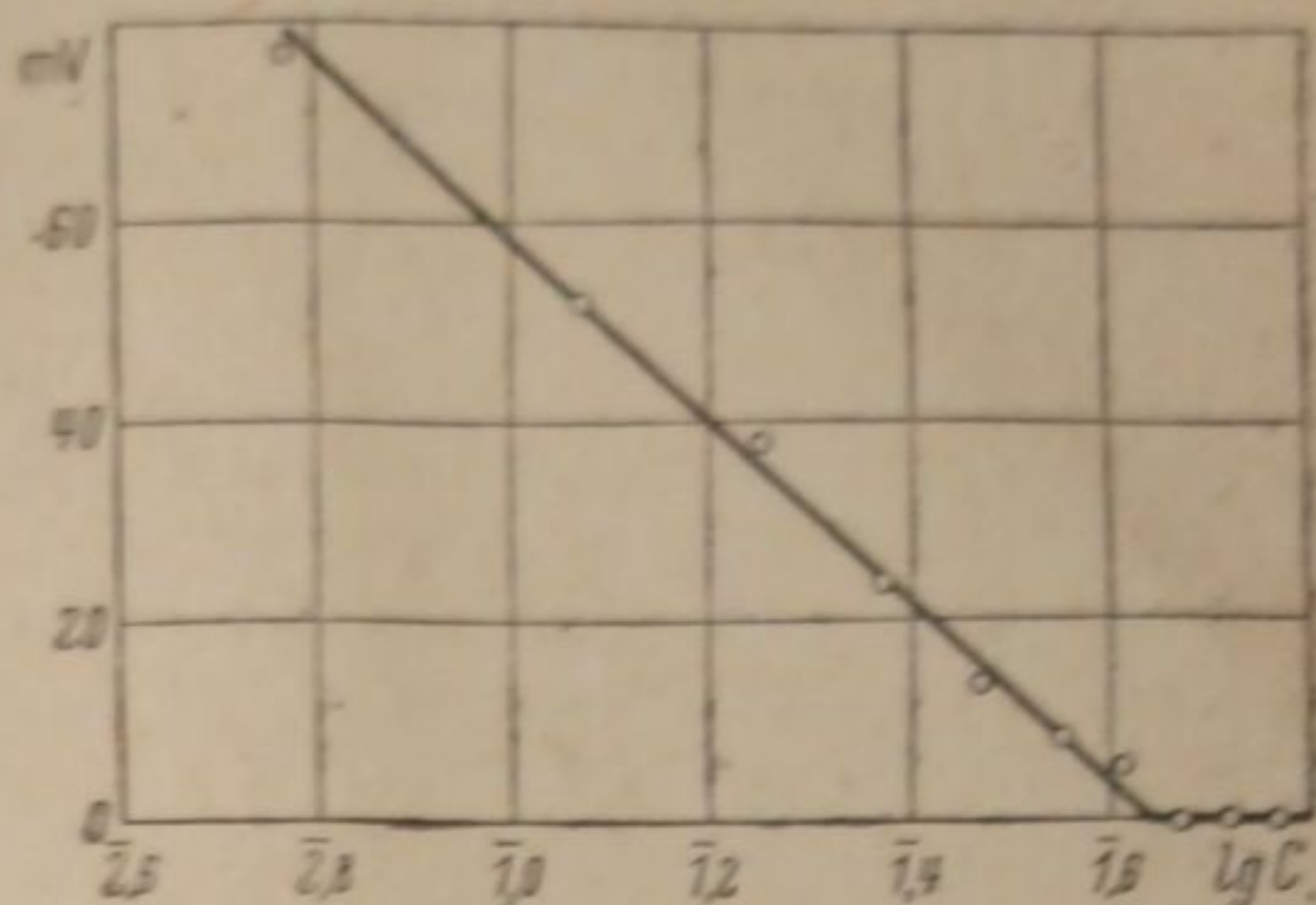


Рис. 3

Легко видеть, что потенциал угольного электрода меняется в зависимости от концентрации растворенного в электролите металла по обычному логарифмическому закону:

$$E = a - b \lg C.$$

Коэффициент  $b$  имеет значение 0,092, т. е. в пределах точности измерений равен величине  $2,3 \frac{RT}{2F}$ , так как  $2,3 \frac{RT}{2F} = 0,095$  при  $700^\circ$ .

Относительно природы растворов металлов в расплавленных солях можно, вообще говоря, высказать следующие предположения. Металл может атомно растворяться в расплавленной соли, т. е. в расплавленной соли появляются атомы металла, в той или иной мере прочно связанные с частицами растворителя. Возможно образование ионов пониженной валентности  $\text{Me}^+$  и, наконец, каких-либо сложных комплексов атомов металла с частицами растворителя и даже коллоидного раствора.

На основе чисто термодинамических соображений легко показать, что в выражении

$$E = a - b \lg C$$

коэффициент  $b$  в случае атомарной растворимости должен равняться величине  $2,3 \frac{RT}{2F}$ ; при образовании же одновалентных ионов  $\text{Me}^+$  упомянутый коэффициент будет вдвое больше, т. е.  $b = 2,3 \frac{RT}{F}$ . При возникновении сложных комплексов, содержащих большое количество атомов металла, коэффициент  $b$  будет очень малым.

Таким образом численное значение коэффициента  $b$  тесно связано с природой интересующих нас растворов. Так как в случае растворов кадмия  $b = 2,3 \frac{RT}{2F}$ , следовательно, кадмий растворяется атомно.

Следует, однако, заметить, что при потенциометрических измерениях всегда имеет место соприкосновение двух расплавленных

электролитов, отличающихся друг от друга содержанием растворенного металла. На границе соприкосновения указанных электролитов, вообще говоря, может существовать некоторая диффузионная разность потенциалов. В связи с этим значения коэффициента в будут только в том случае интересны с точки зрения природы металлических растворов, если наряду с изменениями собственно электродного потенциала изменениями диффузионного скачка потенциала можно пренебречь.

Сейчас покажем, что в исследовавшихся нами случаях, где концентрация растворенного металла невелика, диффузионным скачком потенциала можно пренебречь.

Основные количественные закономерности, касающиеся диффузии ионов в среде, состоящей также из ионов, были даны Вагнером<sup>1</sup>.

Для упрощения записей будем предполагать, что растворение металла связано с образованием ионов  $\text{Cd}^{++}$ . Ниже мы покажем, что результаты, которые сейчас будут получены, справедливы для любой природы раствора металла в расплавленной соли.

Таким образом мы будем иметь следующие ионы:  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ . В соответствии с Вагнером напомним для каждого из перечисленных компонентов выражение для его количества, диффундирующего в единицу времени через некоторое поперечное сечение  $q$ . Количество диффундирующих компонентов будем выражать в эквивалентах.

В соответствии с Вагнером будем иметь:

$$\begin{aligned} N_{\text{Ca}^{++}} &= \frac{300}{96540} q \cdot \frac{n_{\text{Ca}^{++}} H}{2\varepsilon N} \left( - \frac{d\mu_{\text{Ca}^{++}}}{d\xi} - 2N\varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi} \right), \\ N_{\text{Ca}^{+}} &= \frac{300}{96540} q \cdot \frac{n_{\text{Ca}^{+}} H}{\varepsilon N} \left( - \frac{d\mu_{\text{Ca}^{+}}}{d\xi} - N\varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi} \right), \\ N_{\text{K}^{+}} &= \frac{300}{96540} q \cdot \frac{n_{\text{K}^{+}} H}{\varepsilon N} \left( - \frac{d\mu_{\text{K}^{+}}}{d\xi} - N\varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi} \right), \\ N_{\text{Na}^{+}} &= \frac{300}{96540} q \cdot \frac{n_{\text{Na}^{+}} H}{\varepsilon N} \left( - \frac{d\mu_{\text{Na}^{+}}}{d\xi} - N\varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi} \right), \\ N_{\text{Cl}^{-}} &= \frac{300}{96540} q \cdot \frac{n_{\text{Cl}^{-}} H}{\varepsilon N} \left( - \frac{d\mu_{\text{Cl}^{-}}}{d\xi} + N\varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi} \right). \end{aligned} \quad (1)$$

В уравнениях (1)  $N$  с индексом — скорость диффузии, т. е. количество эквивалентов данного компонента, диффундирующее через поперечное сечение  $q$  в 1 сек.;  $n$  — доля участия ионов данного сорта в переносе электричества через расплавленный электролит;  $H$  — удельная электропроводность расплавленного электролита,  $\frac{d\mu}{d\xi}$  — градиент химического

потенциала;  $\frac{d\varphi}{d\xi}$  — градиент электрического потенциала внутри расплавленного электролита;  $\varepsilon$  — заряд электрона;  $N$  без индекса — число Авогадро. Так как количества положительных и отрицательных зарядов, диффундирующих в единицу времени через данное поперечное сечение, должны быть одинаковы в установившемся состоянии, то можно написать:

$$N_{\text{Ca}^{++}} + N_{\text{Ca}^{+}} + N_{\text{K}^{+}} + N_{\text{Na}^{+}} = N_{\text{Cl}^{-}}. \quad (2)$$

Подставляя в уравнение (2) вместо величин  $N$  их значения из уравнений (1) и определяя из полученного уравнения величину  $d\varphi$ , окончательно получим:

$$d\varphi = -\frac{RT}{F} \left[ -\frac{n_{\text{Cd}^{2+}}}{2} d \ln a_{\text{Cd}^{2+}} + n_{\text{Cd}^{+}} d \ln a_{\text{Cd}^{+}} + n_{\text{K}^{+}} d \ln a_{\text{K}^{+}} + n_{\text{Na}^{+}} d \ln a_{\text{Na}^{+}} - n_{\text{Cl}^{-}} d \ln a_{\text{Cl}^{-}} \right]. \quad (3)$$

В уравнении (3) через  $a$  с соответствующими индексами обозначены активности ионов.

Ввиду того, что концентрация ионов  $\text{Cd}^{+}$  мала, изменением активности всех остальных ионов можно пренебречь. Таким образом уравнение (3) примет вид:

$$d\varphi = -\frac{RT}{F} n_{\text{Cd}^{+}} d \ln a_{\text{Cd}^{+}}. \quad (4)$$

Активность ионов  $\text{Cd}^{+}$  можно заменить концентрацией, при интегрировании можно считать  $n_{\text{Cd}^{+}}$  постоянной величиной. Для того, чтобы получить верхний предел для диффузионной разности потенциалов, под  $n_{\text{Cd}^{+}}$  будем понимать максимальное его значение, отвечающее максимальной концентрации ионов  $\text{Cd}^{+}$ .

После интегрирования окончательно получим:

$$\varphi = \frac{RT}{F} n_{\text{Cd}^{+}} \ln \frac{C'_{\text{Cd}^{+}}}{C''_{\text{Cd}^{+}}}. \quad (5)$$

Из (5) следует, что диффузионная разность потенциалов получается по существу умножением электродного скачка потенциала на коэффициент  $n_{\text{Cd}^{+}}$ . Согласно нашим измерениям чистый расплав и расплав, насыщенный металлом, имеют практически одну и ту же электропроводность. Отсюда следует, что доля участия ионов  $\text{Cd}^{+}$  в переносе электричества через расплавленный электролит невелика. Иными словами,  $n_{\text{Cd}^{+}}$  — малая величина, т. е. изменениями диффузионной разности потенциалов вполне можно пренебречь по сравнению с изменениями собственно электродного скачка потенциала.

Совершенно очевидно, что в случае образования не ионов  $\text{Cd}^{+}$ , а каких-либо других ионов, путем только что приведенных рассуждений, мы придем к аналогичному результату.

Если имеет место атомная растворимость, то легко видеть, что и в этом случае диффузионным скачком потенциала вполне можно пренебречь по сравнению с изменениями собственно электрохимического скачка потенциала.

Таким образом величина коэффициента  $b$  в уравнении

$$E = a - b \lg C$$

действительно позволяет сделать заключение о природе раствора металла в данном расплавленном электролите.

Заметим, что описанный метод исследования с успехом может быть применен для изучения растворов ряда других металлов.

На рис 3 совершенно отчетливо видно, что прямая  $E = f(\lg C)$  при определенной концентрации растворенного металла имеет резкий излом, т. е., начиная с некоторой концентрации, дальнейшее ее увеличение уже не вызывает изменения электродного потенциала. Очевидно, при этой концентрации достигается состояние насыщения. Действительно, указанный излом имеет место при  $E = 0$ . Понятно, что в момент достижения насыщения, потенциалы кадмиевого и угольного электродов должны сравняться. Следовательно, из потенциометрических измерений можно определить растворимость металла, так как положения по концентрации изломов прямых

$$E = f(\lg C)$$

можно определять достаточно точно.

В связи с изложенным представляет интерес сравнить величину растворимости, определенную из потенциометрических измерений, с растворимостью, полученной непосредственным методом по уменьшению веса королька металла.

Для этой цели нами произведена серия определений растворимости кадмия прямым методом в ряде соляных смесей с различным содержанием хлорида кадмия. Во всех смесях молекулярное соотношение хлоридов щелочных металлов оставалось всегда равным единице. Определения растворимости прямым методом производились следующим образом.

Отвешенное количество заранее составленной смеси хлоридов помещалось в ампулу, изображенную на рис. 4. Ампула при помощи специального держателя укреплялась внутри электрической печи

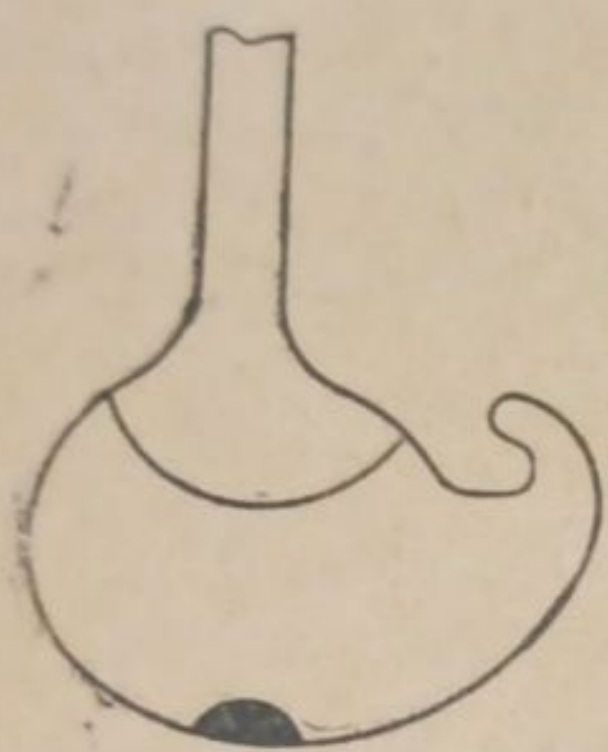


Рис. 4

сопротивления. После расплавления соляной смеси через нее барботировался сухой хлористый водород для удаления последних следов влаги. Далее, в ампулу бросался корольок металлического кадмия, и ампула запаивалась. После запаивания ампулы печь тщательно закрывалась. Выходящий наружу держатель соединялся с валом тихоходного моторчика, при помощи которого и осуществлялось перемешивание содержимого ампулы. Держатель устанавливался под некоторым углом к вертикали, благодаря чему при вращении ампулы капля металла, перекачиваясь по дну ампулы, обуславливала пе-

ремешивание расплава.

Экспериментально нами было установлено, что четырех часов вполне достаточно для установления равновесия; в связи с этим все эксперименты имели указанную продолжительность. В конце эксперимента разделение металла и расплавленной соли осуществлялось следующим образом. При помощи держателя ампулу внутри печи поворачивали так, что капля металла попадала в оттянутый кончик и отделялась от расплавленной соли пузырьком газа. После этого ампула вынималась из печи и охлаждалась. Оставшийся корольок металла извлекался, отмывался от соли и взвешивался. По уменьшению веса металлического королька определялась растворимость.

Необходимые для экспериментов соли перед употреблением тщательно очищались перекристаллизацией. Хлорид кадмия кроме того переплавлялся, причем в процессе переплавки через жидкую соль барботировался сухой хлористый водород для удаления окислов и основных солей. Хлористый водород получался и сушился так же, как это описывалось выше. Все эксперименты проведены при температуре  $700^\circ$ . Указанная температура поддерживалась постоянной при помощи описанного выше терморегулятора.

Результаты определения растворимости кадмия в смесях с различным содержанием его хлорида приведены в табл. 2.

При подсчете концентрации предполагалось, что удельный вес расплавленной соляной смеси меняется линейно в зависимости от содержания хлорида кадмия. Подобные упрощения подсчета вполне допустимы в области малых концентраций хлорида кадмия, которые как раз и представляют наибольший интерес. Собственно говоря, не внося сколько-нибудь существенной ошибки, можно считать в области малых концентраций  $\text{CdCl}_2$  удельный вес всегда таким же, как и чистой смеси хлоридов калия и натрия.

Графически зависимость растворимости кадмия от содержания его хлорида представлена на рис. 5.

Содержание  $\text{CdCl}_2$  73,4 вес. % соответствует 50 мол. %  $\text{CdCl}_2$ , т. е. последняя цифра табл. 2 отвечает как раз той концентрации хлорида кадмия, с которой производились потенциметрические измерения.

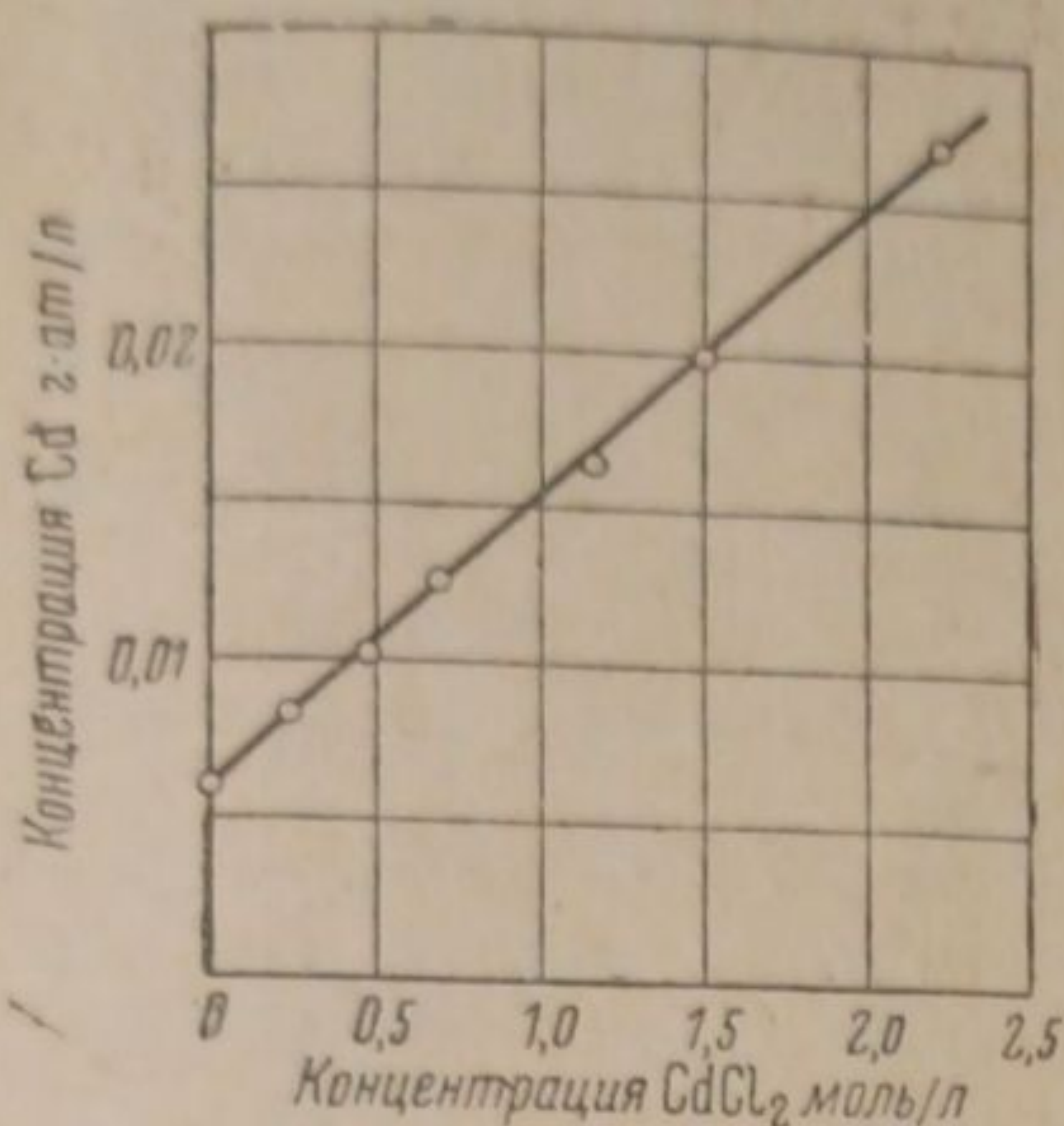


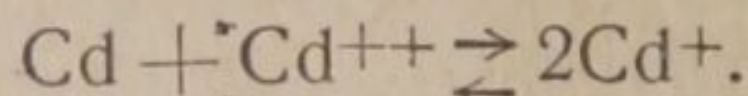
Рис. 5

Таблица 2

Растворимость кадмия в вес. %	Содержание $\text{CdCl}_2$ в вес. %	Растворимость кадмия г атом/л	Концентрация $\text{CdCl}_2$ моль/л
0,042	0,00	0,00591	0,000
0,056	2,71	0,00795	0,236
0,068	5,33	0,00976	0,469
0,085	7,86	0,01235	0,692
0,110	12,70	0,01630	1,153
0,131	16,10	0,01980	1,490
0,172	23,45	0,02670	2,230
0,601	47,90	0,10700	5,220
2,05	73,40	0,44100	9,680

При 50 мол. %  $\text{CdCl}_2$  растворимость кадмия, определенная прямым методом, составляет 0,441 г атом/л. Потенциметрические же измерения в той же самой соляной смеси дают величину растворимости кадмия 0,443 г атом/л. Совпадение между прямым методом и потенциметрическим, как показывают приведенные цифры, вполне удовлетворительное. Совпадение результатов, полученных обоими методами, говорит о том, что в исследованном нами случае не имеет места в заметном размере образование коллоидного раствора. Так как коллоидный раствор не образуется, то на основании зависимости растворимости кадмия от состава соляной смеси также можно сделать определенные заключения о природе подобных растворов.

В самом деле, в случае образования одновалентных ионов кадмия, очевидно, имеет место равновесие



Константа подобного равновесия напишется следующим образом:

$$K = \frac{C_{\text{Cd}^{++}}}{C_{\text{Cd}^+}^2 C_{\text{Cd}}}$$

Здесь  $C_{\text{Cd}^+}$  и  $C_{\text{Cd}^{++}}$  — концентрации соответственно одно- и двухвалентных ионов,  $C_{\text{Cd}}$  — активность атомов кадмия в металле. В данном случае  $C_{\text{Cd}}$  является постоянной величиной.

В связи с тем, что концентрации как растворенного металла, так и хлорида кадмия невелики, можно считать коэффициенты активности независимыми от концентрации постоянными величинами и вместо активностей пользоваться просто концентрациями.

Определяя из вышеприведенного уравнения концентрацию одновалентных ионов, получим

$$\text{Cd}^+ = A [C_{\text{Cd}^{++}}]^{1/2}$$

где  $A$  — некоторая константа.

Диаграмма плавкости системы  $KCl-CdCl_2$  указывает на образование при температурах начала кристаллизации тхмического соединения между компонентами вида  $CdCl_2 \cdot xKCl$ .

Если указанное соединение дает комплексный ион, содержащий кадмий, и в какой-то мере существует при температуре наших экспериментов, то все же, несмотря на это, результат наших рассуждений не изменится, так как соединения, о которых идет речь, в известной степени будут диссоциировать с образованием свободного  $CdCl_2$ , т. е. ионов  $Cd^{2+}$ . В данном случае концентрация ионов  $Cd^{2+}$  будет пропорциональна общей концентрации хлоридов кадмия.

Из изложенного следует, что в случае образования комплексных ионов растворимость кадмия должна зависеть пропорционально корню квадратному из концентрации хлоридов кадмия.

Путем простых рассуждений легко убедиться, что в случае атомной растворимости растворимость кадмия будет зависеть пропорционально общей концентрации хлорида кадмия.

Зависимость растворимости кадмия от состава электролита выражается (рис. 5) прекрасной прямой линией, т. е. действительно образование ионов  $Cd^{2+}$  не имеет места, что уже было показано выше на основе потенциометрических измерений.

Интересна еще растворимость кадмия в электролите, состоящем только из хлоридов калия и натрия. В подобном электролите кадмий хотя и мало, но все же растворяется, причем растворимость составляет  $0,0059$  моль/л. В насыщенном паре кадмия при температуре  $700^\circ$  концентрация металла составляет  $0,006$  моль/л. Таким образом, концентрации кадмия в парообразной фазе и в расплавленной смеси хлоридов калия и натрия почти одинаковы. Следовательно, растворяющим металлический кадмий агентом является именно хлорид последнего.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить признательность акад. А. Н. Фрумкину за внимание к настоящей работе и ценные советы, касающиеся дальнейшего развития подобных исследований.

### Выводы

1. В расплавленной смеси, содержащей хлориды калия, натрия и кадмия, исследована зависимость потенциала угольного электрода от концентрации металлического кадмия, растворенного в расплавленной соли.

2. Показано, что в зависимости от концентрации растворенного металла потенциал угольного электрода меняется по обычному термодинамическому уравнению:

$$E = a - \frac{23RT}{2F} \cdot \lg C.$$

Наличие коэффициента  $\frac{23RT}{F}$  перед логарифмом концентрации указывает на существование атомной растворимости.

3. Изучена растворимость металлического кадмия в расплавленных смесях хлоридов калия и натрия с хлоридом кадмия в зависимости от содержания последнего. Полученные результаты подтверждают выводы, сделанные о природе подобных растворов на основании результатов указанного выше потенциометрического метода.

Свердловск  
Уральский Физико-технический институт  
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию  
28 июля 1938 г.



ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Lorenz u. Helfenstein, Z. an. u. allg. Chem., 23, 1911; Lorenz, Hevesy u. Woll, Z. physik. Chem., CLXXVI, 1911; Appelberg, Z. an. u. allg. Chem., 536, 1903.
2. Eitel u. Lange, Z. an. u. allg. Chem., 171, 168, 1928.
3. Wöler, Z. an. u. allg. Chem. 61, 54, 1909; Gunz, Compt. Rend., 136, 749, 1903.
4. Aten, Z. physik. Chem., 73, 593, 1910.
5. Hevesy u. Löwenstein, Z. an. u. allg. Chem., 187, 266, 1930.
6. Magnus u. Heyman, Naturw. 17, 931, 1929.
7. Wagner, Z. physik. Chem., 21, 25, 1933.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, СПИРТОВ И ЭФИРОВ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ КИСЛОТНОСТИ И КАТИОНОВ ПОДКЛАДКИ. III

А. А. Трапезников

В предыдущей работе<sup>1</sup> были описаны результаты измерений механических свойств пленок пальмитиновой кислоты и цетилового спирта на подкладках различной кислотности.

В связи с указанием Майерса и Гаркинса<sup>2</sup> найденное большое различие в механических свойствах пленок пальмитиновой кислоты на нейтральной и кислой подкладках можно было объяснить образованием на нейтральной подкладке пленки пальмитата со следами поливалентных катионов, проникающих через слой парафина в воду из латуни ванны. С целью проверки этой возможности, а также выяснения непосредственного влияния кислотности подкладки на механические свойства пленок были исследованы пленки пальмитиновой кислоты и других кислот, цетилового спирта и эфиров на подкладках различной кислотности.

При методе работы, описанном ранее<sup>1</sup>, источником поливалентных катионов Cu, Zn, Sn могла явиться латунь ванны. Ионы Ca и другие могли попасть из воды, перегонявшейся без особых предосторожностей в аппарате из стекла «Ритинг»; кроме того не была исключена возможность некоторой переброски мельчайших капелек в виде тумана из перегонной колбы. Обе эти возможности были проверены поочередно, для чего прежде всего латунная ванна и стеклянный диск были заменены ванной, барьером и диском, целиком изготовленными из парафина<sup>1</sup>). Однако, несмотря на перемену материала ванны результат измерений остался примерно прежним, т. е. на подкладках с  $pH > 6,0$  пленки пальмитиновой кислоты обладали ясно выраженной упругостью и прочностью. В связи с этим внимание было обращено на чистоту воды.

Прежний аппарат для перегонки был заменен новым, изготовленным из иенского стекла и снабженным каплеуловителем. Для контроля чистоты воды измерялась, как обычно, ее электропроводность. Измерения на воде, полученной в новом аппарате, показали, что такой прочности как раньше (10—11 *дин/см*) уже не получается, а на воде с удельной электропроводностью  $\kappa = 1,5 - 2,0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$  и  $pH = 6,2$  пленка при насыщении, вместо упругости, обладала лишь повышенной вязкостью или иногда пластичностью. В связи с переменной стекла перегонного аппарата переход от упругих к вяз-

<sup>1</sup>) Размеры ванны: длина 23,5 см, ширина 17,4 см, глубина 0,7 см. Момент инерции колебательной системы с парафиновым диском составлял  $K = 106$  CGS единиц. Длина вольфрамовой нити диаметром 0,05 мм,  $l = 20,7$  см. Так как эта ванна была сделана еще недостаточно точно, данные о предельных площадях молекул, полученные при работе с ней, следует рассматривать лишь как достаточно близко совпадающие с известными данными Ленгмюра и Адама, полученными при измерении двухмерного давления. Лишь в процессе работы была выработана методика изготовления парафиновой ванны со строго плоскими краями, что является необходимым условием для получения количественных данных о площадях.

ким пленкам мог быть следствием исключения из воды ионов Са. Для выяснения этого в чистую воду с  $pH = 6,15$  был прибавлен  $CaCl_2$  из расчета  $16 \cdot 10^{-3}$  моль. Одиноко механические свойства от этого заметно не изменились, и пленка осталась пластичной, что указывало на очень слабое действие ионов кальция в этих условиях (по данным Ленгмюра и Блоджет<sup>3</sup>, образование твердых пленок пальмитата кальция, легко наслаивающихся на стекло, происходит на растворе  $Ca(HCO_3)_2$  лишь в условиях  $pH$ , близких к  $7,0$ <sup>1)</sup>).

При многочисленных перегонках воды в аппарате из иенского стекла было замечено, что в тех случаях, когда перегонка производилась не с кусочками пористого кирпича (прибавлявшегося для равномерного кипения), а со стеклянными капиллярами, механические свойства пленок пальмитиновой кислоты оказывались пониженными. Это навело на мысль, что возникновение прочности у пленок могло быть следствием переброшенных при перегонке воды ионов алюминия и других, которые в присутствии  $NaOH$  извлекаются при кипячении из кирпича (алюмосиликата). Действительно, после введения в воду с  $pH = 7,5$ , на которой пленка была лишь пластичной,  $Al_2(SO_4)_3$  в концентрации  $6,25 \cdot 10^{-3}$  моль пленка стала явно упругой и уже при  $\Gamma = 7,2 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup> обладала прочностью  $f = 4,96$  дин/см. Кривая деформации  $S - \varphi$  (рис. 1, кривая 1) показывает, что пленка является пластично-хрупкой. Таким образом было выяснено, что наблюдавшееся ранее появление упругости у пленок пальмитиновой кислоты может быть объяснено присутствием в воде ионов алюминия. Далее, интересно было выяснить, исчезает ли полностью упругость и даже повышенная вязкость при подкислении подкладки, содержащей  $Al^{3+}$ , т. е. полностью ли подкисление препятствует образованию пленки мыла с соответствующим катионом. Измерения показали, что если концентрация  $Al^{3+}$  достаточно высока, например,  $6,25 \cdot 10^{-3}$  моль  $Al_2(SO_4)_3$ , то подкисление подкладки до  $pH = 2,6$  не вполне разрушает пальмитат

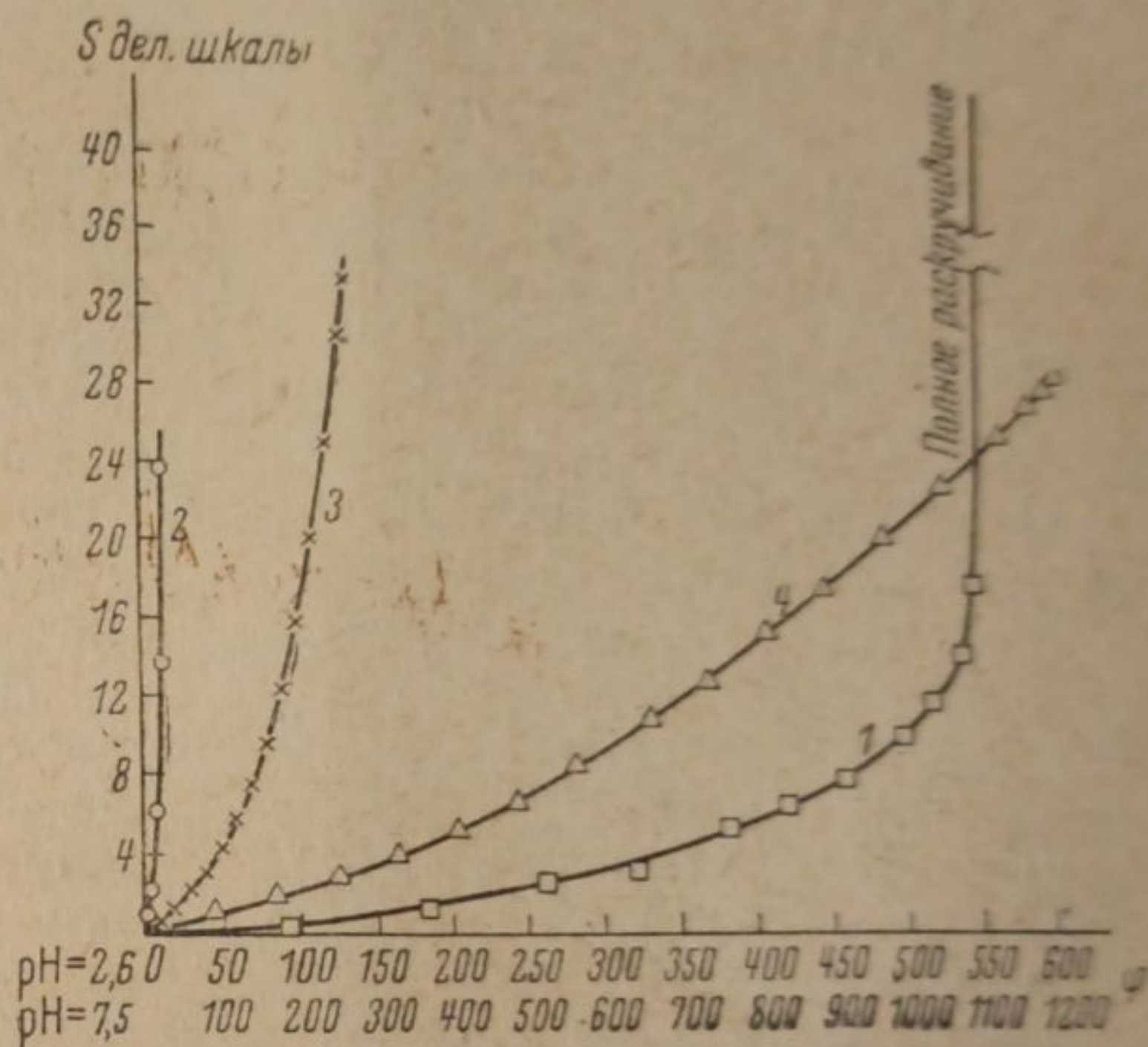


Рис. 1. Кривые деформации  $S - \varphi$  для пленок пальмитиновой кислоты на подкладках различной кислотности, содержащих  $0,00625$  моль  $Al_2(SO_4)_3$ . Кривая 1 для  $pH = 7,5$  ( $\Gamma = 7,2 \cdot 10^{-10}$ ). Кривая 2, 3, 4 для  $pH = 2,6$  [2]  $\Gamma = 5,82 \cdot 10^{-10}$ ; 3)  $\Gamma = 7,11 \cdot 10^{-10}$  и 4)  $\Gamma = 7,93 \cdot 10^{-10}$

<sup>1)</sup> Так как перегонка воды производилась в обоих аппаратах над  $KMnO_4$  и  $NaOH$ , то образование твердых пленок могло быть до некоторой степени объяснено присутствием в воде некоторых количеств  $KMnO_4$  и  $NaOH$ , переброшенных при кипении. Поэтому были произведены контрольные опыты с добавками этих веществ. Однако введение  $KMnO_4$  до  $C = 3,2 \cdot 10^{-5}$  моль, т. е. значительно большей, чем это могло быть при перегонке, не дает заметного эффекта. Присутствие  $NaOH$  в подкладке также не ведет к образованию твердых (упругих) пленок, так как на воде, полученной в новом приборе и доведенной прибавлением  $NaOH$  до  $pH = 7,8$ , пленка пальмитиновой кислоты обладала лишь пластичностью. Таким образом присутствие в подкладке только  $NaOH$  без каких-то еще невыясненных катионов не придает прочности пленке, равной  $10-11$  дин/см, полученной ранее на воде с  $pH = 6,5$ .

алюминия, и вследствие этого пленка остается пластичной. Это видно по кривым деформации  $S - \varphi$  для концентраций, близких к насыщению (рис. 1, кривые 2, 3, 4), вид которых аналогичен кривым деформации  $S - \varphi$ , полученным ранее<sup>1</sup> для пластичной пленки пальмитиновой кислоты на подкладке с  $pH = 5,8$ . Более же сильное подкисление подкладки до  $1N HCl$  полностью препятствует образованию мыла при  $6,25 \cdot 10^{-3}$  моль  $Al_2(SO_4)_3$ , кривая  $\lambda = f(\Gamma)$  так же, как и в отсутствие  $Al_2(SO_4)_3$ , на  $1N HCl$  идет параллельно оси абсцисс, т. е. пленка остается мало вязкой вплоть до насыщения слоя (рис. 2).

Эти данные показывают, что найденная ранее<sup>1</sup> схема постепенного перехода пленок от упругих к мало вязким при подкислении подкладки, содержащей малое количество катионов, теперь вполне подтверждается указанными измерениями в присутствии  $Al_2(SO_4)_3$ . В то же время эта схема становится общей не только для случаев изменения  $pH$  подкладки при данном содержании катионов, но также и для изменения концентрации катионов при определенном значении  $pH$  подкладки, причем область  $pH$ , в которой происходит полное изменение свойств от упругих до мало вязких, должна быть сдвинута в кислую сторону при повышении концентрации катиона. Это явление, повидимому, подчиняется закону действующих масс.

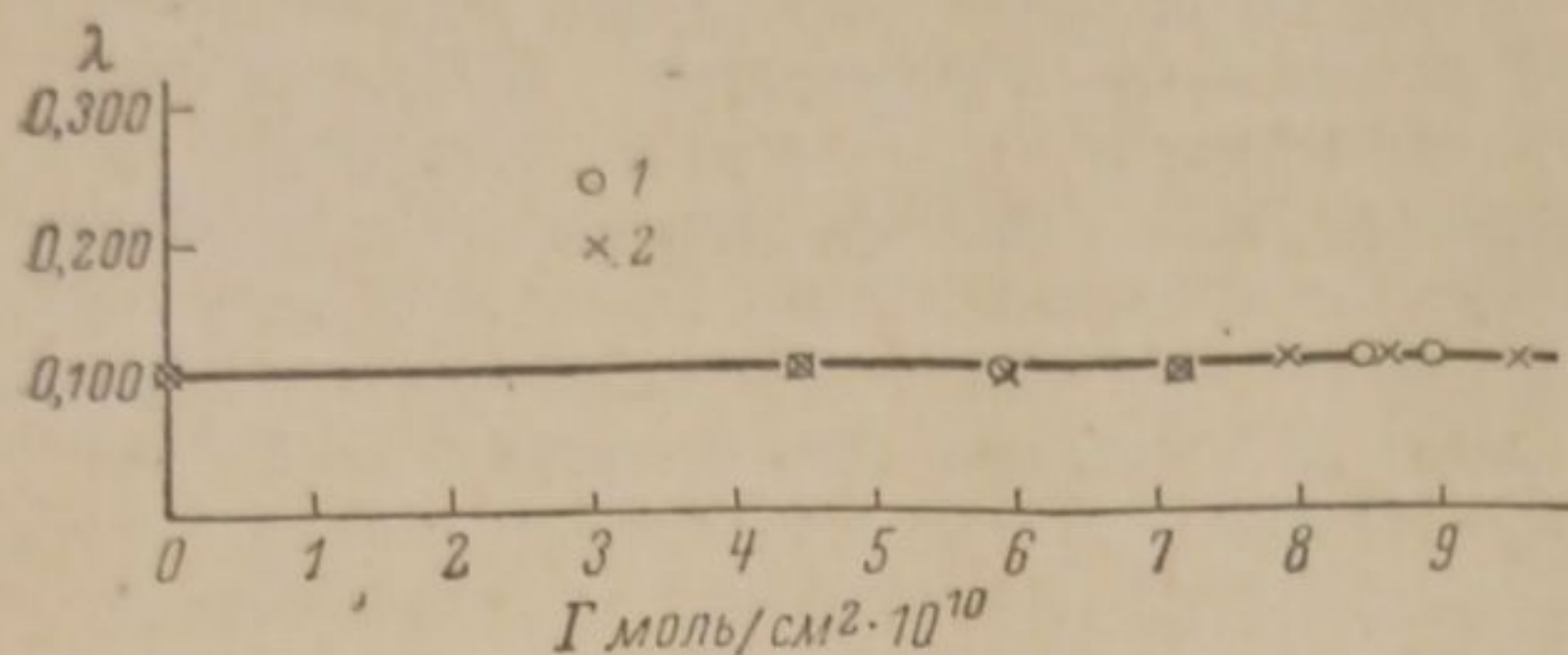


Рис. 2. Кривые зависимости логарифмического декремента затухания  $\lambda$  от поверхностной концентрации  $\Gamma$  для пленок пальмитиновой кислоты на подкладках  $1N HCl$  (1) и  $1N HCl + 0,00625$  моль  $Al_2(SO_4)_3$

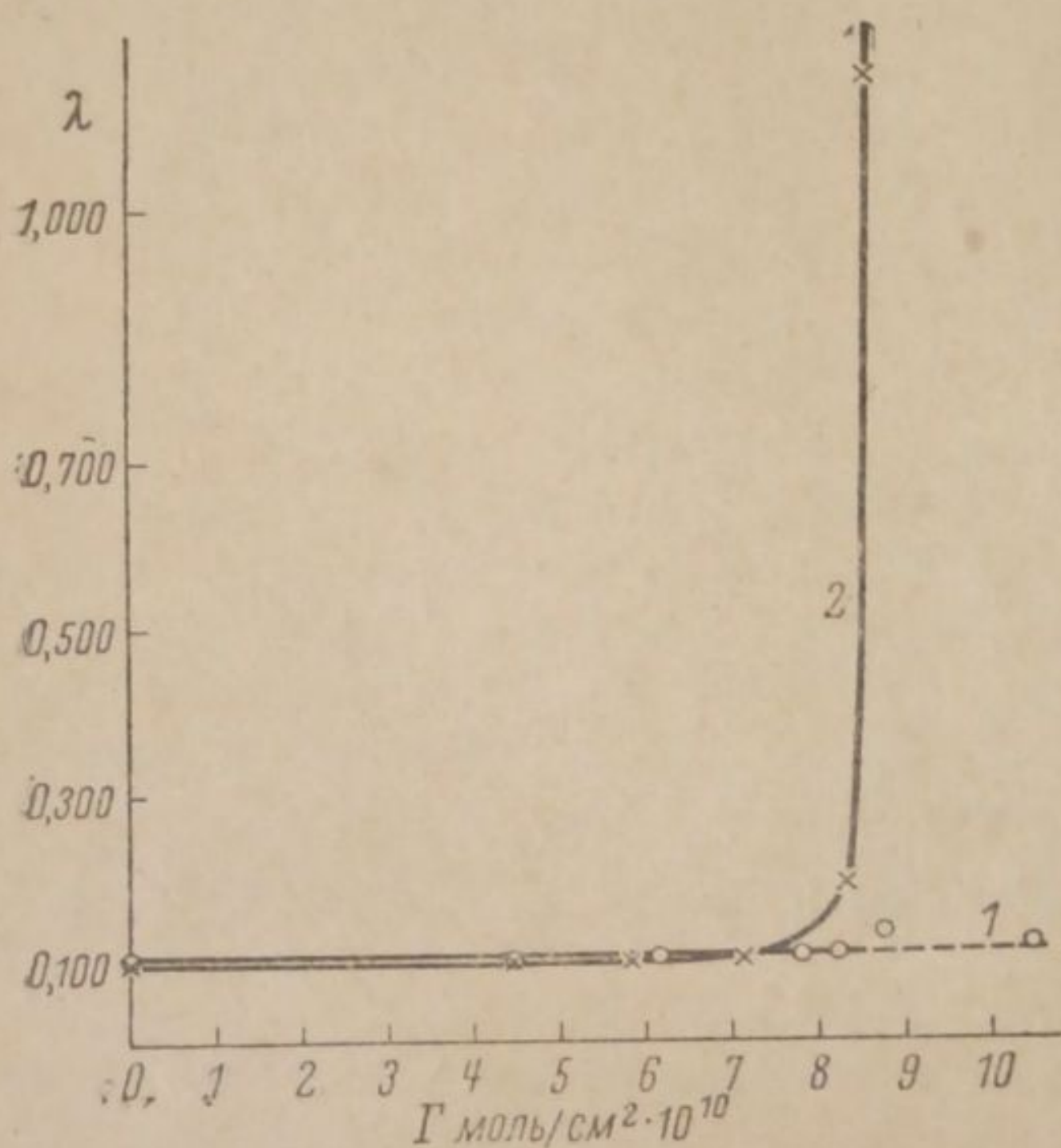


Рис. 3. Кривые  $\lambda = f(\Gamma)$  для пленок пальмитиновой кислоты на подкладках с  $pH = 2,6$ . 1 — раствор  $HCl$ ; 2 — раствор  $HCl + 0,00625$  моль  $CuSO_4$

Эти данные показывают, что сильное влияние подкисления подкладки на механические свойства пленок, проявляющееся в случаях присутствия в подкладке поливалентных катионов, сводится в основном к предотвращению мылообразования. Действие подкисления подкладки непосредственно на пленки пальмитиновой кислоты еще не вполне ясно, так как хотя на дважды перегнанной воде (первый раз над щелочным перманганатом, второй раз без него) пленки обладали высокой вязкостью, все же это могло быть след-

стнем неучтенных следов катионов. Но вполне определенно, что даже при самом сильном сжатии на нейтральной подкладке пленка пальмитиновой кислоты находится не в твердом состоянии. В дальнейшем измерения будут проведены на специально перегнанной воде в аппарате с кварцевым холодильником. Интересно отметить, что концентрация ионов в воде с электропроводностью  $\kappa = 1,5 - 2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ , повидимому, совершенно безвредная для многих других исследований, здесь, вследствие большой чувствительности пленок кислот к катионам и особенно к  $Al^{3+}$ , оказывается недопустимой.

Высокая вязкость пленок цетилового спирта, обладающего слабокислой OH-группой, повидимому, не является результатом взаимодействия OH-групп с поливалентными катионами и образования соответствующих алкоголятов, так как и на 0,001N HCl, где исключена возможность образования алкоголятов, пленки цетилового спирта остаются высоковязкими. С целью окончательного выяснения, обладают ли пленки цетилового спирта (не алкоголята) измеримой вязкостью, а также применима ли вообще данная методика к измерению механических свойств пленок монослоев различных веществ, были исследованы пленки цетилового спирта и церотиновой кислоты на сильно кислых подкладках и пленки эфиров, не взаимодействующих химически с катионами подкладки<sup>1)</sup>.

Измерения показали, что пленки цетилового спирта являются высоко вязкими, независимо от кислотности подкладки. Влияние крепкой HCl на механические свойства пленок, повидимому, весьма невелико (рис. 4).

Влияние катионов на механические свойства пленок цетилового спирта ничтожно мало по сравнению с влиянием на пленки пальмитиновой кислоты. Так, присутствие  $16 \cdot 10^{-3}$  моль  $CaCl_2$  или  $6,25 \cdot 10^{-3}$  моль  $CuSO_4$  в дистиллированной воде не изменяет заметно вязкости пленки цетилового спирта, пленка же пальмитиновой кислоты на подкладке с  $6,25 \cdot 10^{-3}$  моль  $CuSO_4$  становится упруго-хрупкой с прочностью порядка 10 дин/см.

Пленка церотиновой кислоты, молекула которой обладает более длинной углеводородной цепью ( $C_{26}$ ), чем молекула пальмитиновой кислоты ( $C_{16}$ ), должна быть механически значительно более прочной и легче измеримой методом колебания или закручивания диска. Это предположение подтверждается экспериментально. Пленка церотиновой кислоты (Кальбаум), нанесенная на несодержащую катионов 0,1N или 1,0N HCl, в отличие от пальмитиновой кислоты, обладает вполне ясно вы-

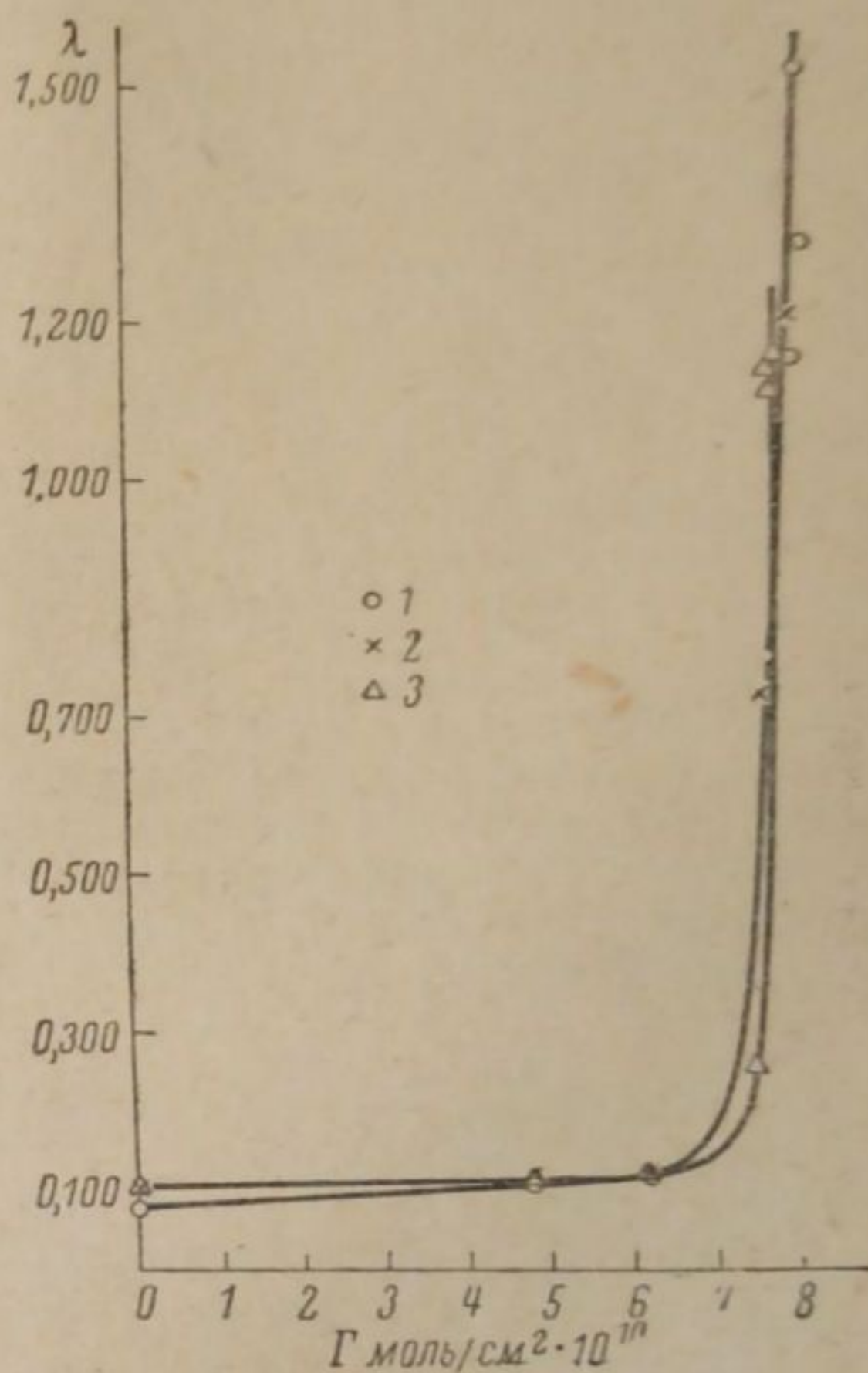


Рис. 4. Кривые  $\lambda = f(\Gamma)$  для пленок цетилового спирта на подкладках различной кислотности;  $o$  —  $H_2O$ ;  $x$  — 1N HCl;  $\Delta$  — 4N HCl.

<sup>1)</sup> Согласно предыдущим данным качественные отличия в механических свойствах пленок проявляются сильнее всего при насыщении слоя. Это позволяет при первоначальном общем ознакомлении с механическими свойствами пленок различных веществ ограничиться измерением их лишь вблизи от насыщения слоя — при  $\Gamma > 4,0 \cdot 10^{-11}$  моль/см².

Таблица 1  
Значения  $\lambda$ ,  $T$  и  $f_{разр}$  для пленки церотиновой кислоты при различных поверхностных концентрациях  $\Gamma$

$\Gamma$ моль/см <sup>2</sup> · 10 <sup>10</sup>	$\lambda$	$T$ (сек.)	$f_{разр}$ дин/см
0	0,0778	34,60	—
3,18	0,1492	34,46	—
3,55	0,1451	34,34	—
4,00	0,248	33,70	—
4,59	1,295	27,06	—
4,95	—	—	0,005
5,38	—	—	0,030
5,89	—	—	0,126
6,68	—	—	0,656
8,41	—	—	4,93
9,33	—	—	8,92
10,25	—	—	8,92

дана на рис. 5. Она является продолжением кривой  $\lambda = f(\Gamma)$  (по возрастающему  $\Gamma$ ) и дает максимальную прочность при насыщении слоя, равную 9 дин/см<sup>1</sup>). Повышение кривой  $\lambda = f(\Gamma)$  при малых поверхностных концентрациях  $\Gamma$  и колебание диска с пониженным перио-

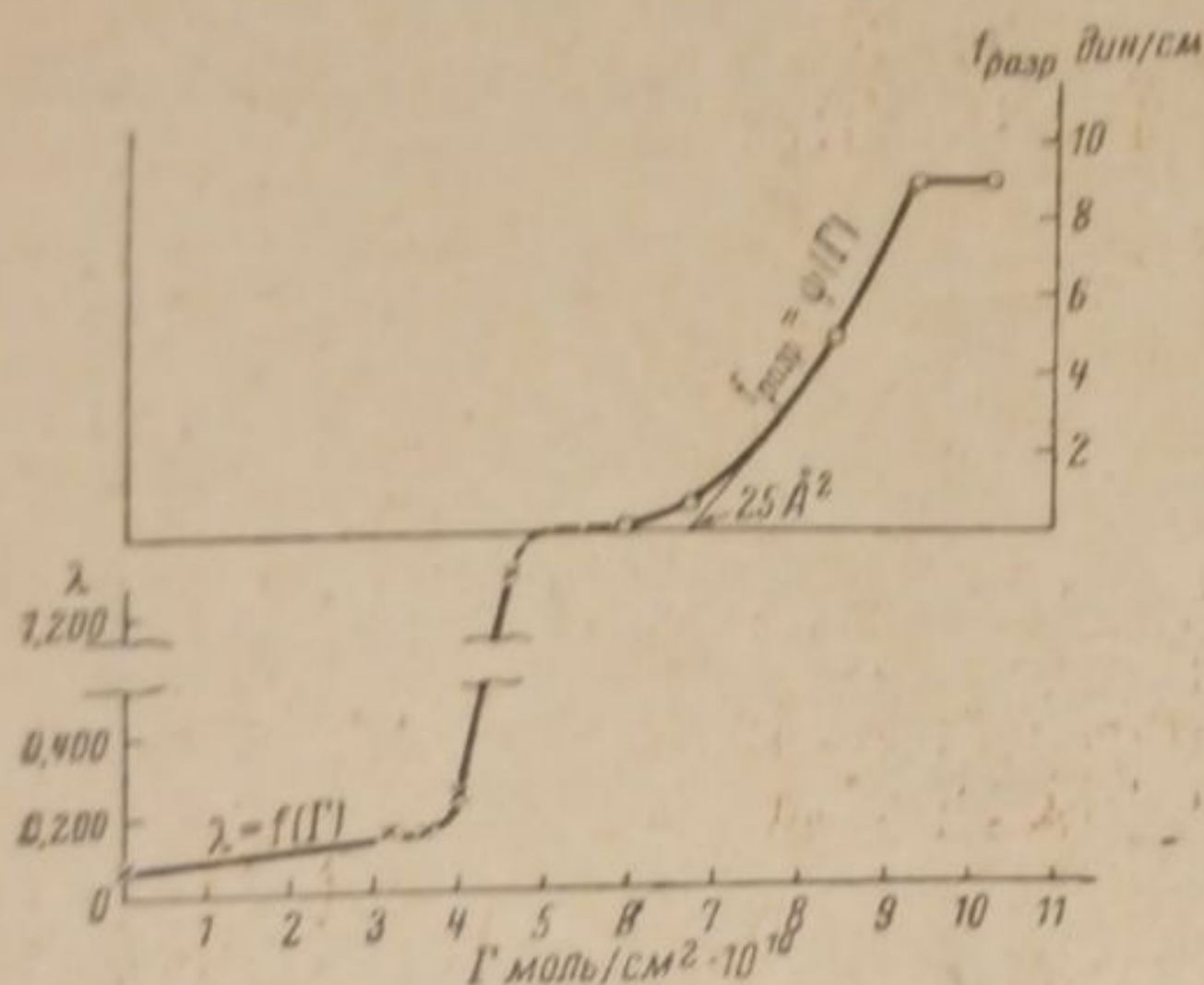


Рис. 5. Кривые  $\lambda = f(\Gamma)$  и  $f_{разр} = \phi(\Gamma)$  для пленки церотиновой кислоты на 0,1N HCl; пунктирный участок кривой относится к большим значениям  $\lambda$ , а периодическому движению и малым значениям  $f_{разр}$

дом ( $T_2 < T_0$ ), а также проявление хрупкости и прочности на разрыв при больших сжатиях, как и общая форма кривой  $f_{разр} = \phi(\Gamma)$ , показывают, что пленка церотиновой кислоты (на 1N HCl) по своим механическим свойствам полностью подобна упруго-хрупкой пленке пальмитиновой кислоты, измеренной на подкладке с рН = 6,5, содержащей поливалентные катионы<sup>2</sup>). Интересно также отметить,

<sup>1</sup>) Вероятно, пленка церотиновой кислоты на нейтральной подкладке, содержащей поливалентные катионы, будет обладать прочностью значительно большей, чем пленка пальмитиновой кислоты (10—12 дин/см).

<sup>2</sup>) Эта аналогия находится в согласии с указаниями Ленгмюра<sup>4</sup> о том, что пленка церотиновой кислоты на 0,1N HCl дает такую же кривую  $F = f(2)$ , как и пленка пальмитиновой кислоты на воде (вероятно, содержащей поливалентные катионы).

раженной упругостью и прочностью. При малых поверхностных концентрациях колеблется около положения равновесия с уменьшенным периодом  $T$  (табл. 1) и уже при  $\Gamma = 4,0$  кривая  $\lambda = f(\Gamma)$  резко повышается, что характерно для упругих пленок. Соответственно этому при больших  $\Gamma$  пленка ведет себя как упруго-хрупкая (со следами пластичности) и на кривых деформации  $S - \phi$  (рис. 6) ясен момент разрыва. Кривая  $f_{разр} = f(\Gamma)$ , построенная по разрывным значениям  $\phi$ , полученным экстраполяцией правой ветви кривых  $S - \phi$  (рис. 6),

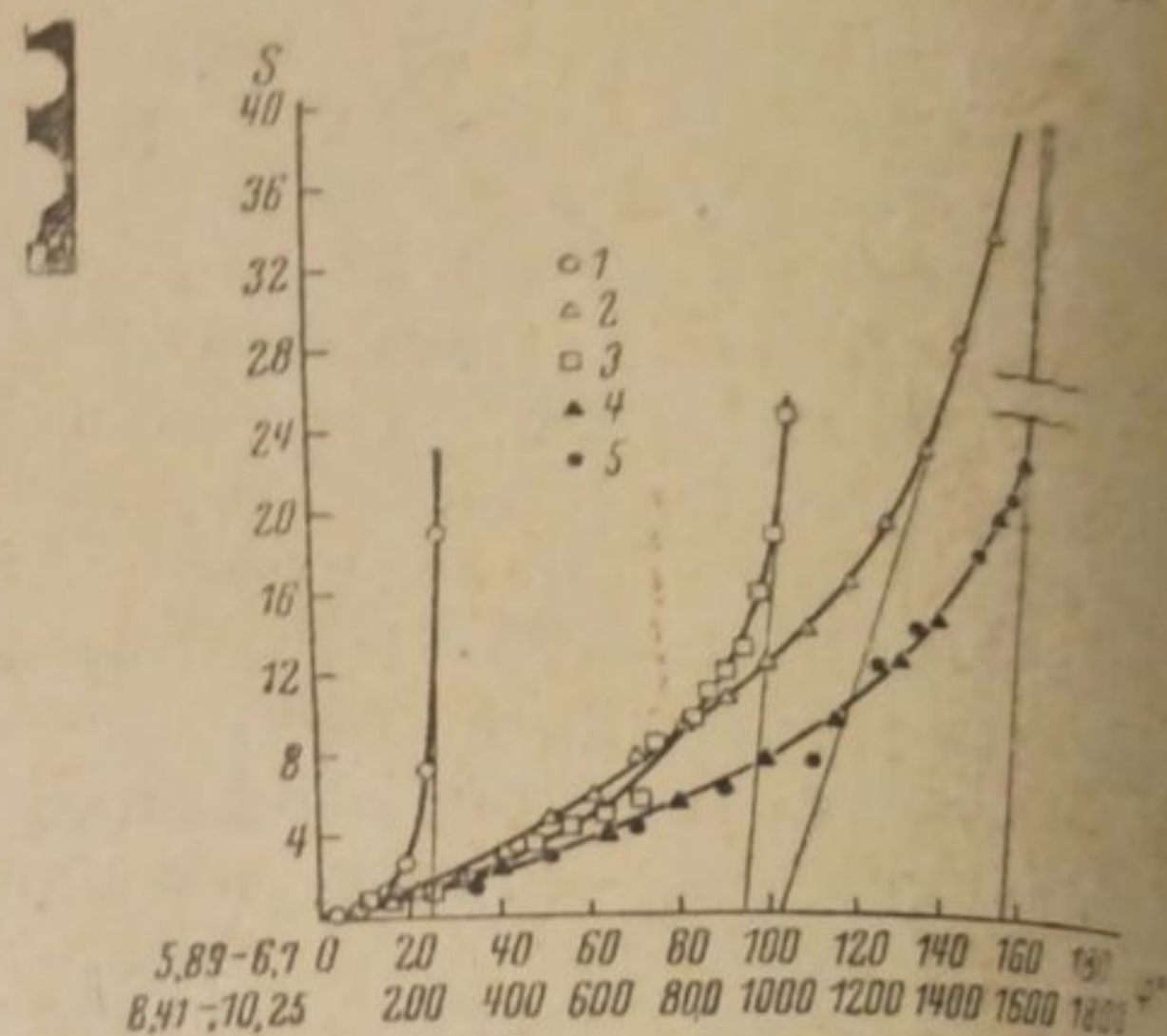


Рис. 6. Кривые деформации  $S - \phi$  для пленки церотиновой кислоты на 0,1N HCl при разных поверхностных концентрациях  $\Gamma$   
(1 —  $\Gamma = 5,89 \cdot 10^{-10}$ ;  
2 —  $\Gamma = 6,68 \cdot 10^{-10}$ ; 3 —  $\Gamma = 8,41 \cdot 10^{-10}$ ;  
4 —  $\Gamma = 9,33 \cdot 10^{-10}$ ; 5 —  $10,25 \cdot 10^{-10}$ )

что отсутствие определенной точки затвердевания (фазового превращения) при сжатии пленки, наблюденное ранее<sup>1</sup> на пленках пальмитиновой кислоты и цетилового спирта, подтверждается также и на пленках церотиновой кислоты, которая уже при  $\Gamma = 4,95 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup> или при площади на молекулу  $a = 31 \text{ \AA}^2$ , т. е. значительно раньше, чем появляется точка перегиба на кривой  $F=f(a)$ , ведет себя как хрупкое твердое тело, формирование которого начинается при еще больших площадях (что проявляется в понижении периода колебаний при малых  $\Gamma$ ).

Эта аналогия в механических свойствах пленок церотиновой кислоты (на кислых подкладках) и пальмитиновой кислоты (на нейтральных подкладках, содержащих катионы) позволяет применить схему постепенного изменения механических свойств от вязких к упругим<sup>1</sup> к гомологическому ряду кислот. Например, пленка пальмитиновой кислоты (на кислых подкладках) с неизмеримо малой вязкостью попадает в графу 1 схемы, пленка же церотиновой кислоты, обладающая упругостью и прочностью на разрыв, в графу 5. Очевидно, в промежуточные графы высоковязких и пластичных пленок должны быть поставлены кислоты стеариновая, арахидиновая и бегеновая.

Измерение механических свойств пленок арахидиновой кислоты (Шухарт) на 0,1N HCl показало, что действительно они являются высоковязкими и подобно пленке пальмитиновой кислоты, измерявшейся на подкладке с рН=3,6, дают возрастание  $\lambda$  при насыщении слоя (рис. 7) с небольшим повышением периода колебаний  $T$ . Повидимому, бегеновую кислоту можно будет отнести к пластичным пленкам, характеризующимся кривыми  $S-\varphi$ , изображенными в графе 3—4 схемы. Пленка стеариновой кислоты является мало вязкой и подобно пальмитиновой кислоте попадает примерно в графу 1 схемы<sup>1</sup>).

На рис. 7 показаны кривые  $\lambda=f(\Gamma)$  при сжатии, растяжении и вторичном сжатии пленки арахидиновой кислоты. Все кривые проходят через максимум, лежащий при насыщении слоя (аналогично найденному ранее с пленкой цетилового спирта<sup>1</sup>), но не совпадают между собой. Повидимому это несовпадение не случайное, но оно тесно связано с изменением структуры пленки, происходящем при сжатии и растяжении пленки, а также с течением времени, т. е. при старении пленки. Такие же процессы, наблюдавшиеся ранее с пленками цетилового спирта, в последнее время найдены были и с пленками этилпальмитата, что указывает на их независимость от взаимодействия с катионами подкладки. Процессы эти, протекающие в пленках кислот спиртов и эфиров, повидимому, сводятся к самопроизвольному образованию агрегатов и перегруппировке молекул, а также к изменению степени гидратации, в связи с чем они могут быть рассматриваемы как своеобразные процессы двухмерной коагуляции и синерезиса. Повидимому, такие же процессы двух-

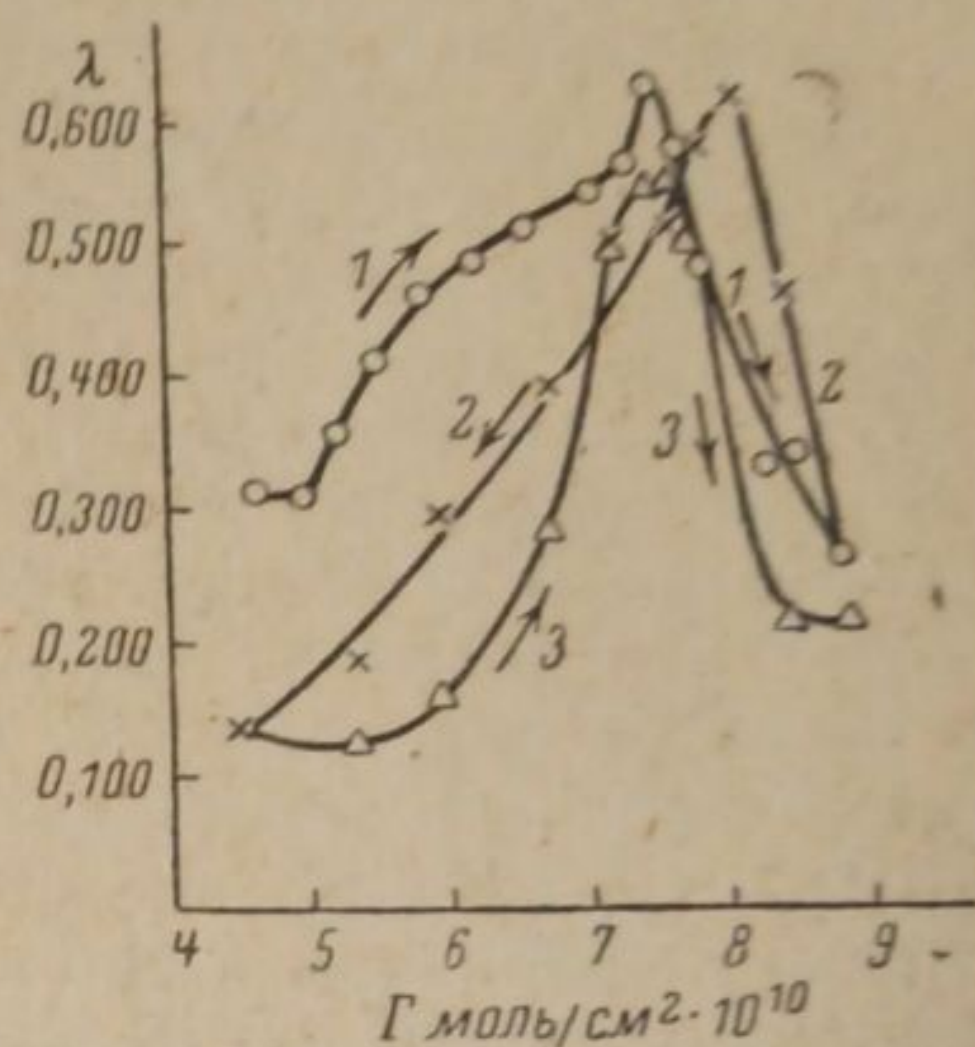


Рис. 7. Кривые зависимости логарифмического декремента затухания  $\lambda$  от поверхностной концентрации  $\Gamma$  для пленки арахидиновой кислоты на 0,1N HCl. 1 — сжатие, 2 — растяжение, 3 — вторичное сжатие

<sup>1</sup>) Понятно, что данная схема показывает лишь непрерывность перехода<sup>1</sup> механических свойств от низших к высшим гомологам, число же граф и различие между ними может быть расширено или сужено в зависимости от числа гомологов, лежащих между крайними случаями.

мерного коллоидообразования (коагуляция, синерезис и т. п.) протекают в адсорбционных слоях растворов полукolloидных веществ, например, сапонины, альбумина, мыл и др., к которым эти термины применимы с еще большим основанием.

### Эфиры

Механические свойства пленок эфиров — трипальмитина (Шухарт), цетилстеарата (Шухарт) и этилпальмитата (Кальбаум) — вполне измеримы и также могут быть характеризованы как вязкие, пластичные или упругие. По своей природе вещества не могут образовывать мыл и поэтому такого резкого влияния рН подкладки, как в случае кислот, здесь ожидать нельзя. Наблюдавшееся Шульманом и Юзом сравнительно сильное расширяющее (экспандирующее) влияние крепкой HCl на пленки миристиновой кислоты, тетрадецилового спирта и октадецилметилового эфира (например, для пленок миристиновой кислоты площадь в расширенном состоянии возрастает с  $33 \text{ \AA}^2$  на воде до  $55 \text{ \AA}^2$  на молекулу на  $4N \text{ HCl}$ ) должно было бы отразиться и на механических свойствах пленок трипальмитина, цетилстеарата и др. Предварительные измерения на различных подкладках вплоть до  $4N \text{ HCl}$  показали, однако, что влияние крепкой HCl на механические свойства этих пленок во всяком случае очень невелико и по порядку величин совершенно несравнимо с влиянием катионов подкладки на механические свойства пленок кислот. Так, например, пленки трипальмитина и цетилстеарата на подкладках от  $\text{pH} \approx 7,5$  до  $4N \text{ HCl}$  остаются одинаково пластичными, и все характеризуются плавно поднимающимися кривыми  $S-f$ . На рис. 8 и 9 приведены (наиболее наглядные) кривые  $S-f$  для пленок трипальмитина на  $4N \text{ HCl}$  и цетилстеарата на  $0,1N \text{ HCl}$ . Видно, что по мере сжатия форма кривых не меняется, лишь уменьшается их наклон. Зависимость силы сопротивления  $f_{S=20}$ , при условно выбранной деформации  $S=20$  (в делениях шкалы), от поверхностной концентрации  $\Gamma$  показана на рис. 10 и 11, на которых видно, что положение кривых на различных подкладках отличается очень мало, т. е. действие крепкой HCl ( $4N$ ) на механические свойства пленок этих веществ весьма мало. При концентрациях  $\Gamma$ , меньших чем те, при которых происходит пластическое течение пленки, например, при  $\Gamma = 1,33 \cdot 10^{-10}$  и  $1,74 \cdot 10^{-10}$ , диск колеблется около положения равновесия с повышенным  $\lambda$  и с некоторым понижением  $T$ , а также приближается к нему аperiodически (при значениях  $\Gamma$ , больших  $1,74 \cdot 10^{-10}$  и меньших  $2,13 \cdot 10^{-10}$  и  $2,38 \cdot 10^{-10}$ ).

Пленки этилпальмитата, являющиеся, по определению Адама, паробразно растянутыми, дают (аналогично пленке цетилового спирта) вблизи от насыщения слоя сильное повышение логарифмического декремента затухания  $\lambda$  с одновременным возрастанием периода  $T$  вблизи от насыщения слоя (это соответствует<sup>1</sup> графе 2 в схеме), т. е. могут быть причислены к высоковязким. Кроме того, подобно вязким пленкам пальмитиновой кислоты (на подкладке с  $\text{pH} = 3,6$ , содержащей катионы) и пленкам цетилового спирта, пленки этилпальмитата являются структурновязкими, что видно по возрастанию  $\lambda$  с уменьшением амплитуды колебаний  $S$  (табл. 2). Кривые  $\lambda=f(\Gamma)$  показаны на рис. 12. На концентрированных растворах HCl пленки такие же высоковязкие, как и на воде<sup>1</sup>).

<sup>1</sup>) Небольшой сдвиг кривой влево нельзя окончательно приписать расширяющему влиянию соляной кислоты, так как это могло быть результатом некоторой утечки пленки под барьер (на нейтральной подкладке). Различные же начальные значения  $\lambda$  зависят от разной глубины погружения диска.



Кроме общей характеристики механических свойств пленок (по-лучаемой по виду движения диска) весьма существенным является то, что величины площадей, приходящиеся на молекулу в насыщенном слое, найденные по кривым  $\lambda = f(\Gamma)$  и  $f = \psi(\Gamma)$ , находятся в хо-рошем согласии с данными, полученными Ленгьюром и Адамом из

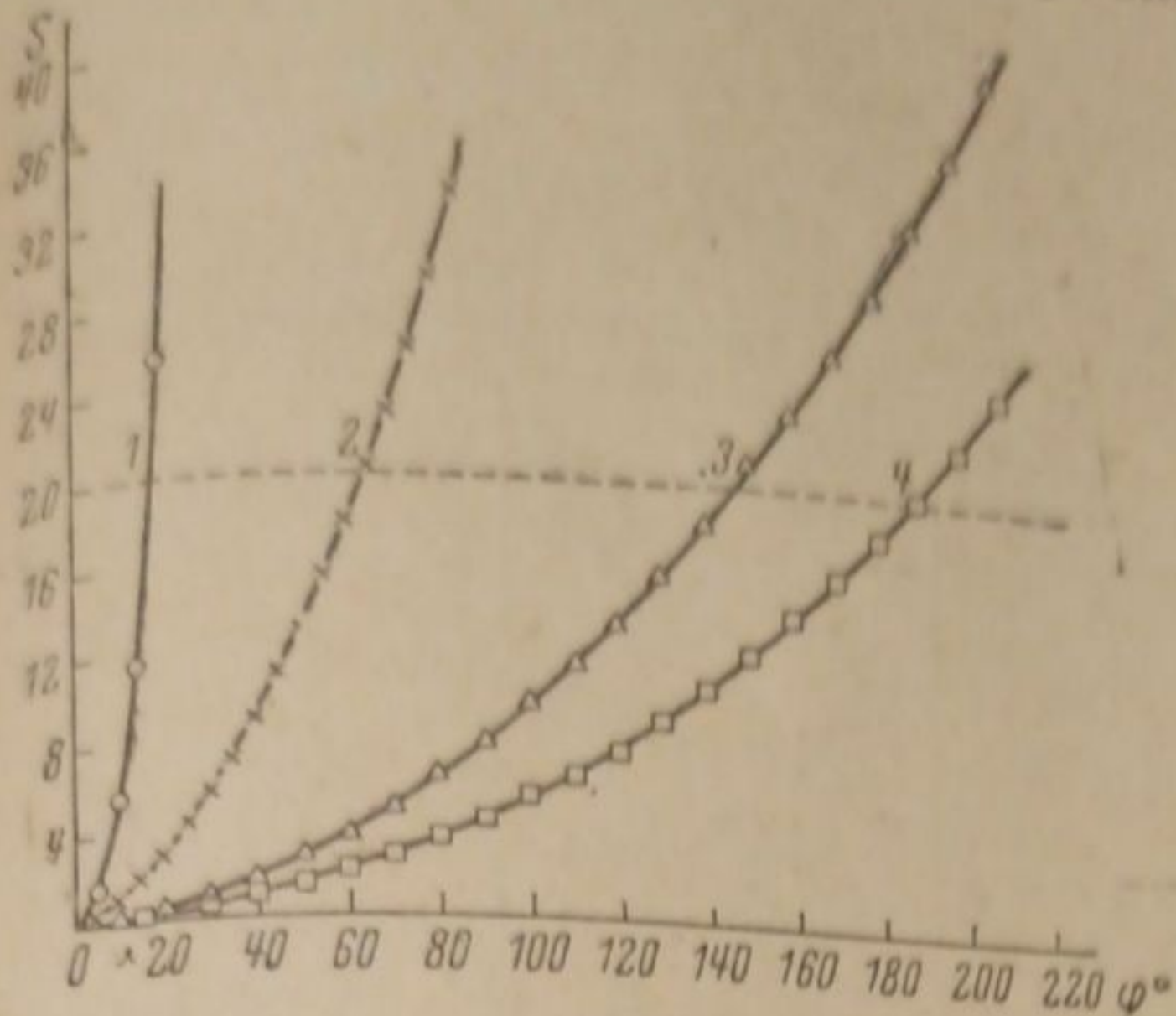


Рис. 8. Кривые деформации  $S - \varphi$  для пленок трипальмитина на 4 N HCl. 1 —  $\Gamma = 2,13 \cdot 10^{-10}$ ; 2 —  $\Gamma = 2,68 \cdot 10^{-10}$ ; 3 —  $\Gamma = 3,24 \cdot 10^{-10}$ ; 4 —  $\Gamma = 3,38 \cdot 10^{-10}$

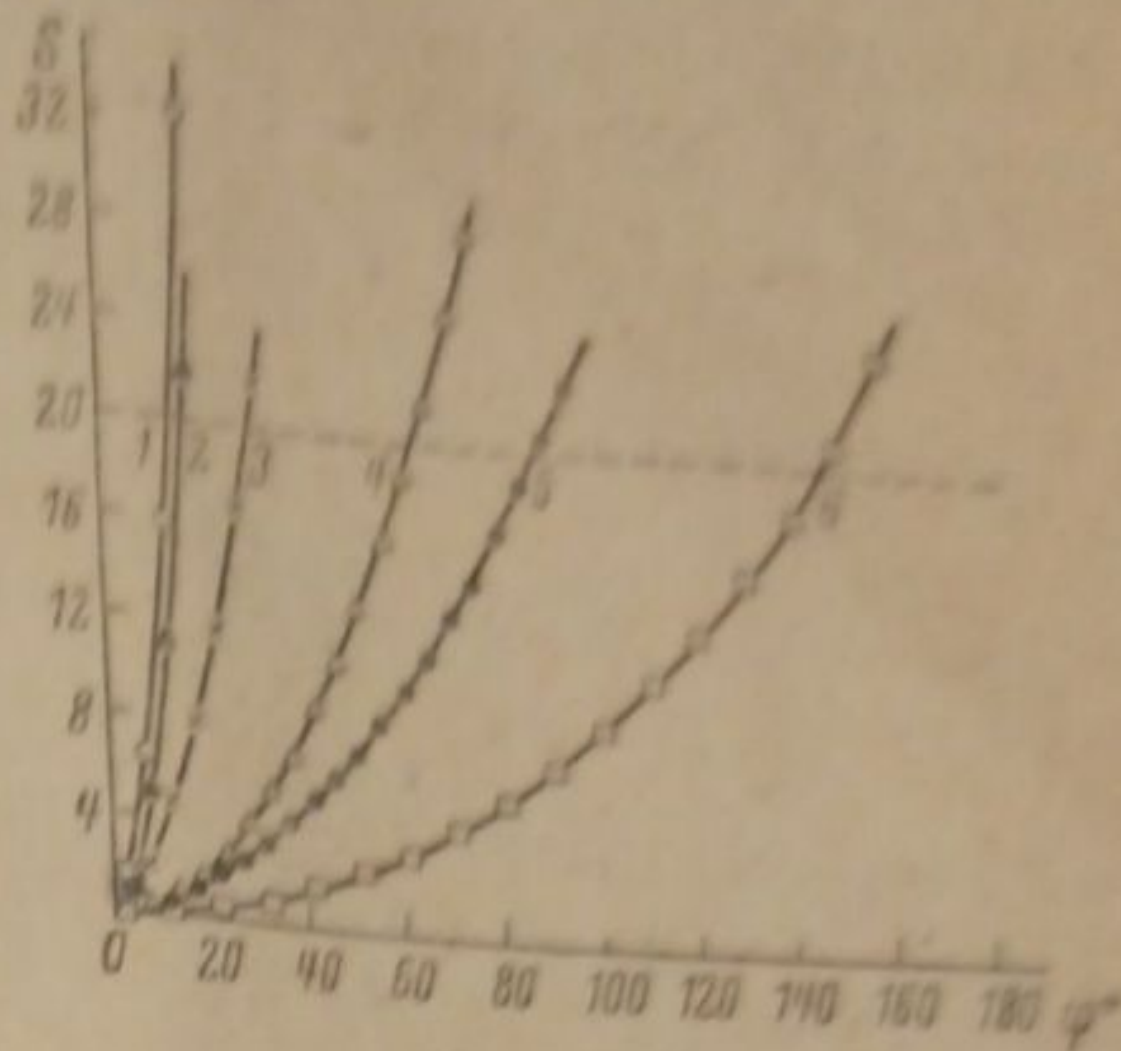


Рис. 9. Кривые деформации  $S - \varphi$  для пленок цетилстеарата на 0,1N HCl. 1 —  $\Gamma = 2,38 \cdot 10^{-10}$ ; 2 —  $\Gamma = 3,10 \cdot 10^{-10}$ ; 3 —  $\Gamma = 3,73 \cdot 10^{-10}$ ; 4 —  $\Gamma = 4,52 \cdot 10^{-10}$ ; 5 —  $\Gamma = 6,36 \cdot 10^{-10}$ ; 6 —  $\Gamma = 7,30 \cdot 10^{-10}$

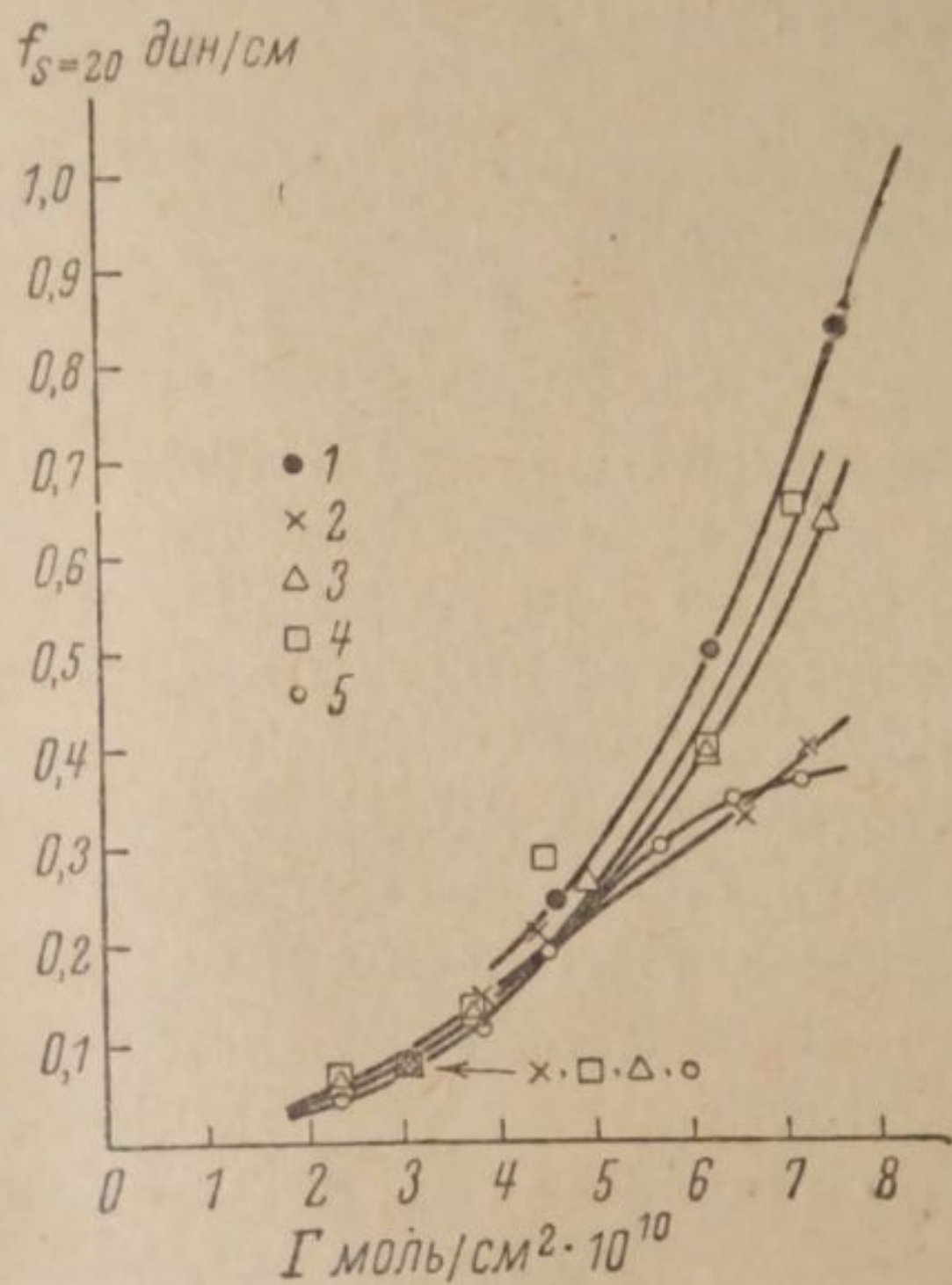


Рис. 10. Кривая  $f_{s=20} = \psi'(\Gamma)$  для пленки трипальмитина на подкладках различной кислотности. 1 — NaOH pH=7,5; 2 — NaOH pH=7,0; 3 — HCl 0,01N; 4 — HCl 0,1 N; 5 — HCl 4,0N

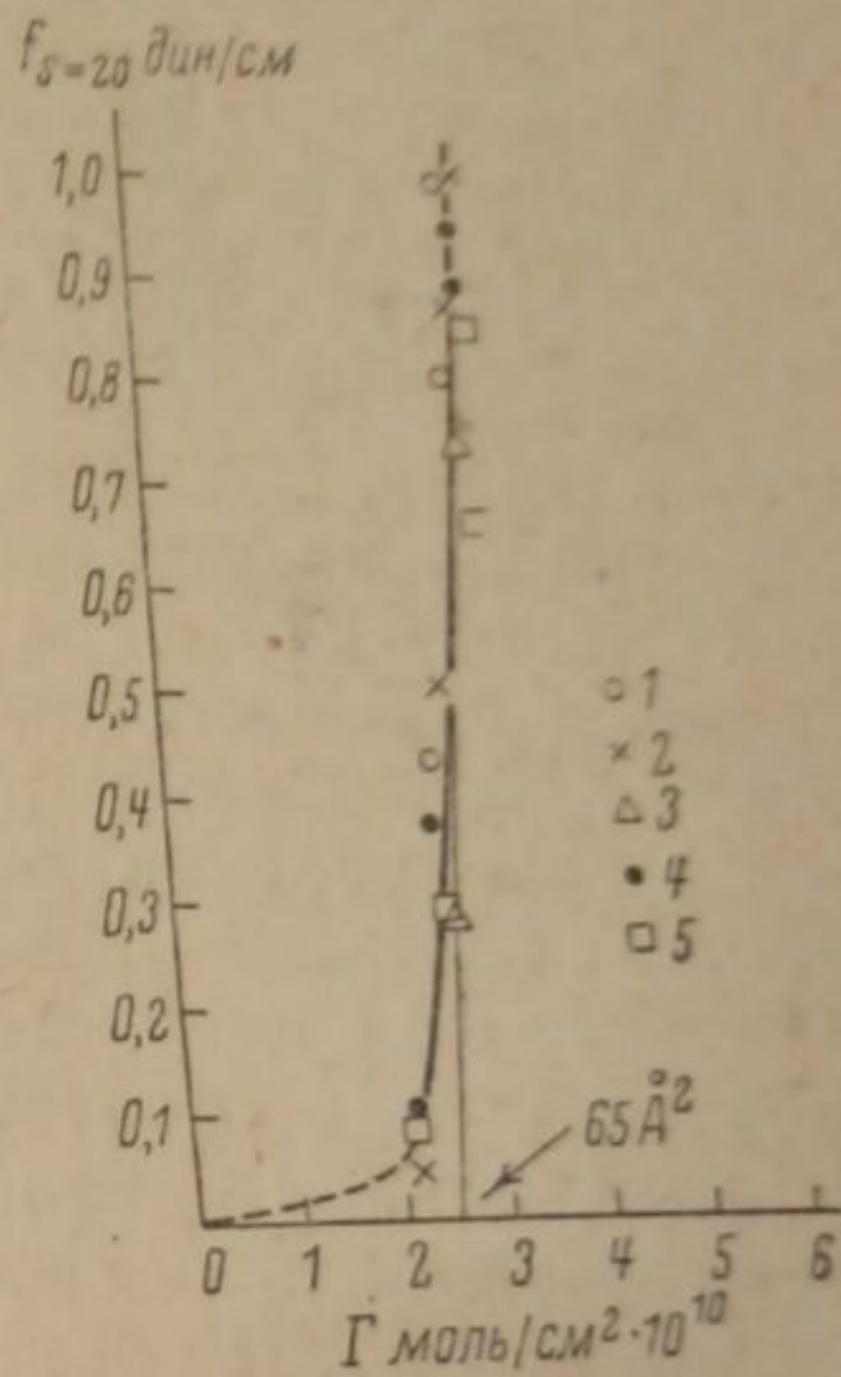


Рис. 11. Кривые  $f_{s=20} = \psi'(\Gamma)$  для пленки цетилстеарата на подкладках различной кислотности. 1 — NaOH pH=7,5; 2 — NaOH pH=7,0; 3 — HCl 0,01N; 4 — HCl 0,1N; 5 — HCl 4,0N

кривых  $F = f(a)$ . Ими было найдено, что площадь углеводородной цепи составляет  $20,5 \text{ \AA}^2$ , а  $\text{COOH}$ -группы  $25 \text{ \AA}^2$ . По кривым  $f_{\text{разр}} = \psi(\Gamma)$  для пленки пальмитиновой<sup>1</sup>, стеариновой<sup>1</sup>) и церотиновой кислот

<sup>1</sup>) Кривые  $f_{\text{разр}} = \psi(\Gamma)$  для пленки стеариновой кислоты на подкладке, содержащей катионы, приведены в статье П. А. Ребиндера<sup>6</sup>.

видно, что прочность быстро растет (что связано с сжатием ориентированного слоя), начиная с  $23,9-25 \text{ \AA}^2$ , и примерно при  $18-20 \text{ \AA}^2$  начинается образование полимолекулярных ядер, причем кривая прочности становится параллельной оси абсцисс. Молекула трипальмитина содержит три углеводородных цепи, в связи с чем предельная площадь по кривым  $F = f(a)$  составляет  $66 \text{ \AA}^2$ . По кривым  $f_{S=20} = \psi'(\Gamma)$  экстраполированная площадь составляет  $65 \text{ \AA}^2$ . Этилпальмитат по кривой  $\lambda = f(\Gamma)$  дает предельную площадь около  $22 \text{ \AA}^2$ .

Таблица 2

Зависимость логарифмического декремента затухания  $\lambda$  от амплитуды колебаний  $S$

Этилпальмитат				Цетиловый спирт	
H <sub>2</sub> O		4N HCl		4N HCl	
S	$\lambda$	S	$\lambda$	S	$\lambda$
$\Gamma = 8,75^1$		$\Gamma = 8,30$		$\Gamma = 7,74$	
7,1	0,597	4,61	0,721	3,66	1,101
3,38	0,642	2,16	0,844	1,21	1,126
2,0	0,659	—	—	—	—
$\Gamma = 9,23$		$\Gamma = 8,92$		$\Gamma = 7,85$	
6,5	0,853	6,52	1,005	3,00	1,497
2,73	0,890	2,32	1,113	0,66	1,560
—	—	0,74	1,199	—	—
$\Gamma = 9,71$		—	—	—	—
7,25	1,003	—	—	—	—
2,63	1,072	—	—	—	—

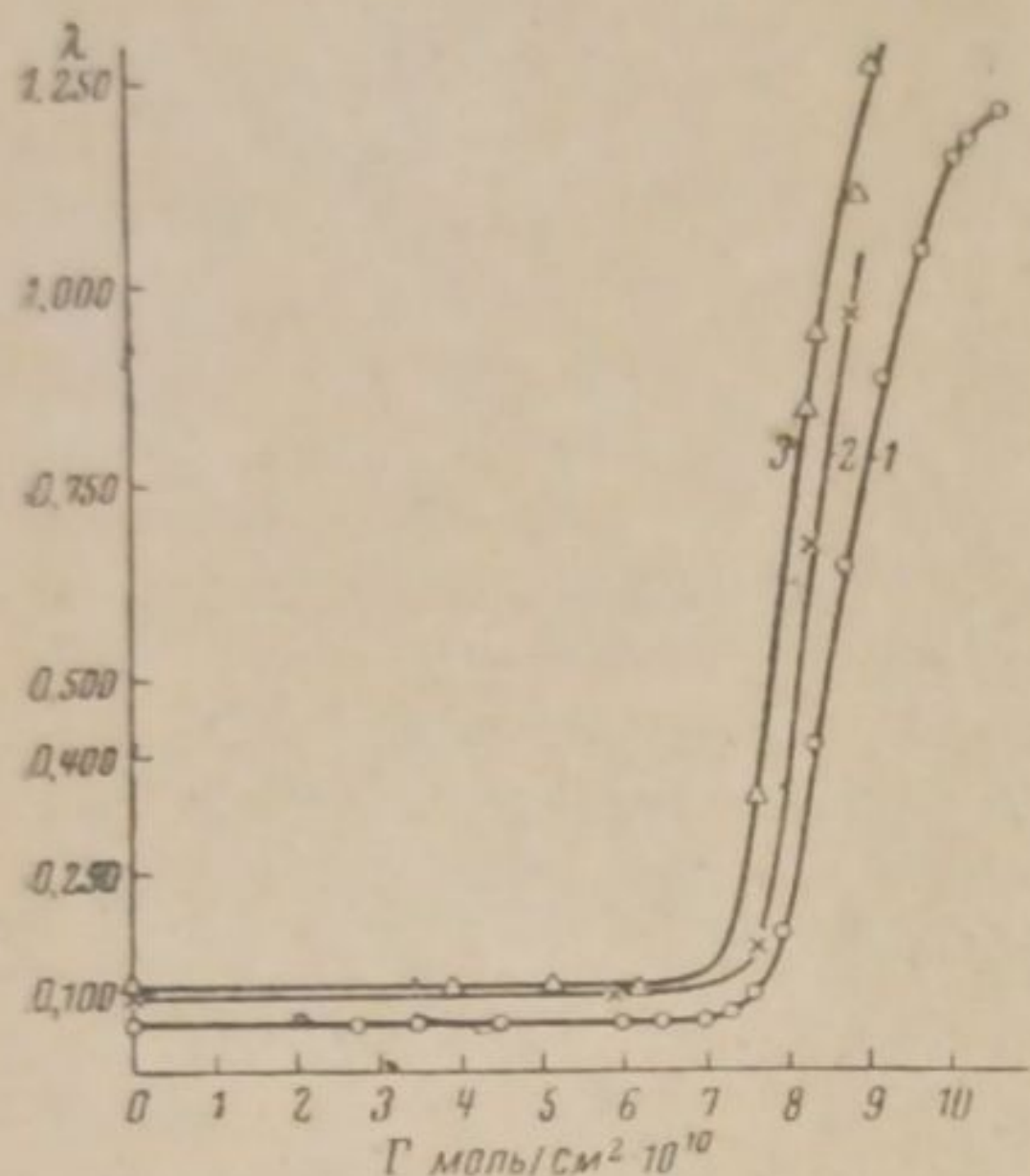


Рис. 12. Кривые  $\lambda = f(\Gamma)$  для пленки этилпальмитата на подкладках различной кислотности, 1 — H<sub>2</sub>O; 2 — 1N HCl; 3 — 4N HCl

<sup>1)</sup> При обозначении  $\Gamma$  всюду опущен множитель  $10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>.

Цетилстеарат, а также, повидимому, частично и трипальмитин в этом отношении выделяются среди других веществ: обычно механические свойства быстро растут в момент образования насыщенного слоя, а дальше остаются постоянными или даже падают, кривые же  $f_{S=20} = \psi'(\Gamma)$  для пленок цетилстеарата плавно поднимаются, начиная с сравнительно малых  $\Gamma$ , вплоть до  $\Gamma = 9,0 \cdot 10^{-10}$ , т. е. не дают определенной площади, соответствующей моменту насыщения слоя (которая для цетилстеарата должна была бы составлять  $41 \text{ \AA}^2$ ). С этим находятся в соответствии кривые  $F - a$ , полученные Ленгмюром<sup>4</sup> для пленок цетилпальмитата, имеющие такой же плавный подъем в большом интервале площадей.

Применение общей схемы механических свойств к гомологическим рядам позволяет несколько уточнить данные о механических свойствах пленок некоторых эфиров, полученные Ленгмюром<sup>4</sup> на основании наблюдений за передвижением пылинок. Так, например, пленки цетилпальмитата следует считать лишь пластичными, так как высший гомолог — цетилстеарат остается пластичным при самых больших сжатиях. Пленки же тристеарина надо считать не жидкими, а пластичными или упругопластичными, так как пленки трипальмитина проявляют себя, как пластичные. Пленки эйкозилового спирта C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>OH, по Адаму, являются жидкими, но вероятнее, что они в действительности пластичные (так как пленки цетилового спирта высоковязкие). Такая неточность в определении механических свойств могла быть следствием применения качественного метода наблюдения за передвижением пылинок под действием струи воздуха.

Ранее, на примере пальмитиновой кислоты, цетилового спирта<sup>1</sup>, а также в излагаемой работе с пленками арахиновой и церотиновой кислот было показано, что в точке излома кривой  $F=f(a)$  при переходе к конденсированной области не происходит фазового превращения, т. е. перехода из жидкого в твердое состояние. Сопоставление данных о механических свойствах пленок с формой кривой  $F=f(a)$  для некоторых других веществ позволяет сделать общий вывод о том, что область вполне ориентированного слоя, соответствующая участку кривой  $F=f(a)$ , поднимающемуся почти вертикально, относимая обычно к твердому состоянию, в действительности не связана с определенными механическими свойствами пленки, т. е. может отвечать сжатию маловязкой, высоковязкой, пластичной и упругой высокопрочной пленки. Это видно на примере ряда веществ, для которых кривые  $F=f(a)$ , согласно Адаму, имеют почти совпадающие вертикальные участки, тогда как механические свойства этих пленок отличаются чрезвычайно сильно: 1) пленка пальмитиновой кислоты на дистиллированной воде (в присутствии катионов) упругая с прочностью 10—12 дин/см; 2) пластичная пленка трипальмитина; 3) высоковязкая пленка цетилового спирта; 4) пленка холестерина (Мерк), вязкость которой ничтожно мала (порядка вязкости пленки пальмитиновой кислоты на кислой подкладке). Кривая  $\lambda=f(\Gamma)$  для последней показана на рис. 13; в соответствии с данными Адама пленка разрушается вскоре после образования насыщенного слоя при 35—40 Å<sup>2</sup>, причем вязкость при этом не достигает значения, необходимого для заметного повышения логарифмического декремента затухания. Примерно такой же мало вязкой и аналогичной пленке олеиновой кислоты является пленка триолеина, кривая  $\lambda=f(\Gamma)$  для которой показана на рис. 14. На основании рассмотренного сравнения можно считать установленным, что вертикальный участок кривой  $F=f(a)$  связан с сжатием плотно сближенных ориентированных молекул, однако не образующих при этом обязательно двухмерного кристалла с твердой упругой решеткой.

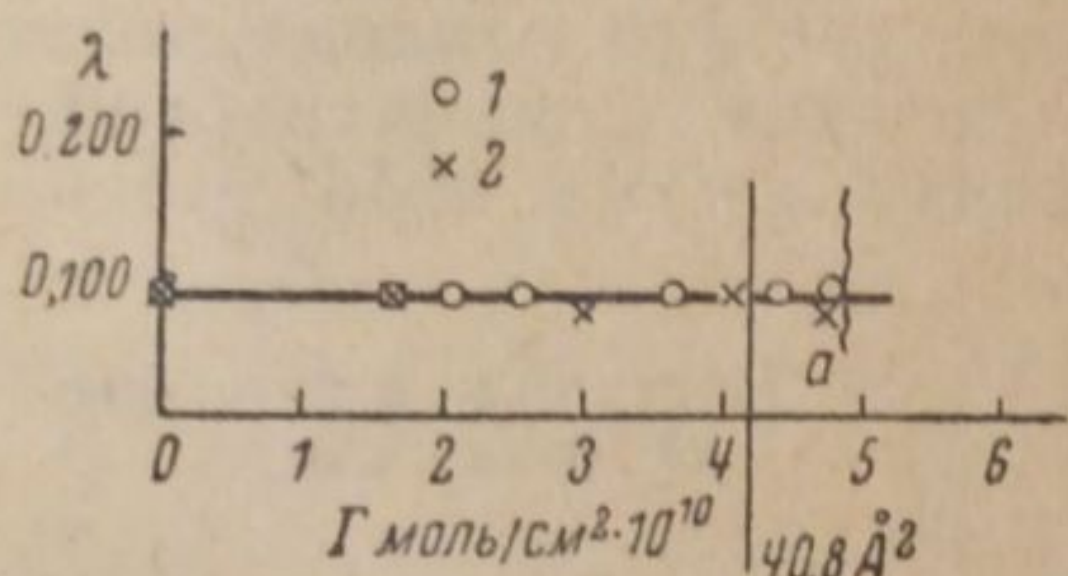


Рис. 13. Кривая  $\lambda=f(\Gamma)$  для пленки холестерина; область  $a$  соответствует разрушению слоя  $o$  — на H<sub>2</sub>O,  $x$  — 0,01N HCl

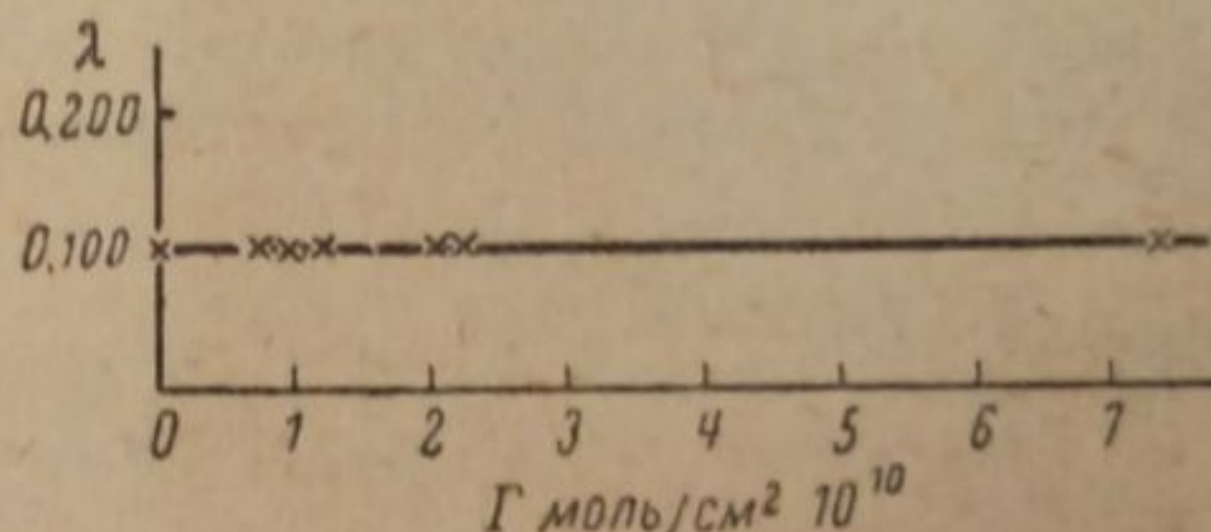


Рис. 14. Кривая  $\lambda=f(\Gamma)$  для пленки триолеина на 1N HCl

Причины, определяющие механические свойства пленок, связаны как с длиной цепи взаимодействующих цепей (переход от мало вязкой пленки пальмитиновой кислоты к прочной, обладающей упругостью, пленке церотиновой кислоты), так и с природой полярной группы. Это видно по различию в механических свойствах пленок пальмитиновой кислоты и цетилового спирта с этилпальмитатом. Цепи всех трех веществ состоят из 16 углеродных атомов, вязкость же пленок сильно отличается как на кислых, так и (по последним измерениям) нейтральных подкладках.

В заключение приношу благодарность проф. П. А. Ребиндеру за внимательное отношение к работе.

## Выводы

1. Выяснено, что наблюдавшаяся ранее высокая прочность у пленок пальмитиновой кислоты на нейтральной подкладке обусловлена образованием пленки мыла с поливалентными катионами. На подкладке, не содержащей катионов, пленка пальмитиновой кислоты остается маловязкой вплоть до разрушения.

Влияние различных катионов подчиняется описанной ранее схеме, лишь область рН полного перехода от маловязких к упругим пленкам характерна для каждого катиона. Та же схема применима к изменению концентрации катиона при определенном значении рН подкладки. Это явление подчиняется, повидимому, закону действующих масс. Интенсивность действия катионов возрастает с валентностью в ряду  $\text{Na} < \text{Ca}, \text{Cu} < \text{Al}$ .

3. Непосредственное влияние рН подкладки (вплоть до концентрации НСl) на механические свойства пленок спиртов и эфиров ничтожно мало по сравнению с действием катионов или рН подкладки в присутствии катионов на механические свойства пленок кислот.

4. К механическим свойствам гомологов применима та же общая схема. С переходом к высшим гомологам механические свойства непрерывно меняются от маловязких, через высоковязкие, пластичные к упругим.

5. Наряду с длиной углеводородной цепи полярная группа определяет механические свойства пленок.

6. С течением времени, а также при последовательных сжатиях и растяжениях изменяется структура пленок кислот, спиртов и эфиров, что выражается в изменении формы кривых зависимости механических свойств от поверхностной концентрации. Пленки всех веществ стареют.

7. Механические свойства монослоев различных веществ могут быть удобно измерены методом колебания и закручивания диска в пленке. На основании подобного измерения пленки церотиновой кислоты следует считать упругими, пленки трипальмитина и цетилстеарата — пластичными, пленки цетилового спирта, этилпальмитата, арахиновой кислоты — высоковязкими, пленки пальмитиновой и олеиновой кислот, холестерина, триолеина — весьма мало вязкими.

Москва  
Академия Наук СССР  
Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Лаборатория молекулярной физики

Поступило в редакцию  
28 июля 1938 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Трапезников, Журнал физич. химии, 12, 583, 1938.
2. Meyers a. Harkins, Nature, 139, 367, 1936.
3. J. Langmuir a. K. B. Blodgett, K. Z., 73, 257, 1935.
4. I. Langmuir, Journ, Amer. Chem. Soc., 39, 1848, 1917.
5. Schulman a. Hughes, Proc. Roy. Soc. A, 138, 430, 1932.

## О ВЛИЯНИИ АЦЕТОНА НА ВЕЛИЧИНУ ВРАЩЕНИЯ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВИННОКАМЕННОЙ КИСЛОТЫ И НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕЖДУ НЕЙ И ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

А. П. Трофименко и С. Ф. Бабак

В 1927 г. Шайбе, Ресслер и Фельгер<sup>1</sup> установили связь между состоянием ультрафиолетового спектра  $C_2H_5J$  в различных растворителях и скоростью химической реакции этого вещества с  $(C_2H_5)_3N$ .

В случае химических реакций в многокомпонентных системах суперпозиция спектров различных веществ делает их расшифровку трудной или часто даже невозможной. Поэтому представляется интересным связать какое-нибудь другое оптическое свойство интересующих нас молекул, легко определяемое в присутствии других веществ, со скоростью химической реакции этого вещества с другими веществами.

Большое удобство в этом отношении представляет вращение плоскости поляризации — свойство, присущее сравнительно небольшому числу молекул.

Объектом этого исследования была виннокаменная кислота (фирмы Кальбаум) и ее реакция с этиловым спиртом. Исследование велось следующим образом.

В пикнометр в виде мерной колбочки емкостью в  $25\text{ см}^3$  при одинаковой температуре в  $23^\circ$  вводилось определенное количество измельченной в агатовой ступке виннокаменной кислоты.

Пикнометр взвешивался пустым и с виннокаменной кислотой, и затем вводилось эквимолекулярное количество этилового спирта. Количество прибавленного спирта устанавливалось взвешиванием. После этого в одних случаях в пикнометр до метки наливалась дважды дистиллированная вода, которая точно взвешивалась, или сначала вводилось некоторое количество ацетона, взвешивалось и затем до метки доводилось водой. Концентрации всех веществ брались такие, чтобы система была совершенно гомогенной.

Этиловый спирт очищался по способу Цунд и Бьерумма<sup>2</sup>, а ацетон, после нескольких предварительных перегонки, очищался посредством бисульфита.

Были проведены три серии опытов. В первой серии (табл. 1) в  $1\text{ см}^3$  раствора

Таблица 1

№ опыта	Количество в г				Вес $25\text{ см}^3$	Угол вращения	
	кислоты	этилового спирта	воды	ацетона			
1	6,0000	1,7942	19,2432	—	27,0374	при $23^\circ$	5,98
2	6,0000	1,7948	15,5065	3,1636	26,4649		4,90
3	6,0000	1,7785	12,9217	5,3551	26,0553		4,24
4	6,0008	1,7928	10,1179	7,6055	25,5170		3,46
5	5,0000	1,4950	20,1318	—	26,6268		5,41
6	5,0005	1,4934	17,2632	2,5482	26,3053		4,55
7	5,0000	1,4981	12,4158	6,5278	25,4417		3,41
8	4,9998	1,5010	6,1950	11,5232	24,2190		1,95
9	2,5000	0,7465	22,4983	—	25,7448	при $25^\circ$	2,93
10	2,5000	0,7409	18,8044	3,1754	25,2207		2,46
11	2,5000	0,7496	13,9036	7,2989	24,4521		1,75
12	2,5000	0,7468	7,4295	12,4982	23,1745		1,0

как водного, так и с ацетоном находилось 0,24 г кислоты. Во второй серии опытов в 1 см<sup>3</sup> раствора находилось 0,20 г кислоты. В третьей серии опытов в 1 см<sup>3</sup> раствора находилось 0,1 г кислоты при длине поляриметрической трубки в 22 см при натриевом пламени.

Как видно из данных в табл. 1, прибавление ацетона резко снижает угол вращения виннокаменной кислоты. Если, пользуясь обычной формулой<sup>3</sup>, пересчитать эти данные на удельное вращение виннокаменной кислоты при 23°, то получатся следующие результаты (табл. 2).

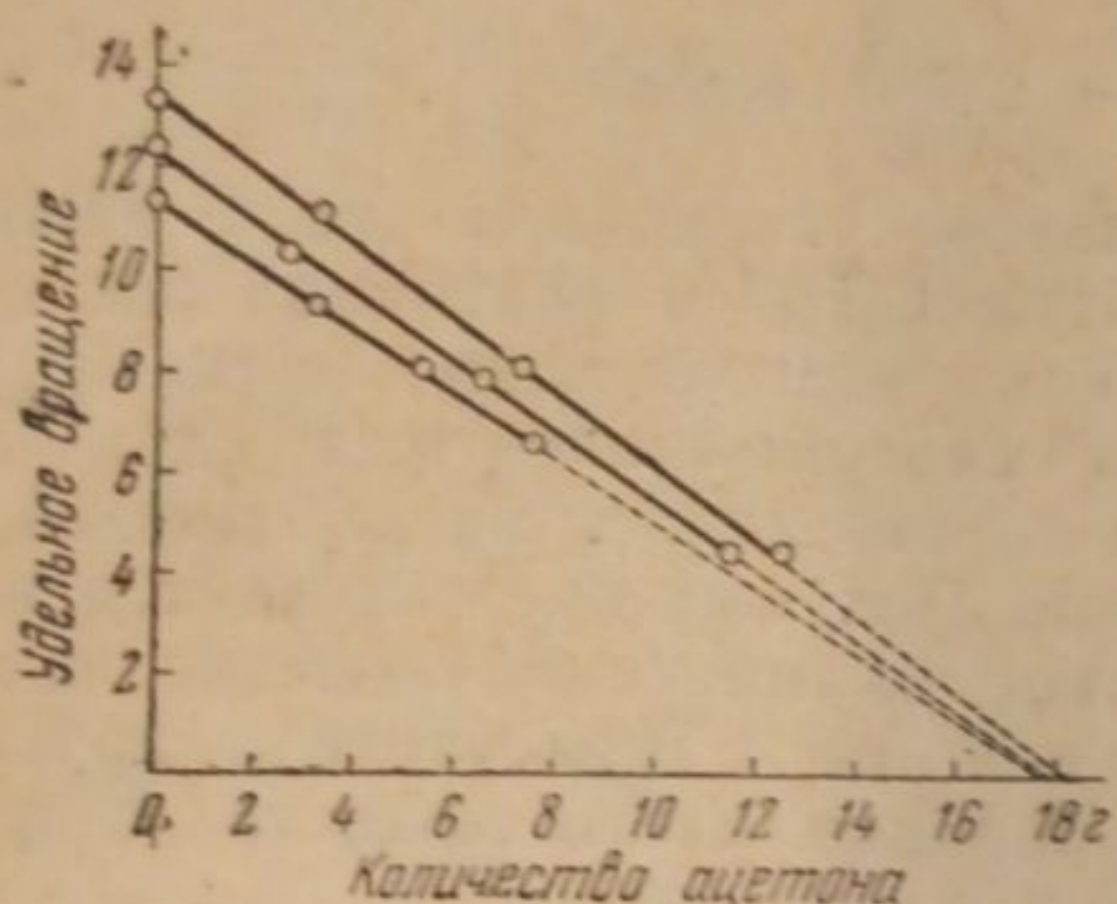


Рис. 1

Таблица 2

№ опыта	Количество кислоты в 25 см <sup>3</sup> раствора	Количество ацетона в 25 см <sup>3</sup> раствора	Удельное вращение при 23°
1	6,0000	Нет	11,32
2	6,0000	3,1636	9,28
3	6,0000	5,3551	8,03
4	6,0008	7,6055	6,55
5	5,0000	Нет	12,29
6	5,0005	2,5482	10,34
7	6,0000	6,5278	7,75
8	4,9998	11,5232	4,43
9	2,5000	Нет	13,31
10	2,5000	3,1754	11,18
11	2,5000	7,2989	8,00
12	2,5000	12,4982	4,45

Данные табл. 2 графически представлены на рисунке 1. На оси ординат отложена величина удельного вращения виннокаменной кислоты, а по оси абсцисс — количество ацетона в 25 см<sup>3</sup> раствора. Верхняя прямая соответствует случаю, когда в 25 см<sup>3</sup> раствора находится 2,5 г виннокаменной кислоты, средняя — когда в 25 см<sup>3</sup> находится 5 г кислоты и нижняя — когда в 25 см<sup>3</sup> раствора находится 6 г кислоты.

Интересно отметить, что параллельно с уменьшением угла вращения для одного и того же количества кислоты, в зависимости от увеличения количества ацетона, уменьшается и растворимость кислоты в смеси. Аналогичное наблюдение давно уже было сделано Лейди<sup>4</sup> для чисто водных растворов этой же кислоты. Например, при 20° в 100 г воды, по данным этого автора, растворяется 139,44 г право- и левовращающих винных кислот, тогда как безводной рацемической растворяется всего 18,0 г.

После приготовления каждой смеси и измерения у нее угла вращения мы переходили к изучению скорости химической реакции между виннокаменной кислотой и этиловым спиртом в присутствии или в отсутствие ацетона. Здесь необходимо сделать следующее замечание. С нашей точки зрения можно ожидать прямой связи между углом вращения оптически деятельного вещества и скоростью его химической реакции только в отсутствие осложняющих явлений, о чем мы уже говорили, и при том условии, что удельное вращение исходного вещества остается неизменным по мере течения химической реакции, т. е. по мере изменения состава среды. Так как последнее условие нельзя гарантировать в наших опытах и так как угол вращения измерялся нами только у исходных систем, то понятно, что точность наших данных по связи между удельным вращением и скоростью химической реакции тем больше, чем ближе к началу реакции эта скорость измерена. Реакция между виннокаменной кислотой и этиловым спиртом даже при 98° протекает сравнительно медленно, и потому нам пришлось измерять через довольно значительные интервалы времени, что, несомненно, снизило точность

наших опытных данных. Кроме того измерять угол вращения и скорость реакции нужно было при одной и той же температуре.

Для определения скорости реакции часть только что приготовленного раствора разливалась в стеклянные трубочки длиной в среднем около 15 см, заполняемые до половины. В каждую трубочку входило в среднем около 3г смеси. После заполнения трубочки немедленно подвергалась запайке, но так, чтобы жидкость в ней не нагревалась. Все трубочки одной и той же серии опытов одновременно помещались в термостат, предварительно нагретый до 98°.

Через определенные промежутки времени трубочки вынимались из термостата, быстро охлаждались, вскрывались, и содержимое разливалось в две заранее взвешенных колбочки с пробками. Вторичное взвешивание позволяло определить вес каждой взятой пробы.

Таким образом каждая трубочка давала два анализа. Титрование оставшейся виннокаменной кислоты производилось 0,1N раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в присутствии фенолфталеина как индикатора. Для сравнимости результатов делался перерасчет на количество прореагировавшей кислоты в 1 см<sup>3</sup> раствора.

Предварительно было сделано несколько опытов, показавших, что прибавление ацетона к водному раствору виннокаменной кислоты практически не влияет на точность титрования последней. Ввиду того, что несколько титрований опыта № 2 были испорчены, была приготовлена другая такая же смесь, в которой вместо 3,1636 г ацетона было его 3,1891 г и соответственно меньше воды. В табл. 3. даны средние результаты из каждого двух титрований, выраженные в процентах прореагировавшей кислоты.

Таблица 3

№ опыта	Количество ацетона в г	Удельное вращение при 23°	% прореагировавшей кислоты после			Примечание
			1 часа	2,5 часа	5 час.	
1	Нет	11,32	11,0	13,0	14,69	В 25 см <sup>3</sup> раствора 6 г кислоты
2	3,1891	9,28	7,7	10,95	12,8	То же
3	5,3551	8,03	Испорчен	8,94	11,96	» »
4	7,6055	6,55	2,0	4,76	7,84	» »
5	Нет	12,29	—	4,98	6,64	В 25 см <sup>3</sup> раствора 5 г кислоты
6	2,5482	10,34	—	4,03	6,33	То же
7	6,5278	7,75	—	2,68	5,93	» »
8	11,5232	4,43	—	0,1	4,88	» »
9	Нет	13,31	0,98	1,81	2,59	В 25 см <sup>3</sup> раствора 2,5 г кислоты
10	3,1754	11,18	0	0,56	1,95	То же
11	7,2989	8,00	0	0	0,36	» »
12	12,4982	4,45	0	0	0	» »

Как видно из табл. 3, уменьшение удельного вращения виннокаменной кислоты, вызываемое прибавлением ацетона, одновременно сопровождается уменьшением количества прореагировавшей кислоты во всех опытах.

### Выводы

1. Прибавление ацетона к водному раствору одной и той же концентрации виннокаменной кислоты и этилового спирта вызывает снижение удельного вращения плоскости поляризации виннокаменной кислоты.

2. Параллельно с этим снижением происходит уменьшение растворимости виннокаменной кислоты.

3. Прибавление ацетона вызывает также снижение скорости химической реакции между виннокаменной кислотой и этиловым спиртом.

Самарканд  
Узбекский  
государственный университет

Поступило в редакцию  
25 июля 1938 г.

---

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Scheibe, Berichte Deut. Chem. Ges., **60**, 1406—1419, 1927.
  2. Химическ. рефер. журнал, № 1/4, 132, 1932.
  3. Ф. Вейгерт, Оптические методы химии, 313, 1933.
  4. A. Seidell, Solubilities of inorganic and organic substances, 331, 1911.
-



## ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ СПЕЦИФИЧНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Х. ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ К ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА  
ПРИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ СПИРТОВ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО  
РЯДА  $C_n H_{2n+2}O$  НА МЕДИ

А. Х. Борк

В сообщении VIII<sup>1</sup> было показано, что оба изомерных пропиловых спирта обладают при дегидратации одинаковыми адсорбционными коэффициентами.

Представляло поэтому интерес выяснить, будут ли адсорбционные коэффициенты *n*- и изопропилового спиртов равны также и в случае дегидрогенизации, т. е. когда получают различные продукты реакции — ацетон и пропионовый альдегид.

Для выяснения этого вопроса можно воспользоваться методом экспериментального определения относительных адсорбционных коэффициентов воды, описанным в сообщениях I<sup>2</sup> и V<sup>3</sup>.

### Экспериментальная часть

Аппаратура, методика работы и приготовление катализатора во всех деталях описаны в сообщении V<sup>3</sup>.

Изомерные пропиловые спирты и приготовленные из них спиртоводные смеси были те же, с которыми ставились опыты сообщения VIII<sup>1</sup>.

### Результаты опытов

Результаты опытов сопоставлены в табл. 1 и 2. Расчет опытных данных производился так, как описано в сообщении VIII<sup>1</sup>. Указанные величины не требуют пояснения. Как видно из таблиц, экспериментально найденные значения *m* хорошо совпадают с вычисленными.

### Обсуждение результатов опытов

При графической интерпретации результатов опытов (рис. 1) получаются так же, как и в сообщении VIII<sup>1</sup>, выпуклые кривые. Экспериментально найденные значения *m* изображены кругами, сплошные кривые соответствуют теоретическим значениям *m*.

Относительный адсорбционный коэффициент воды  $\alpha_4/\alpha_1$  для обоих изомерных спиртов равен 0,4 и, следовательно, равен отношению адсорбционного коэффициента воды к адсорбционному коэффициенту этилового спирта, который также был найден<sup>3</sup> равным 0,4.

Из

$$\frac{\alpha_4}{\alpha_3} = \frac{\alpha_4}{\alpha_{n-пр}} = \frac{\alpha_4}{\alpha_{i-пр}} \quad 1)$$

следует, что

$$\alpha_3 = \alpha_{n-пр} = \alpha_{i-пр},$$

<sup>1)</sup>  $\delta$  — означает вода;  $\varepsilon$  — этиловый спирт, *пр* — пропиловый спирт.

т. е. что адсорбционные коэффициенты трех сравниваемых спиртов равны друг другу <sup>1)</sup>.

Из аддитивного свойства адсорбционных коэффициентов [сообщение VIII, уравнение (5)]

$$\left. \begin{aligned} \alpha_2' + \alpha_3' &= \alpha_1' \\ \alpha_2'' + \alpha_3'' &= \alpha_1'' \\ \alpha_2''' + \alpha_3''' &= \alpha_1''' \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

следует, что если

$$\alpha_1' = \alpha_1'' = \alpha_1'''$$

и

$$\alpha_3' = \alpha_3'' = \alpha_3'''$$

то тогда <sup>2)</sup> и

$$\alpha_2' = \alpha_2'' = \alpha_2'''$$

т. е. что адсорбционные коэффициенты уксусного и пропионового альдегидов и ацетона также равны друг другу.

Из равенства адсорбционных коэффициентов следует, что молекулы обоих альдегидов и ацетона обращены к поверхности катали-

Таблица 1

*n*-пропиловый спирт;  $N = 254$ ;  $K = 9,37$ ;  
 $\alpha_4/\alpha_1 = 0,40$

Содержание спирта в смесях в мол. %	Скорость пуска $\text{см}^3/\text{мин}$	$M$ $\text{см}^3/\text{Змин}$	$m$ опытное $\text{см}^3/\text{Змин}$	$m$ , вычисленное по уравнению (5) (сообщ. VII)
60,75	0,19	154,3	7,33	7,27
39,76	0,15	101,0	5,54	5,67
19,81	0,11	50,3	3,66	3,45
99,67	0,28	253,2	9,22	9,19
19,81	0,11	50,3	3,67	3,45

Таблица 2

Изопропиловый спирт;  $N = 254$ ;  $K = 18,8$ ;  
 $\alpha_4/\alpha_1 = 0,40$

Содержание спирта в смесях в мол. %	Скорость пуска $\text{см}^3/\text{мин}$	$M$ $\text{см}^3/\text{Змин}$	$m$ опытное $\text{см}^3/\text{Змин}$	$m$ , вычисленное по уравнению (5) (сообщ. VII)
19,49	0,11	49,5	6,82	6,61
19,49	0,11	49,5	6,87	6,61
59,05	0,19	150,0	13,55	14,03
40,48	0,15	102,8	11,32	11,19
98,68	0,28	250,6	18,13	18,02
40,48	0,15	102,8	11,70	11,19

<sup>1)</sup> Так как адсорбционный коэффициент водорода близок к 0 (сообщение I<sup>2</sup>, III<sup>4</sup> и IV<sup>5</sup>), то адсорбционные коэффициенты исходных веществ должны быть почти равны адсорбционным коэффициентам продуктов реакции, как и было найдено экспериментально для этилового и *n*-пропилового спиртов<sup>2,4</sup>.

<sup>2)</sup>  $\alpha_1'$ ,  $\alpha_1''$  и  $\alpha_1'''$  — адсорбционные коэффициенты этилового, *n*- и изопропилового спиртов;  $\alpha_2'$ ,  $\alpha_2''$  и  $\alpha_2'''$  — адсорбционные коэффициенты уксусного и пропионового альдегидов;  $\alpha_3'$ ,  $\alpha_3''$  и  $\alpha_3'''$  — адсорбционные коэффициенты водорода.

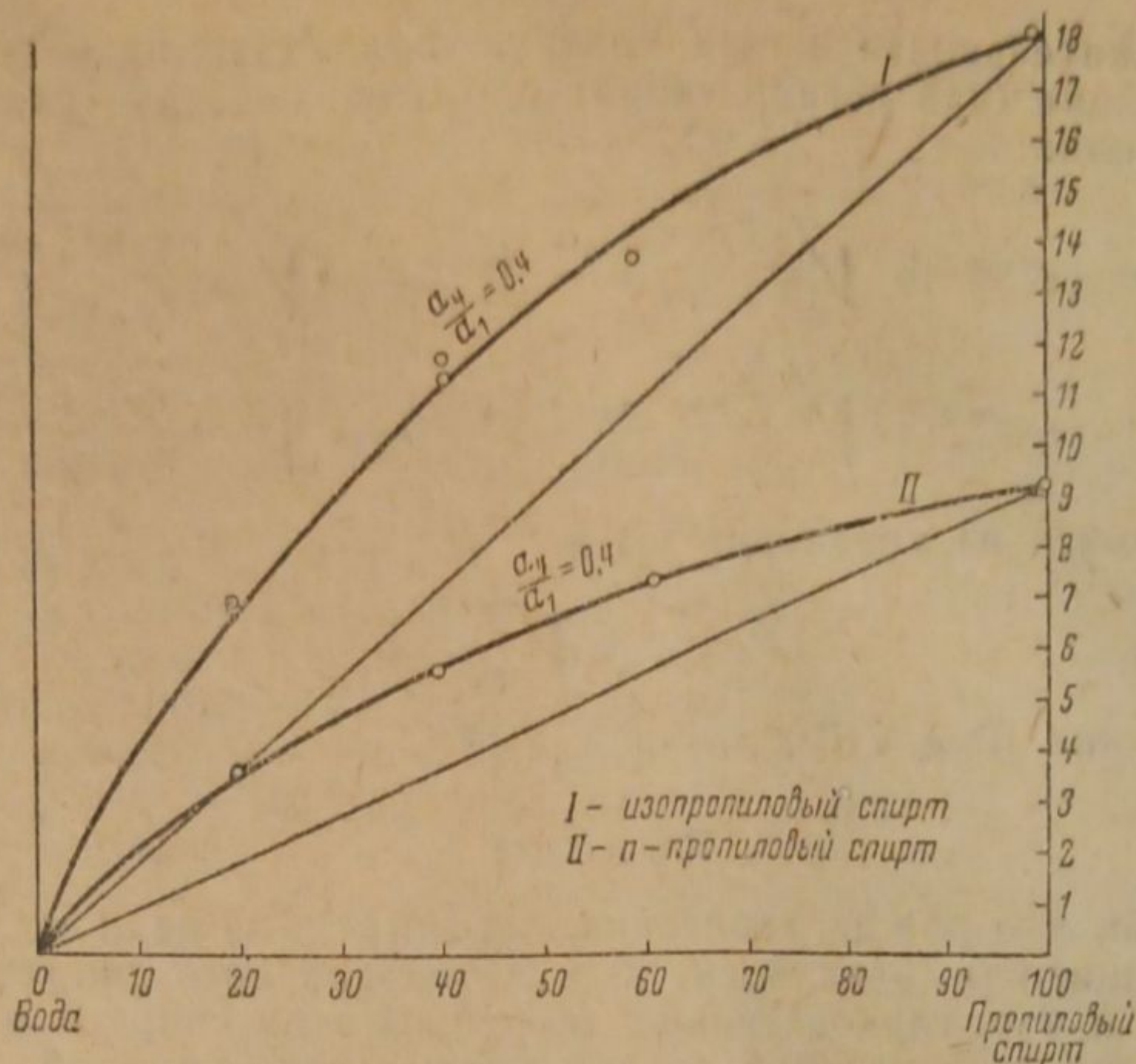
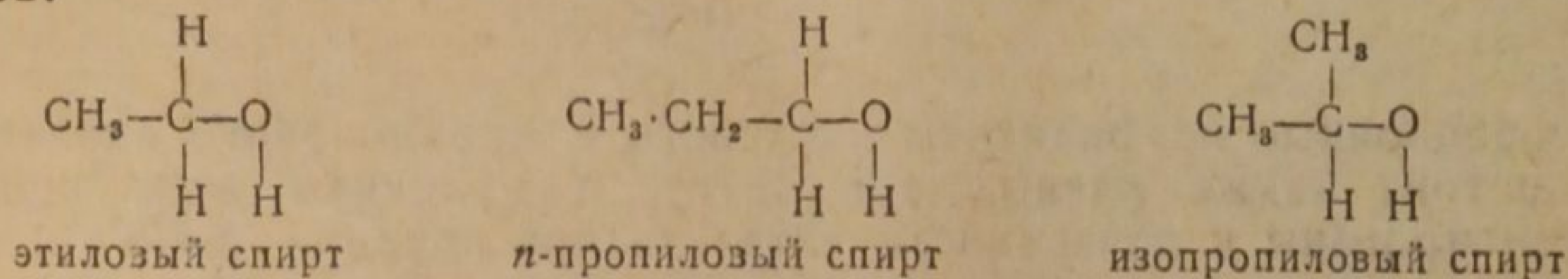
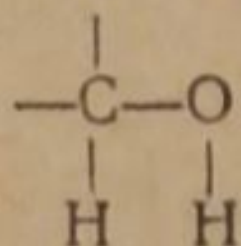


Рис. 1

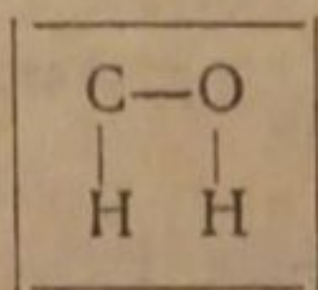
затора общей всем трем им группой<sup>1)</sup>  $>C=O$ , и так как у трех спиртов:



строение различно, за исключением группы



и они все же имеют одинаковые адсорбционные коэффициенты, то отсюда можно заключить, что их молекулы дегидрогенизируются согласно мультиплетной теории по дублетному типу:



Для относительных продолжительностей жизни молекул при дегидрогенизации спиртов получаются следующие общие формулы (сообщение VIII<sup>1)</sup>):

$$\frac{\tau_{C_{n'}H_{2n'}+2O}}{\tau_{C_{n''}H_{2n''}+2O}} = \sqrt{\frac{\mu_{C_{n'}H_{2n'}+2O}}{\mu_{C_{n''}H_{2n''}+2O}}}, \quad (2)$$

$$\frac{\tau_{C_{n'}H_{2n'}O}}{\tau_{C_{n''}H_{2n''}O}} = \sqrt{\frac{\mu_{C_{n'}H_{2n'}O}}{\mu_{C_{n''}H_{2n''}O}}}. \quad (3)$$

<sup>1)</sup> В сообщении IV<sup>5</sup> было высказано предположение, что молекулы продуктов реакции, являющихся членами гомологического ряда, ориентированы к поверхности катализатора такой же группой, как у исходных веществ, например, в случае

альдегидов группой  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ , в случае кетонов  $>C=O$ .

Продолжительности жизни молекул, принимающих участие в дегидрогенизации (или дегидратации) спиртов, связаны следующими соотношениями:

$$\tau_{C_nH_{2n+2}O} = \tau_{H_2} \sqrt{\frac{\mu_{C_nH_{2n+2}O}}{\mu_{H_2}}} + \tau_{C_nH_{2n}O} \sqrt{\frac{\mu_{C_nH_{2n+2}O}}{\mu_{C_nH_{2n}O}}},$$

$$\tau_{C_nH_{2n+2}O} = \tau_{H_2O} \sqrt{\frac{\mu_{C_nH_{2n+2}O}}{\mu_{H_2O}}} + \tau_{C_nH_{2n}} \sqrt{\frac{\mu_{C_nH_{2n+2}O}}{\mu_{C_nH_{2n}}}},$$

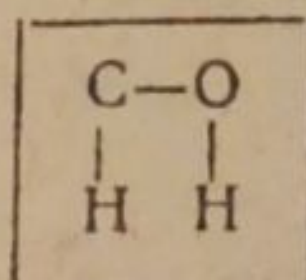
получающимися из уравнения (1) и

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$$

[см. сообщения II<sup>6</sup> и VIII<sup>1</sup>, уравнение (7)].

### Выводы

Показано, что при дегидрогенизации спиртов на меди адсорбционные коэффициенты этилового, *n*- и изопропилового спиртов равны друг другу и что, следовательно, молекулы этих спиртов обращены к поверхности катализатора по дублетному типу группой



Адсорбционные коэффициенты уксусного и пропионового альдегидов и ацетона также равны друг другу, и молекулы этих веществ ориентированы к поверхности катализатора группой  $>C=O$ .

Москва  
Химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева  
Лаборатория физической и коллоидной химии

Поступило в редакцию  
21 июля 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, Acta Physicochimica URSS, 8, 591, 1938; Журн. физич. химии, 12, 236, 1938.
2. Z. physik. Chem., B, 33, 54, 1936.
3. А. Х. Борк и М. Дарыкина, Acta Physicochimica URSS, 6, 375, 1937; Журн. физич. химии, 9, 329, 1937.
4. Z. physik. Chem., B, 33, 435, 1936.
5. А. Х. Борк, Z. physik. Chem., B, 33, 443, 1936; Журн. физич. химии, 8, 709, 1936.
6. Z. physik. Chem., B, 33, 73, 1936.

## К ВОПРОСУ О ПАССИВНОСТИ ЖЕЛЕЗА

### I. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

М. С. Голомбик, М. М. Левина и Н. Н. Петин

Некоторые металлы, как, например, Cr, Ni, Co, Fe и др., при определенных условиях способны переходить в пассивное состояние, т. е. в такое, при котором металл, находясь в какой-либо агрессивной среде, перестает с ней взаимодействовать. Однако незначительное изменение условий (температуры, концентрации раствора и пр.) может сразу же вызвать обратный переход пассивного состояния в активное.

Из приведенных выше металлов железо занимает первое место по своей способности становиться химически инертным. Замечено, что пассивирование железа чаще всего наблюдается при погружении его в кислоты, обладающие окислительными свойствами, а также при анодной поляризации в растворах их солей.

Первое упоминание об индифферентности железа по отношению к растворам азотнокислого серебра и азотной кислоты мы находим в работах Венцеля и Бергмана и Кирвана<sup>1</sup>. В 1790 г. впервые подробно на этом явлении останавливается Кейр<sup>2</sup>. Несколько позднее Фехнер<sup>3</sup> подметил переход пассивного состояния в активное при прибавлении к раствору AgNO<sub>3</sub> — азотной кислоты определенной концентрации и попеременное чередование этих состояний; еще позднее Гершель<sup>4</sup> указал, что и без предварительного пассивирования железа в растворе AgNO<sub>3</sub> такого рода «периодическое» растворение имеет место при непосредственном погружении его в чистую крепкую HNO<sub>3</sub>.

Почти одновременно Шенбейн<sup>5</sup>, наблюдавший эти явления на железе в HNO<sub>3</sub> (удельного веса 1,35), подробно изучает влияние различных факторов на скорость возникновения пассивного и активного состояний, а также весьма образно описывает «пульсации», возникающие на поверхности металла при «периодическом» его растворении.

Обстоятельные исследования Шенбейна привлекли в то время внимание Фарадея, которым, немного спустя, была предложена первая теория пассивности металлов. Согласно последней, пассивирование рассматривается как результат окисления поверхности металла или, «что поверхностные частицы находятся в таком отношении к кислороду электролита, которое равноценно окислению<sup>6</sup>».

Позднее явления пассивности и процессы пассивирования становятся предметом изучения целого ряда исследователей, в результате которого возникает много гипотез и теорий, с одной стороны, подтверждающих оксидную теорию Фарадея (Хеджес<sup>6</sup>, Кистяковский<sup>3,7</sup>, Эванс<sup>8</sup> и др.) и, с другой — ее опровергающих. К последним относятся Шенбейн, выдвинувший гипотезу об «аллотропном состоянии» пассивного металла, а также Гитторф<sup>9</sup>, который считает, что пассивные металлы находятся в состоянии особого «напряжения» (Zwangszustand). Не в пользу теории Фарадея высказывается Леблан<sup>10</sup>, который сводит явления пассивности к замедлению химической реакции в растворе и, в частности, недостаточной гидратации ионов, а также и ряд других исследователей (Ферстер<sup>11</sup>, Адлер<sup>12</sup> и др.). Следует упомянуть еще о теории В. И. Мюллера<sup>13</sup> «Bedeckungstheorie», которая, как говорит само ее название, признает существование защитной пленки на металле, но с оговоркой, что последняя не обязательно должна состоять из окислов его.

В последнее время специальному изучению поведения железа в азотной кислоте, кроме упомянутых выше, посвящены работы Банкрофта<sup>14</sup>, Каршулина<sup>15</sup>, Миллигена<sup>16</sup>, Лилли<sup>17</sup> и др. Однако, несмотря на большое число их, механизмы периодических явлений и явлений пассивности нельзя еще считать выясненным; совершенно не изучена также кинетика процесса.

#### 1. Методика

Во всех наших опытах мы пользовались одним и тем же сортом технического листового железа, имевшего следующий состав.

Основные примеси	C	Si	Mn	P	S
Содержание в %	0,29	0,019	0,43	0,025	0,26

Из листа железа толщиной 0,5 мм нарезаются прямоугольные пластинки, площадью приблизительно в 9 см<sup>2</sup> и 4 см<sup>2</sup>. В пластинках вырезаются круглые отверстия, с помощью которых они подвешивались на стеклянные крючки. Объем раствора кислоты во всех опытах с данным размером пластинок был один и тот же (100 см<sup>3</sup> или 200 см<sup>3</sup>). Условия погружения пластинки в раствор были выбраны такими, при которых центр подвешенной железной пластинки совпадал бы с центром объема раствора в стакане.

С целью достижения по возможности однородной поверхности пластинок пришлось уделить особое внимание их предварительной обработке. Из многих испытанных нами способов (шлифовки на стшке и наждачной бумагой, травление и пр.) мы остановились на травлении в 10% растворе HCl в течение 40 мин.<sup>1)</sup> как на самом удобном и днущем наиболее сходящиеся результаты при параллельных опытах. После травления пластинки промывались струей холодной и горячей воды, сушились спиртом, эфиром и по истечении 30 мин. сушки на воздухе взвешивались. По окончании опыта пластинки подвергались той же обработке, что и после травления.

## 2. Растворение железа в азотной кислоте

Для нахождения пределов области пассивирующих концентраций HNO<sub>3</sub>, а также зависимости скорости растворения железа от изменения ее концентрации была проведена серия опытов при температуре 20° (в термостате).

Как видно из кривой *a* (рис. 1), с увеличением концентрации HNO<sub>3</sub> количество растворившегося железа за один и тот же промежуток времени вначале быстро растет, достигая максимума при концентрации раствора  $\approx 7N$ , после чего кривая скорости растворения быстро и круто спадает.

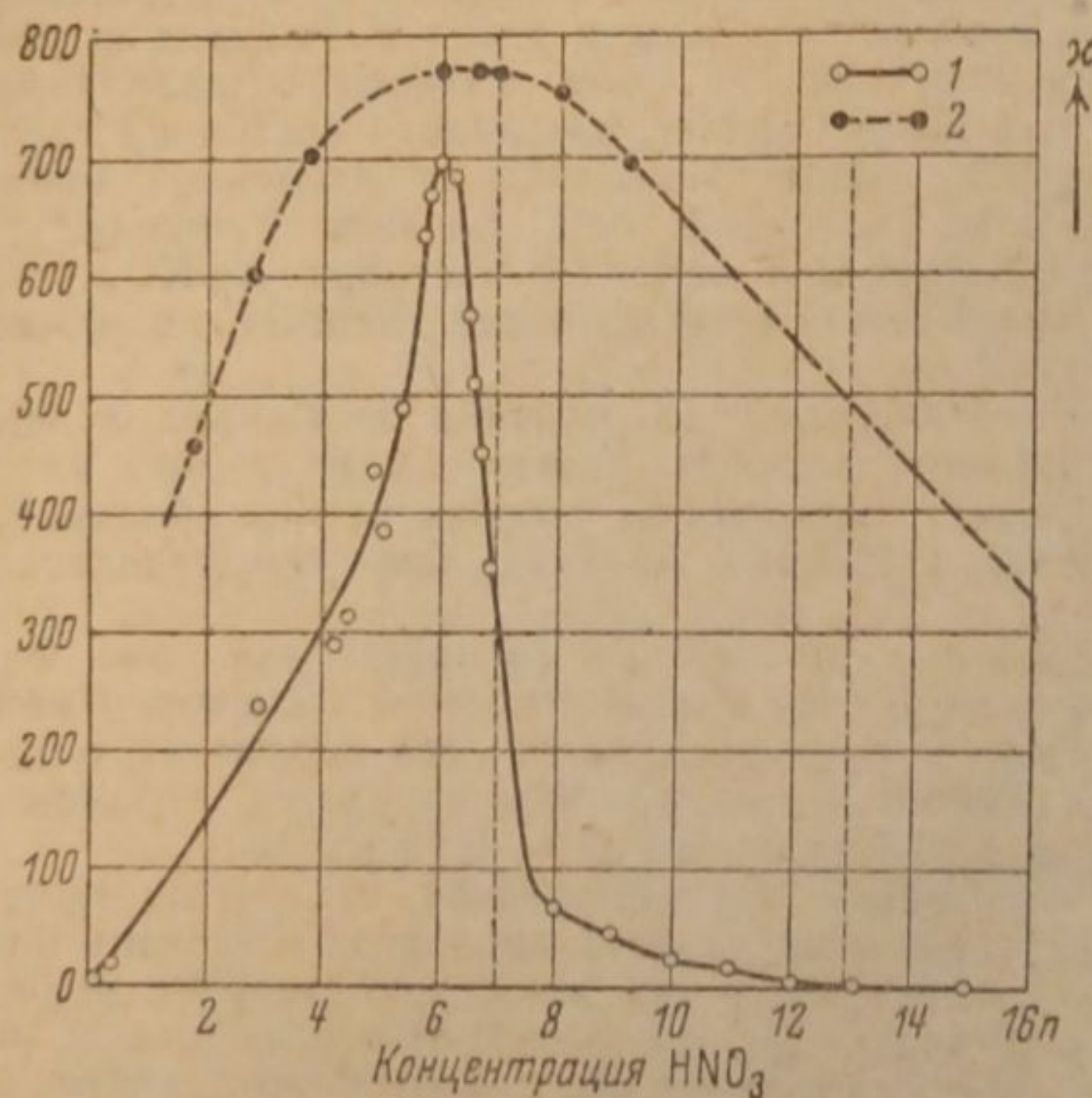


Рис. 1. Растворение Fe в HNO<sub>3</sub> в зависимости от концентрации раствора. 1 — растворение Fe; 2 — значения  $x$ . Потеря в весе в  $\frac{\text{г/см}^2 \cdot 1000}{30 \text{ мин}}$

пузырьки газа. По истечении 1—2 сек. происходит вспышка, сопровождающаяся обильным выделением газа, отчего пластинка приходит как бы в колебательное движение — поверхность ее освобождается от налета и становится светлой и блестящей. Вслед за этим пластинка вновь покрывается красно-бурым налетом и пузырьками выделяющегося газа, и цикл снова повторяется.

Совокупность этих явлений состоит из правильно чередующихся периодов («пульсаций»), характеризующихся двумя резко отличными друг от друга состояниями поверхности. По прошествии не-

<sup>1)</sup> Перед травлением в целях равномерного смачивания пластинка обезжиривалась смесью бензина с бензолом (1:1).

которого времени, о котором будет сказано ниже, происходит последняя пульсация, и пластинка становится светлой и совершенно блестящей с голубоватым оттенком — наступает самопроизвольное пассивирование. Оставленная на 6 дней в том же растворе пластинка больше не корродирует. После пассивирования внешний вид пластинки на воздухе также не меняется, даже в течение года и более. В зависимости от продолжительности пульсаций цвет раствора меняется от светло- до темнозеленого и желтого; во время пульсаций наблюдается выделение окислов азота.

Начиная с 13V раствора и вплоть до 14,5V периодические явления резко обрываются, уступая место пассивирующему действию азотной кислоты. Пластинка, попадая в раствор такой концентрации, мгновенно светлеет; пульсации отсутствуют. Потеря в весе железа чрезвычайно мала.

Таким образом мы наблюдаем три четко разграниченных друг от друга области концентраций азотной кислоты, обуславливающие характер взаимодействия ее с железом.

### 3. Кинетика растворения железа в активной области концентраций азотной кислоты

Для выяснения хотя бы частично процессов, характеризующих поведение железа в активной области концентраций  $\text{HNO}_3$ , мы, пользуясь данными кривой рис. 1(I) выбрали 1N раствор, в котором реакция протекает достаточно быстро, чтобы можно было проследить за ней с помощью гравиметрического метода.

На рис. 2 графически изображена зависимость скорости растворения от времени для опытов, проведенных как с покоящимся образцом, так и с вращением последнего со скоростью 80 и 200 об/мин при  $t = 20^\circ$ . Как видно из этого рисунка, вращение пластинки и тем самым перемешивание раствора способствуют повышению скорости растворения его.

Для определения температурной зависимости был проведен ряд

Таблица 1  
 $t = 20^\circ$

Время между измерениями (в мин.)	$K' = KS$	$K \cdot 10^3$	
10	0,0126	2,97	В покое
10	0,0106	2,58	
10	0,0133	3,12	
30	0,0127	2,99	
15	0,0082	2,01	
30	0,0119	3,00	
	Среднее	2,78	Вращение 80 об/мин
10	0,0176	4,16	
10	0,0187	4,44	
10	0,0187	4,35	
10	0,0198	4,68	
	Среднее	4,41	

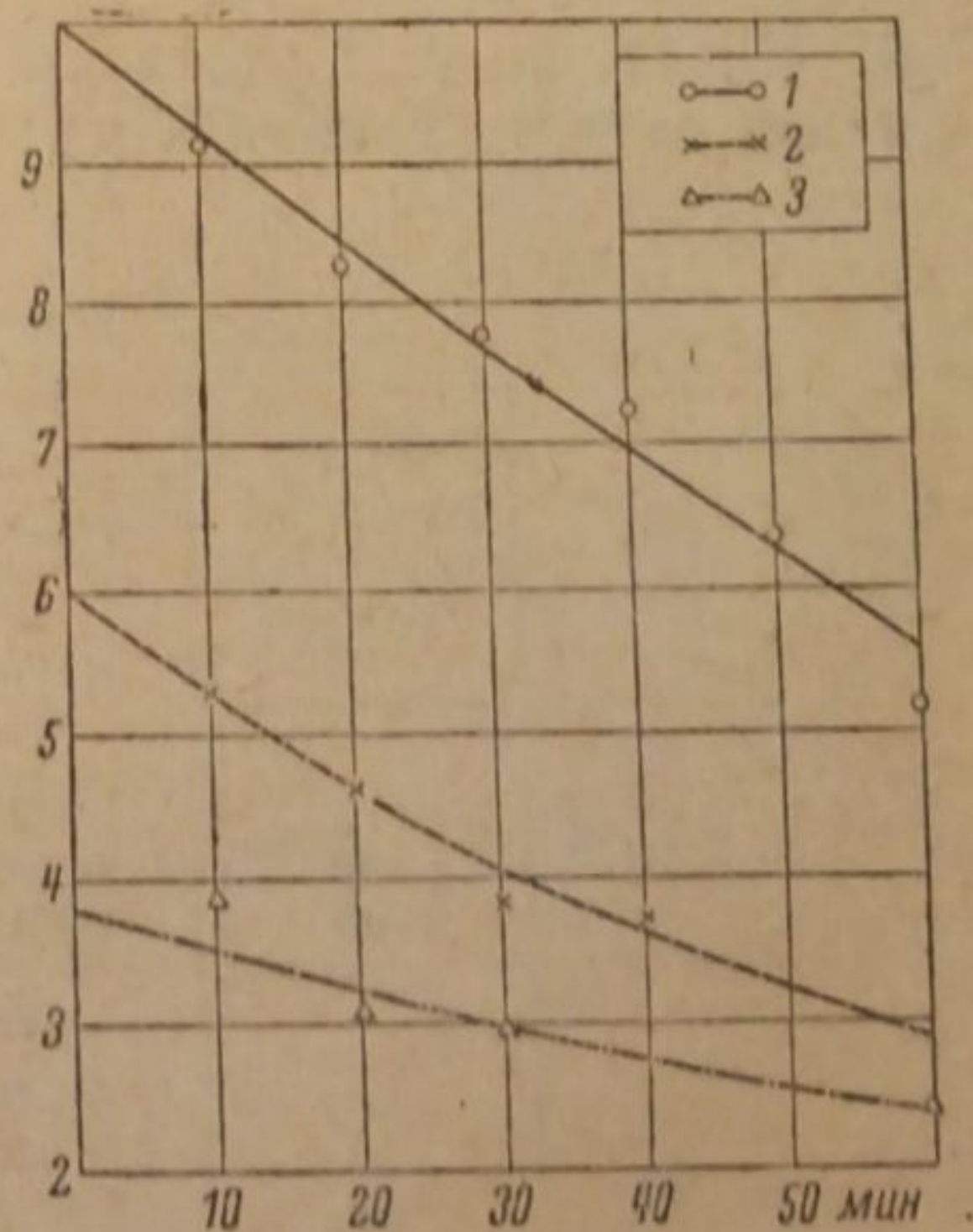


Рис. 2. Влияние перемешивания раствора на кинетику растворения Fe в 1N  $\text{HNO}_3$ . 1—200 об/мин; 2—80 об/мин; 3 — в покое  $\frac{dc}{dt}$  в  $\frac{г/с \cdot 1000}{сек}$

испытаний при температурах 10, 20, 30 и  $40^\circ$  с одной и той же скоростью вращения пластинки — 80 об/мин. Полученные результаты изображены на рис. 3. Табл. 1 и 2, наряду с други-

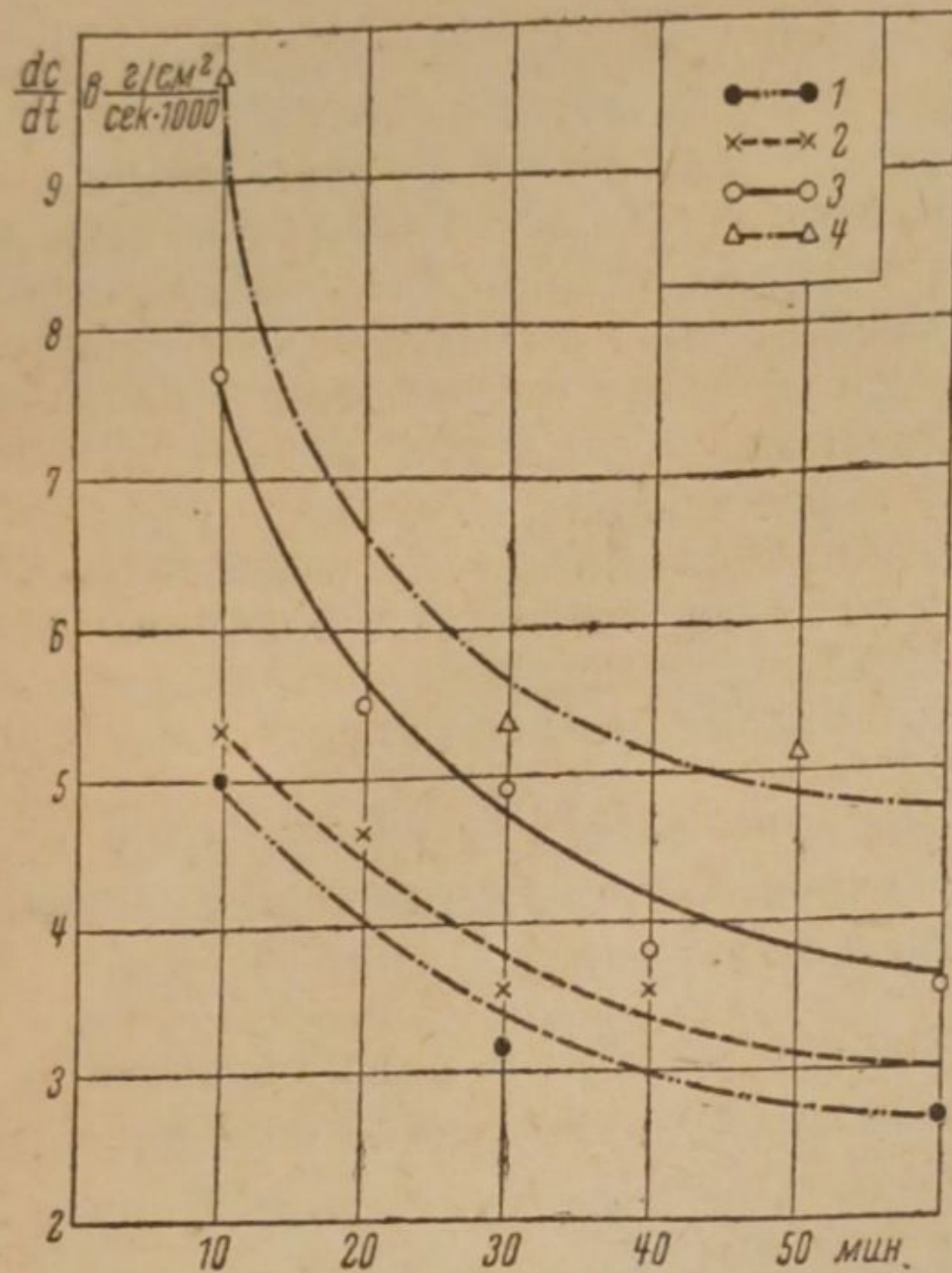


Рис. 3. Влияние температуры на кинетику растворения Fe в 1N  $\text{HNO}_3$ ; 1 — при 10°; 2 — при 20°; 3 — при 30°; 4 — при 40°.

9, 10, 11 и 12N растворы последней, с которыми при постоянной температуре, равной 20°, был проведен ряд опытов.

ми данными, содержат вычисленные константы скорости для покоящегося раствора и для случая его перемешивания, где  $K'$  — константа скорости 1-го порядка, отнесенная к площади всей пластинки  $S$  (площадь в квадратных сантиметрах) и  $K$  — константа скорости, рассчитанная на 1  $\text{см}^2$  кажущейся поверхности железа. Там же помещены температурные коэффициенты  $\alpha = \frac{K_{t+10}}{K_t}$  и соответственно энергии активации (в калориях) для процесса растворения железа в 1N растворе азотной кислоты.

#### 4. Область периодических явлений

С целью изучения периодических явлений на поверхности железа в азотной кислоте были использованы 8, 9, 10, 11 и 12N растворы последней, с которыми при постоянной температуре, равной 20°, был проведен ряд опытов.

Таблица 2  
Вращение — 80 об/мин

$t^\circ\text{C}$	Время между измерениями (в мин.)	$K' = KS$	$K \cdot 10^3$	$\alpha$ температур. коэффициент	$Q$ энергия активации (в кал)
10	10	0,0151	3,44		
	20	0,0117	3,01		
	30	0,0119	3,16		
		Среднее	3,20		
20	10	0,0176	4,16	1,37	5282
	10	0,0187	4,44		
	10	0,0187	4,35		
	10	0,0198	4,67		
		Среднее	4,40		
30	10	0,0229	6,17	1,33	5085
	10	0,0209	5,59		
	10	0,0255	6,63		
	10	0,0233	6,15		
		Среднее	6,14		
40	10	0,0324	8,09	1,30	4916
	20	0,0282	7,60		
	20	0,0282	8,23		
		Среднее	7,97		



При помощи секундомера измерялись:  $t_1$  — продолжительность периода, предшествующего пульсациям (индукционный период),  $t_2$  — период самих пульсаций и  $t_3$  — время от начала опыта до момента пассивирования; одновременно отсчитывалось число пульсаций —  $n$ . Необходимо отметить, что из-за неоднородности поверхности и структуры металла, на что неоднократно указывают в своих работах Кистяковский<sup>7</sup>, Пальмаер<sup>10</sup>, получение воспроизводимых результатов представляло большую трудность. Приведенные данные на рис. 4 и табл. 5 (см. ниже) являются средними из большого числа испытаний.  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  и  $n$  суть величины, непосредственно наблюдаемые, а  $t_4$  — время между каждой пульсацией есть частное от деления продолжительности всех пульсаций на их число в каждом отдельном опыте.

Как видно из рис. 4 и табл. 5, с повышением концентрации азотной кислоты, период, предшествующий пульсациям —  $t_1$ , составляющий в 8N растворе 32 сек., резко снижается и уже в растворе 11N HNO<sub>3</sub> равен нулю. В равной мере и продолжительность пульсаций вплоть до окончательного пассивирования —  $t_2$ , а в связи с этим и весь промежуток времени, считая от начала реакции —  $t_3$  также резко снижаются с повышением концентрации. Напротив, промежуток времени между каждой пульсацией —  $t_4$  сокращается, что соответствует повышению частоты ритма. Таким образом каждая концентрация имеет свою характерную частоту пульсаций<sup>1)</sup>. Что же касается величины  $n$ , т. е. количества наблюдаемых пульсаций, то на первый взгляд никакой определенной зависимости от концентрации раствора не наблюдается (39, 51, 35, 43; в среднем ~ 43). В дальнейшем мы еще вернемся к рассмотрению числа  $n$ . Поверхность пассивированных пластинок была различна в зависимости от того, в какой концентрации кислоты они подвергались пассивированию. При исследовании под микроскопом, наиболее ярким блеском и гладкой поверхностью отличались пластинки, пассивированные в 11 и 12N растворах.

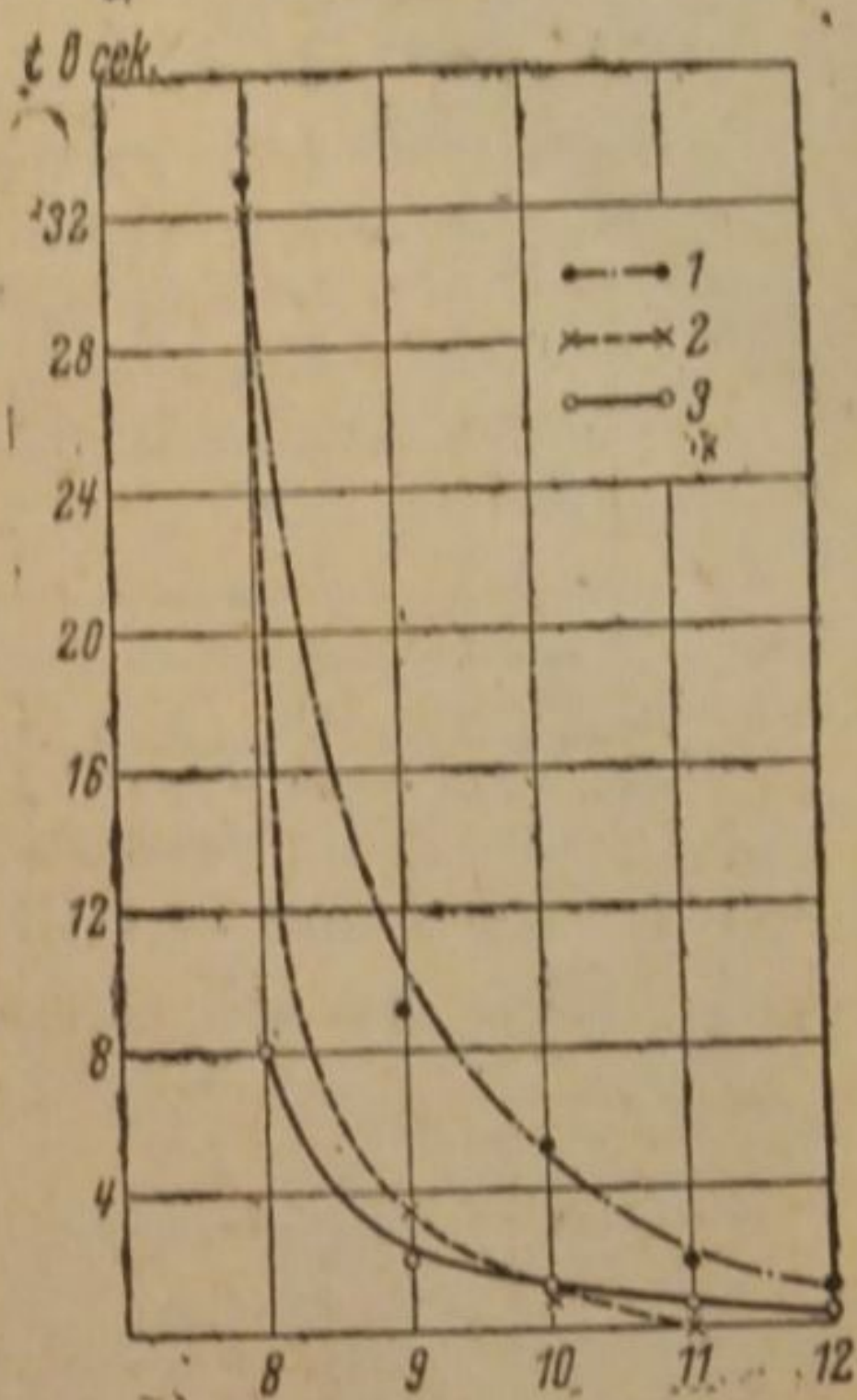


Рис. 4. Зависимость характера ритма пульсации от концентрации HNO<sub>3</sub>; 1 —  $10^{-1} t_1$ ; 2 —  $t_2$ ; 3 —  $t_4$ . Концентрация раствора HNO<sub>3</sub> в г/экв на литр

### 5. Кинетика «индукционного» периода и периода «пульсаций»

Как было указано выше, процесс, предшествующий полному пассивированию, включает в себе два периода: индукционный и период пульсаций.

Для изучения скорости растворения в индукционном периоде был взят 8N раствор HNO<sub>3</sub>. Железные пластинки быстро погружались в раствор и вынимались по прошествии 2, 3, 5 сек. и т. д. вплоть до 15 сек. Зависимость потери в весе за время опыта и скорости процесса по времени даны на рис. 5. Как видно из пос-

<sup>1)</sup> Этот ритм настолько характерен для каждой данной концентрации азотной кислоты, что по нему нам удавалось определить концентрацию с точностью до 3%.

ледного, реакция между железом и азотной кислотой протекает по кинетическому уравнению нулевого порядка.

Некоторую трудность представило изучение кинетики в так называемом «пульсационном» периоде. Так как во время пульсаций вынимать пластинку из раствора было весьма неудобно из-за того, что последняя, не будучи еще полностью пассивированной, при падении на воздух начинала весьма энергично корродировать (буриное выделение окислов азота, появление ржавчины), приходилось в каждом отдельном случае, не прерывая пульсаций, доводить опыт до конца, т. е. до окончательного пассивирования образца. Далее, для определения потери в весе железа, приходящейся только на период пульсаций, из полученной в каждом опыте величины вычиталось количество растворившегося железа, соответствующее индукционному периоду. Сведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о том, что и здесь, как и в случае индукционного периода, порядок реакции сохраняется нулевым, но абсолютная скорость ее снижается вдвое.

Аналогичные опыты были проведены и с дру-

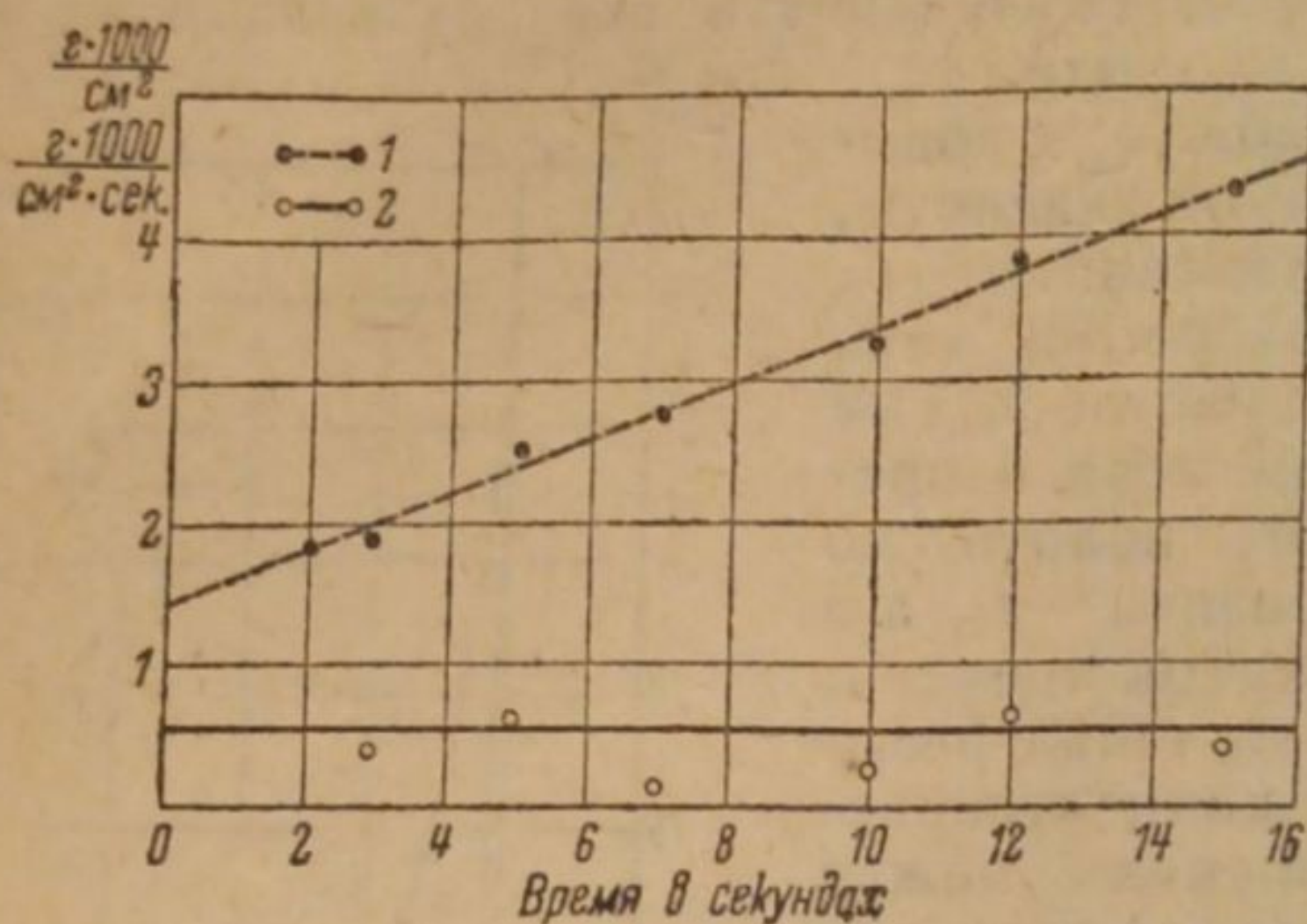


Рис. 5. Растворение Fe в HNO<sub>3</sub> (8N) в индукционном периоде. 1 — абсолютная потеря в весе, 2 —  $\frac{dc}{dt}$

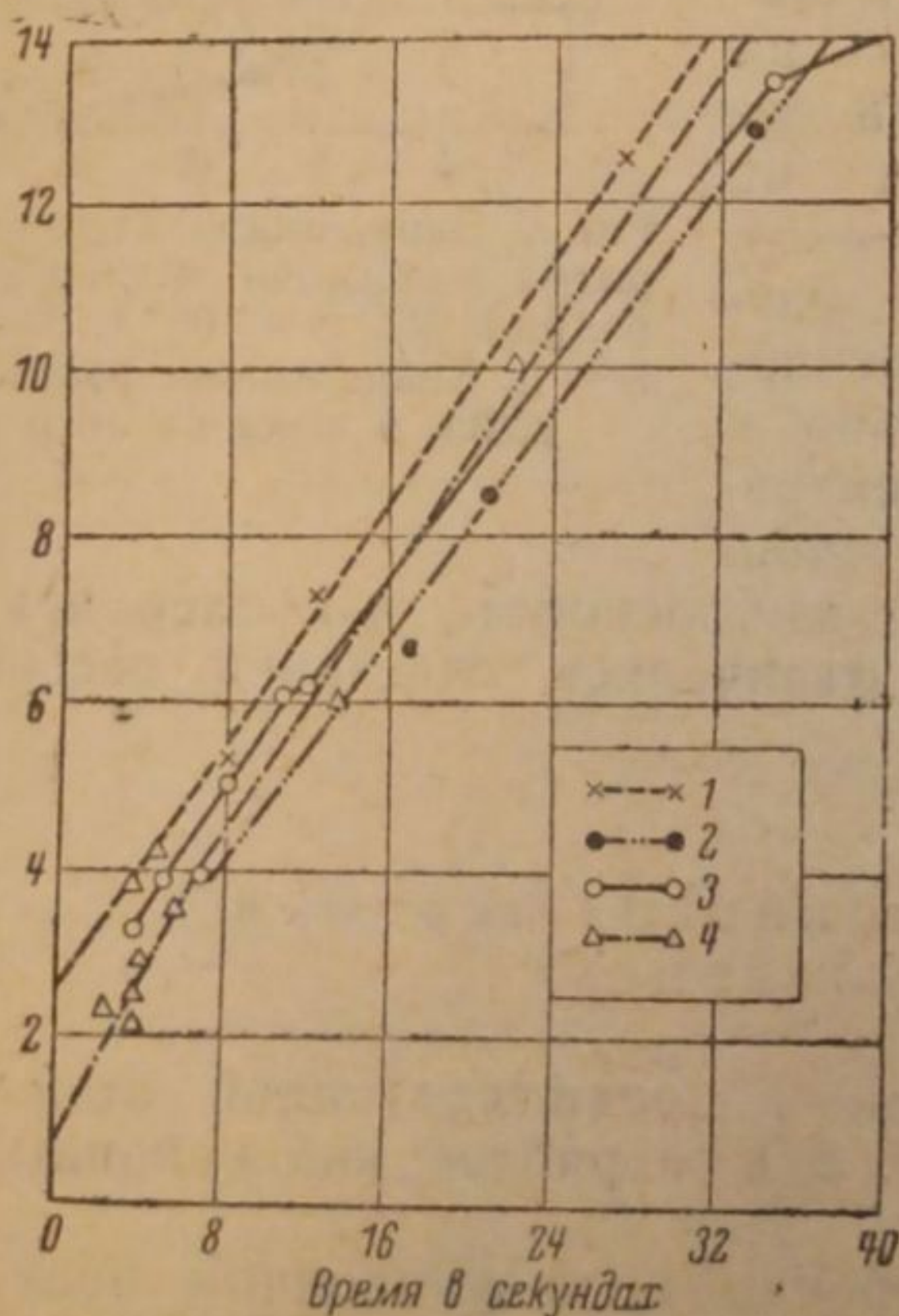


Рис. 6. Растворение железа в «периодических» концентрациях HNO<sub>3</sub> (за вычетом потери в весе в индукционном периоде). 1 — 9N раствор HNO<sub>3</sub>; 2 — 10N раствор HNO<sub>3</sub>; 3 — 11N раствор HNO<sub>3</sub>; 4 — 12N раствор HNO<sub>3</sub>; по оси ординат —  $\frac{g \cdot 1000}{cm^2}$

Таблица 3

Скорость растворения Fe в 8N растворе HNO<sub>3</sub> в периоде пульсаций

Продолжительность всех пульсаций (в сек.)	Потеря в г/см <sup>2</sup> при пульсациях × 1000	$\frac{\Delta c}{\Delta t}$ , скорость растворения при пульсациях × 1000
23	4,44	0,193
40	6,79	0,138
447	9,63	0,405
207	53,82	0,202
275	78,38	0,361
373	116,35	0,310
435	138,33	0,238
450	137,70	0,244
503	154,92	0,244
Среднее . .		0,269

гими растворами «периодической» области концентраций азотной кислоты. Как видно из рис. 6, в зависимости от взятых нами растворов, скорость процесса остается одной и той же и в среднем рав-

на  $0,00042 \text{ г/см}^2/\text{сек}$  (за вычетом количества растворенного железа в индукционном периоде).

### Мото-химические явления

Наряду с изучением кинетики растворения в  $\text{HNO}_3$  и явлений пассивирования железа в состоянии покоя последнего были сделаны попытки провести аналогичные опыты с вращающимися железными пластинками в 10 и 15,7N растворах  $\text{HNO}_3$  — при температуре  $20^\circ$  и 125 об/мин. Следует отметить, что в 15,7N растворе азотной кислоты поведение вращающихся пластинок ничем не отличалось от такового в состоянии покоя, с той лишь разницей, что при извлечении пластинки на воздух последняя, смоченная азотной кислотой, начинала энергично растворяться, покрываясь красно-бурым налетом (ржавчиной). В 10N растворе кислоты, в отличие от опытов с покоящимся раствором, пульсации вовсе не наблюдались, и пластинка мгновенно пассивировалась; образования характерного бурого слоя на поверхности металла или вовсе не наблюдалось, или существование его ограничивалось несколькими секундами в начале опыта. На воздухе имели место те же явления, что и в 15,7N растворе.

Эти два обстоятельства — появление на металле слоя ржавчины (активное состояние) и последующее энергичное растворение его на воздухе — сильно затрудняли количественную оценку интересующего нас процесса растворения железа в высоких концентрациях  $\text{HNO}_3$  при вращении пластинки.

### Обсуждение результатов

По воздействию азотной кислоты на железо следует различать три области концентраций последней:

1) активную область (до 7N), 2) область периодических явлений (7—13N) и 3) пассивную область (13—15,7N).

Эти интервалы имеют резкие границы; так например, если при температуре, равной  $20^\circ$ , в 6,9N растворе еще имеет место энергичное растворение и нет даже следов каких-либо пульсаций, то в 7,5N растворе мы наблюдаем уже отчетливые пульсации при значительном понижении скорости растворения железа. Для 13N азотной кислоты характерны пульсации, в то время как в 13,5N растворе они отсутствуют, уступая место мгновенному пассивированию.

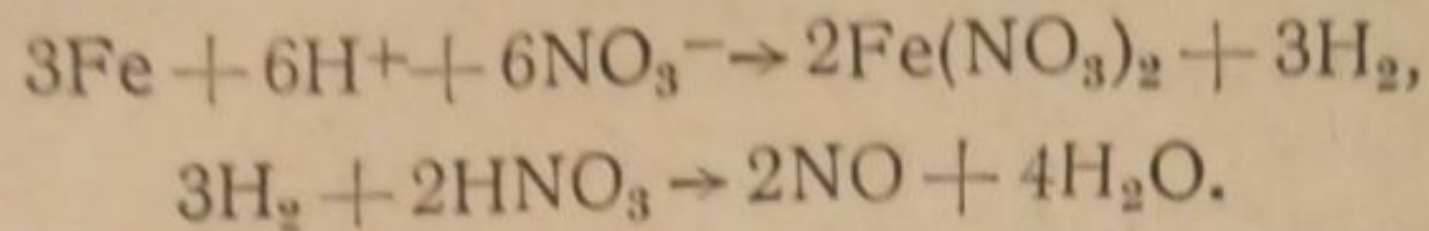
Указанные в литературе интервалы «периодической» и пассивной областей лишь немногим отличаются от наших: по Каршулину<sup>16</sup>, периодические явления наблюдаются при  $t=20^\circ$  в интервалах концентраций от 8—9,5N  $\text{HNO}_3$ ; за пределами этой области автор отмечает уже мгновенное пассивирование железа; по Лилли<sup>17</sup>, периодическая область лежит в интервале концентраций от 9,4 до 12,6N.

При сопоставлении хода кривых скорости растворения железа в азотной кислоте с повышением ее концентрации (рост, максимум, понижение) с аналогичным изменением удельной электропроводности  $\kappa$  при  $t=18^\circ$  для различных концентраций азотной кислоты по Ландольту (рис. 1, кривая 2) мы наблюдаем симбатность указанных кривых, причем максимум скорости явно совпадает с таковым удельной электропроводности в растворах  $\text{HNO}_3$ . Аналогичную зависимость при взаимодействии магния с уксусной кислотой наблюдал Каяндер<sup>18</sup>.

Таким образом, несмотря на сложность воздействия азотной кислоты на металлы, согласно работам Банкрофта<sup>14</sup>, Миллигена<sup>15</sup>

и др., с известной осторожностью можно утверждать, что по крайней мере в активной области концентраций  $\text{HNO}_3$  скорость растворения железа находится в прямой зависимости от концентрации  $\text{H}^+$  (активности).

Реакцию взаимодействия железа с азотной кислотой можно представить следующим образом:



Повидимому, только что указанные стадии протекают моментально, так как константы скорости, вычисленные по кинетическому уравнению 1-го порядка, хорошо держатся на протяжении всего опыта (табл. 1, 2), и процессом, определяющим суммарную скорость реакции, является медленно идущий процесс диффузии (см. ниже).

Воспользовавшись средними значениями констант, мы вычислили температурные коэффициенты реакции и соответственно энергии активации по Аррениусу:

$$Q = \frac{R \cdot T_1 T_2 \ln \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1}.$$

Как видно из табл. 1, температурные коэффициенты реакции в интервалах температур от 10 до 20°, от 20 до 30° и от 30 до 40° почти не меняются и отличаются низкой величиной (1,3), что опять-таки свидетельствует о решающем значении в отношении скорости процесса явлений диффузии (Центнершвер<sup>19</sup>).

В равной мере опыты при постоянной  $t = 20^\circ$  (рис. 2), но с различной скоростью перемешивания раствора еще раз подчеркивают важную роль диффузионных процессов в данной реакции, так как с повышением интенсивности циркуляции кислоты скорость растворения железа соответственно возрастает. Полученная зависимость скорости растворения железных пластинок в 1N растворе за различные промежутки времени от числа оборотов образца вполне укладывается в формулу, данную Нернстом и Бруннером<sup>20</sup>:

$$V = a^{\frac{2}{3}} \text{ или } L = \frac{V}{\sqrt[3]{a^2}},$$

Таблица 4  
Fe в 1N растворе  $\text{HNO}_3$

Продолжительность реакции при перемешивании (в мин.)	10	20	30	40	60
$L$ при 80 об/мин ..	2,87	5,46	7,39	9,36	13,24
$L$ » 200 » ..	2,71	5,16	7,30	9,09	10,87

где  $L$  — константа,  $V$  — скорость растворения в граммах на квадратный сантиметр поверхности за данный промежуток времени и  $a$  — число оборотов мешалки в 1 мин. (табл.4).

Выше были приведены интервалы концентраций азотной кислоты, при которых наблюдались периодические явления. Из рис. 4

ясно видно, что с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$  продолжительность индукционного периода  $t_1$ , периода пульсации  $t_2$ , а также время между отдельными пульсациями  $t_4$  падают, тогда как наблюдаемое число последних колеблется около некоторого среднего значения.

При делении  $\frac{t_2}{t_4}$  для различных концентраций  $\text{HNO}_3$  мы получаем

также удовлетворительное постоянство значений  $n$ . При всех испытанных нами концентрациях  $\text{HNO}_3$  количество пульсаций в среднем можно считать равным 43 (табл. 5).

Из рис. 6 видно, что количество растворившегося железа за различные периоды времени при всех указанных концентрациях почти одинаково, иначе говоря, одному и тому же количеству пульсаций  $n$  ( $\sim 43$ ) соответствует одна и та же скорость растворения железа. Таким образом и число пульсаций, равно как и скорость растворения железа в «периодической» области  $\text{HNO}_3$ , так же не является функцией концентрации последней. Что же касается кинетики растворения железа в указанных выше растворах азотной кислоты, то как в индукционном периоде, так и в периоде пульсаций реакция протекает по уравнению нулевого порядка. Разница в скоростях в обоих периодах (в периоде пульсаций имеет место более медленное растворение железа — более чем в два раза) может быть объяснена тем, что в индукционном периоде железо все время активно, а при пульсациях активное состояние его периодически сменяется пассивным.

Активное состояние железа на границе с азотной кислотой, помимо прочих факторов (скорость реакции, величина потенциала и т. п.), характеризуется еще образованием бурого налета, который, по мнению Каршулина<sup>16</sup>, представляет собой нестойкое абсорбционное соединение нитрата железа с  $\text{NO} - \text{FeNO}(\text{NO}_3)_2$ , что названным автором было также доказано спектрографическими исследованиями<sup>1)</sup>.

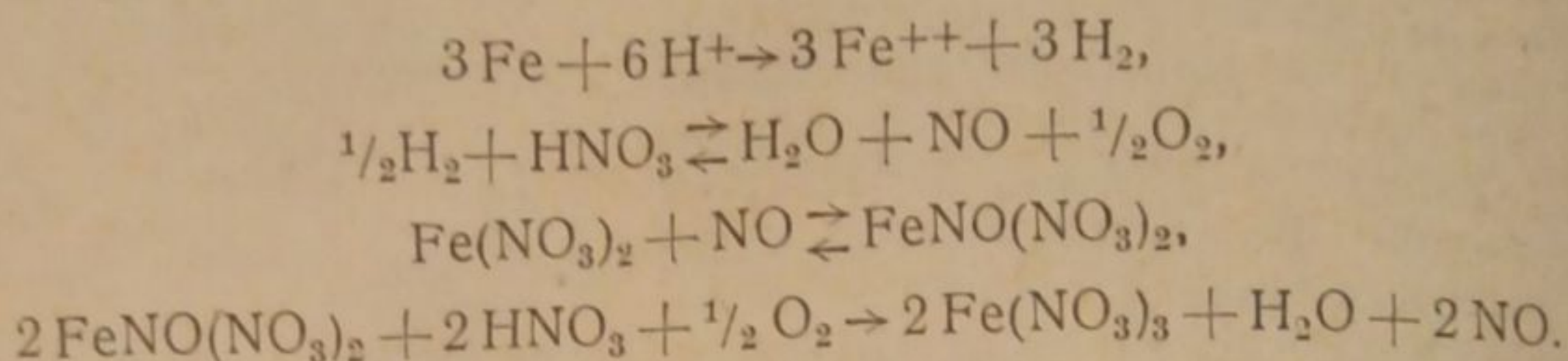
Таким образом при попытке объяснить механизм процесса растворения железа в  $\text{HNO}_3$  и периодичность этой реакции в ее определенных интервалах, мы в конечном счете должны исходить из трех наблюдаемых нами фактов. Во-первых, из того, что скорость процесса является максимальной в условиях наибольшей удельной электропроводности азотной кислоты, а стало быть, и максимальной концентрации или активности ионов водорода. Во-вторых, при этих именно концентрациях бурый промежуточный продукт  $\text{FeNO}(\text{NO}_3)_2$  образуется наиболее интенсивно. В-третьих, как мы видели выше, кинетика процесса в активной области определяется скоростью диффузии азотной кислоты к поверхности железа. Если допустить, что бурое абсорбционное комплексное соединение является промежуточным продуктом в процессе растворения железа в азотной кислоте и что для его образования потребно наличие определенной концентрации  $\text{H}^+$ , а для его разрушения необходимы молекулы  $\text{HNO}_3$  как таковые, то становится ясной общая картина процесса: 1) максимальная скорость реакции в условиях наибольшей активности ионов водорода и 2) наступление периода пульсаций, когда концентрация  $\text{H}^+$  становится малой; образующийся в незначительных количествах бурый промежуточный продукт  $\text{FeNO}(\text{NO}_3)_2$  быстро разрушается протифундировавшей азотной кислотой; концентрация последней вблизи поверхности железа становится меньшей, а стало быть, возрастает степень диссоциации ее и концентрация  $\text{H}^+$ , про-

Таблица 5  
Число пульсаций

$N$ $\text{HNO}_3$	Вычисленные $n = \frac{t_2}{t_4}$	Наблюденные $n$
8	39,8	39,8
9	48,3	51,3
10	41,4	35,0
11	41,9	52,3
12	41,9	43,7
Среднее	42,7	44,4

<sup>1)</sup> Световая абсорбция этого слоя была сравнена с таковой у специально приготовленного комплексного соединения  $\text{FeNO}(\text{NO}_3)_2$ ; абсорбции их оказались идентичными.

межуточное вещество снова образуется, т. е. мы как бы сдвигаемся на кинетической кривой рис. 1(I) в левую сторону; далее, недиссоциированная  $\text{HNO}_3$  снова разрушает это соединение, и наступает период пульсаций (цикл повторяется):



К подобного же рода заключению, но в несколько иной форме приходят Бенедикс и Зедерхольм<sup>21</sup>.

Следует еще подчеркнуть, что роль недиссоциированных молекул азотной кислоты в пассивной области и в области пульсаций заключается не только в разрушении бурого промежуточного продукта, но и в изменении поверхности железа — в появлении на ней защитной пленки (см. работы Фарадея, Пальмаера, Кистяковского, Мюллера).

Поведение азотной кислоты в условиях различных концентраций сводится к более легкому выделению водорода в активной области и кислорода — в пассивной. Периодические же явления представляют собой как бы область борьбы водорода и кислорода за поверхность железа.

Восстановительное и окислительное действие  $\text{HNO}_3$ , постулируемое нами, находится в согласии с установленным Мюллером<sup>22</sup> и Финкельштейном<sup>23</sup> фактом, особенно в той части, что для наступления пассивности железа отношение  $\frac{\text{Fe}^{+++}}{\text{Fe}^{++}}$  должно быть достаточно высоким.

Более подробно на вопросе о ритме пульсаций и их продолжительности мы имеем в виду остановиться в нашем следующем сообщении, в котором будут изложены результаты воздействия азотной кислоты на железо и стали другого химического состава. Последнее обстоятельство вносит, как показали наши опыты, некоторое своеобразие в наблюдаемые соотношения.

Что касается мото-химических явлений, то, как известно, Кистяковский<sup>7</sup>, изучая подробно природу и механизм последних, особенно останавливается на факторе движения или наличии какого-либо сотрясения, которые претерпевает электрод в таких растворах, где имеют место периодические явления или пассивирование. Результаты наших опытов свидетельствуют, что указанным выше механизмом процесса можно также объяснить и эти явления. Циркуляция растворов способствует более быстрому подходу недиссоциированных молекул  $\text{HNO}_3$  к железу или, иначе говоря, увеличению ее концентрации у самой поверхности металла.

### Выводы

1. Установлено, что характер взаимодействия железа с азотной кислотой зависит главным образом от ее концентрации. При температуре  $20^\circ$  наблюдаются три характерных области концентраций кислоты:

- 1) активная область в растворах (от 3—7N), в которых имеет место особенно интенсивное, даже бурное растворение железа; максимум скорости растворения наблюдается в 6,8N растворе;
- 2) область периодических явлений в растворах от 7 до 13N и

3) область мгновенного пассивирования, лежащего в интервале концентраций свыше 13 и до 15,7N.

2. Кривая скорости растворения железа в азотной кислоте при ее различных концентрациях, в особенности в активной области, идет симбатно кривой удельной электропроводности, так что положения максимума кривых совпадают.

3. Процесс растворения железа в активной области концентраций  $\text{HNO}_3$  протекает по кинетическому уравнению реакции 1-го порядка. Температурные коэффициенты для различных интервалов температуры можно считать постоянными и равными — 1,3. Энергия активации незначительно колеблется около 5000 кал. Низкое значение температурных коэффициентов, равно как и зависимость скорости растворения железа от интенсивности вращения его и циркуляции раствора свидетельствуют о преобладающей роли диффузионных процессов над химическими (применимость формулы Нернста-Бруннера).

4. Периодические явления, отличающиеся правильным ритмом, возникают в интервале концентраций  $\text{HNO}_3$  от 8 до 12N. С повышением концентрации последней продолжительность индукционного периода, периода пульсаций и суммарное время, предшествующее пассивированию, резко сокращается; частота же ритма растет. Число самих пульсаций не является функцией концентрации кислоты и равно в среднем 43.

5. Сделана попытка дать объяснение поведению  $\text{HNO}_3$  в различных областях ее концентраций, исходя из представления о двойной роли азотной кислоты в процессе взаимодействия с ней железа.

Москва  
Государственный университет  
Лаборатория химической кинетики

Поступило в редакцию  
10 июля 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelin's Handbuch anorg. Chem. 59, Eisen, T. A. Lieferung 3, 315, 1930.
2. J. Keir, Phil. Trans., 80, 694, 1790.
3. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов, 131-132, 1910, СПб; M. Karschulin, Z. Elektrochem., 43, (8), 588, 1937.
4. J. F. Herschel, Ann., Chim. Phys. 54, 87, 1833; Pogg. Ann., 32, 211, 1834.
5. Chr. Schönbein, Pogg. Ann., 38, 444, 1836; 37, 390, 1836
6. Е. Хеджес, Защитные пленки на металлах, перев., ОНТИ, 1934.
7. W. A. Kistiakowsky, Z. Elektrochem., 31, 625, 1925.
8. Эванс, Коррозия металлов, перев., Цветметиздат, 1932; Metallic Corrosion, passivity and protection, 1937, London.
9. W. Hittorf, Z. phys. Chem., 25, 729, 1898.
10. M. Le Blanc, Z. Elektrochem. 6, 472, 1900.
11. F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 415—418, 1922, Leipzig.
12. A. Adler, Z. physik. Chem., 80, 385, 1912.
13. W. J. Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung, 1933, Berlin.
14. W. D. Bancroft, J. phys. Chem. 28, 475, 1924; 28, 973, 1924.
15. L. H. Milligan, J. phys. Chem., 28, 544, 1924; L. H. Milligan a. G. K. Gillette, 28, 744, 1924.
16. M. Karschulin, Z. Elektrochem., 40, 174, 1934; 41, 224, 1935; 41, 664, 1935; 43, 588, 1937.
17. R. S. Lillie, Science, 1, 593, 1928; 1, 305, 1929.
18. W. Palmaer, Тр. юбил. Менделеевского съезда, II, 1937, 87—137, а также T. Ericson-Aurén und W. Palmaer, Z. phys. Chem., 39, 1, 1901; 45, 182, 1903.
19. M. Centnerswer u. M. Straumanis Z. phys. Chem., 128, 369, 1927.
20. W. Nernst u. E. Brunner, Z. phys. Chem., 47, 52, 1904.
21. C. Benedicks u. R. Sederholm, Z. f. phys. Chem., 138, 123, 1928.
22. W. J. Müller, Z. Elektrochem. 30, 401, 1924.
23. A. Finkelstein, Z. phys. Chem., 39, 91, 1902.

## О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

А. Г. Стромберг

Электростатическая теория внутреннего трения сильных электролитов<sup>1</sup> в течение последних лет подвергалась экспериментальной проверке в водных растворах сильных электролитов главным образом в работах Джонса и его сотрудников<sup>2</sup>. При этом почти во всех случаях в области очень разбавленных водных растворов подтверждается зависимость

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{c},$$

где  $\frac{\eta}{\eta_0}$  — относительная вязкость раствора,  $c$  — концентрация электролита,  $A$  — коэффициент, численное значение которого дается теорией Фалькенгагена<sup>3</sup>.

Однако с увеличением концентрации получают отклонения от этой закономерности. Джонс предложил эмпирическую формулу для зависимости коэффициента внутреннего трения от концентрации

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{c} + B \cdot c,$$

где  $A$  — коэффициент, даваемый теорией Фалькенгагена,  $B$  — эмпирическая константа.

Проверка теории Фалькенгагена в неводных растворах началась только в последние годы. Джонс и Фурнуольт<sup>4</sup> показали, что закон Фалькенгагена подтверждается для растворов  $KJ$ ,  $NH_4Cl$ ,  $KBr$  и  $KCl$  в метиловом спирте, причем отклонения начинаются при еще более низких концентрациях (ниже  $0,001 V$ ), чем в водных растворах; кроме того эти соли повышают вязкость растворителя (метилового спирта), в то время как в водных растворах, начиная с некоторой концентрации, они понижают вязкость. С другой стороны, Долиан и Бриске<sup>5</sup> на ряде растворов солей в этиловом спирте показали, что теория Фалькенгагена не оправдывается, и константа  $A$  получается равной нулю, а в ряде случаев даже отрицательной. Таким образом растворитель оказывает существенное влияние на концентрационную зависимость внутреннего трения. Представляет интерес провести проверку электростатической теории внутреннего трения Фалькенгагена в таких растворителях, как гомеополлярные расплавленные соли.

В настоящей работе была изучена концентрационная зависимость внутреннего трения в растворах  $AgJ$  в  $HgJ_2$  и в растворах  $KCl$  в  $SbCl_3$ .

Выбор методики для изучения системы  $AgJ - HgJ_2$  представлял некоторые затруднения вследствие специфических особенностей иодистой ртути. Благодаря сильной летучести иодистой ртути, большинство методов измерения внутреннего трения неприменимо.

В связи с этим для изучения внутреннего трения в смеси  $AgJ - HgJ_2$  был применен метод с несвободно падающим широким, применявшийся Шроером<sup>6</sup> для изучения внутреннего трения в газах при критическом состоянии, причем вместо визуального способа отсчета, которым пользовался Шроер, нами было использовано



явление электрического резонанса. Поднятие шарика после его падения вверх производилось при помощи электромагнита, благодаря чему можно было изучать явление в запаянной трубке.

Падение шарика происходит в трубке с жидкостью, причем диаметр трубки лишь немного превосходит диаметр шарика. Благодаря этому даже в среде с большой вязкостью падение шарика происходит достаточно медленно. Теория падения шара внутри цилиндра с жидкостью, имеющего внутренний диаметр, близкий к диаметру шара, была дана Дюффингом<sup>7</sup>. Дюффингом было получено следующее выражение для сопротивления  $F$ , оказываемого жидкостью движению шара:

$$F = \eta v r \cdot 15,73 \cdot \epsilon^{\frac{5}{2}} [1 + 0,956 \epsilon],$$

где  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения,  $v$  — скорость движения шара,  $r$  — радиус шара,  $\epsilon = \frac{b-r}{r}$ ,  $b$  — радиус цилиндра.

Таким образом этот метод может применяться как абсолютный метод измерения коэффициента внутреннего трения. Для наших целей удобнее было определять константу прибора градуировкой. Для подсчета вязкости указанное выше выражение, путем небольших преобразований<sup>1)</sup>, удобнее привести к такому виду:

$$\eta = K (\delta - d) \tau,$$

где  $K$  — константа прибора, определяемая градуировкой,  $\delta$  — удельный вес шарика,  $d$  — удельный вес жидкости,  $\tau$  — время падения шарика.

Указанные соображения Дюффинга справедливы для падения шарика, происходящего строго вдоль оси цилиндрической трубки. Но Шроер в своей работе экспериментально показал, что во всяком случае в интервале скоростей 0,1—1 см/сек шарик самоцентрируется в трубке с жидкостью. Очевидно, при приближении к одной из стенок трубки шарик испытывает с этой стороны большое трение и поэтому возвращается в центральное положение. Кроме того наши наблюдения показали, что небольшое отклонение трубки с жидкостью от вертикального положения не оказывает заметного влияния на скорость падения шарика.

Для определения времени, протекшего за время падения шарика между двумя отметками на трубке, мы применяли следующий способ. На измерительную трубку с жидкостью в двух местах наматывались из тонкой медной проволоки две катушки. Указанные катушки составляли часть колебательного контура, который настраивался в резонанс с генератором колебаний. При прохождении стального шарика между витками менялась самоиндукция во вторичном контуре, резонанс нарушался, и в телефоне, включенном в цепь генератора, появлялся звук. Промежуток времени измерялся секундомером. Схема радиоаппаратуры указана на рис. 1.

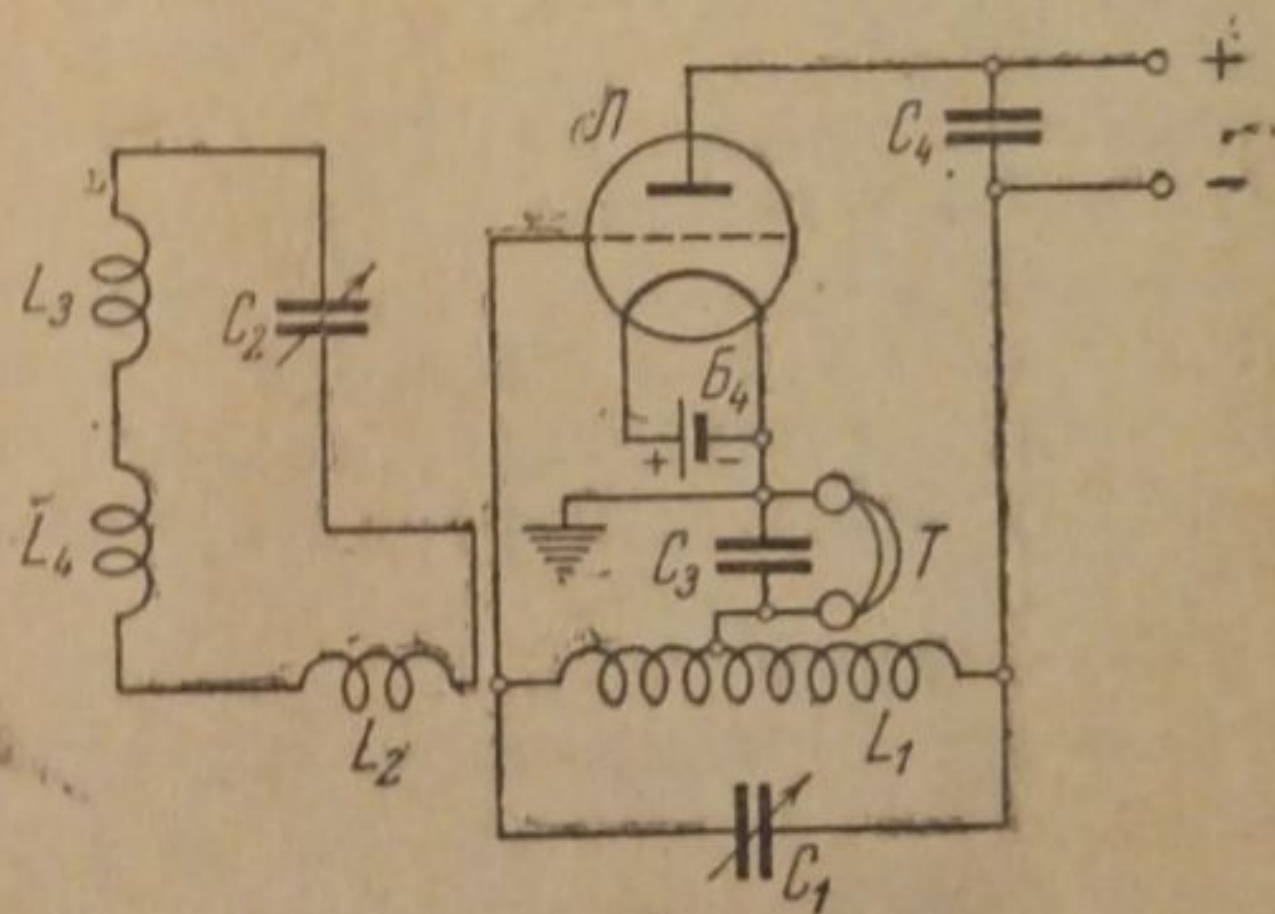


Рис. 1.  $L$  — электронная лампа УО-104;  $C_4 = 2 \mu F$ ;  $C_3 = 0,1 \mu F$ ;  $C_1 = 300 \text{ см}$ ;  $C_2 = 600 \text{ см}$ ;  $L_1$  — цилиндрическая катушка из 18 витков;  $L_2$  — катушка самоиндукции корзиночного типа из 2 витков;  $L_3$  и  $L_4$  — катушки самоиндукции, намотанные на измерительную трубку;  $B_4$  — батарея для накала нити лампы 4V;  $T$  — телефон

Радиоаппаратуру для определения скорости свободного падения шарика в вязких жидкостях применяли в своих работах также Харрис<sup>8</sup> и Хунтер<sup>9</sup>. Недостатком радиосхемы Хунтера является ее неустойчивость в работе. Радиоаппаратура Харриса была неудобна нам по конструктивным соображениям. Усложнение аппаратуры Харриса было вызвано тем, что он применял шарик из парамагнитного металла (платина); мы же имели возможность упростить радиосхему, ибо применяли железный шарик, обтянутый платиной. Применяемая нами радиосхема наравне с большой простотой давала очень отчетливый звук в телефоне и работала вполне устойчиво.

Стеклянный сосуд, в котором производились измерения коэффициента внутреннего трения, изображен на рис. 2.

После заполнения широкой трубки прибора смесью солей и ее расплавления расплавленная смесь солей засасывалась в тонкую трубку до нужного уровня и

<sup>1)</sup> При равномерном движении сопротивление падению шара равно весу его в жидкости, т. е.  $F = v (\delta - d) \cdot g$ ; ( $v$  — объем шарика,  $g = 981$ ). Скорость  $v = \frac{H}{\tau}$ , где  $H$  — путь, проходимый шариком за время  $\tau$ .

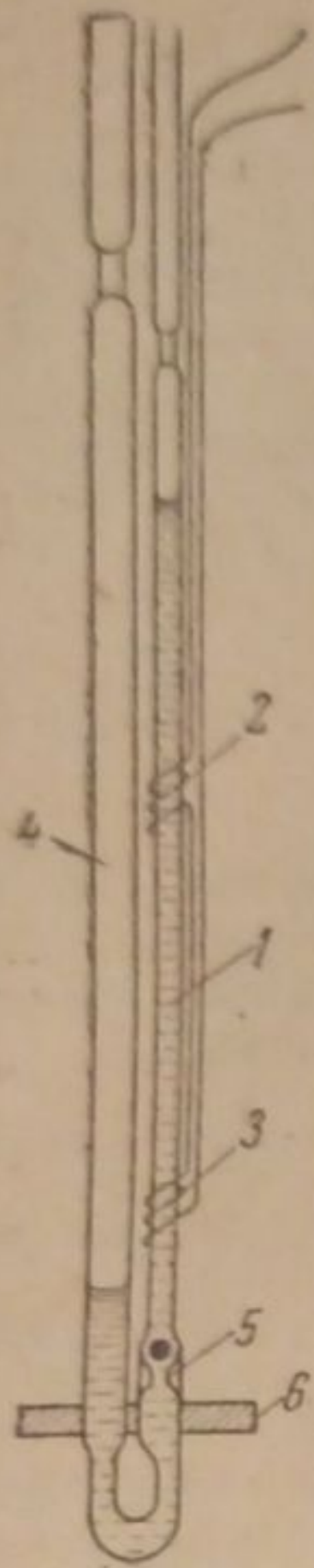


Рис. 2. 1 — трубка, в которой происходило падение шарика; 2 и 3 — катушки самоиндукции; 4 — широкая трубка для заполнения прибора; 5 — сужение на трубке, ограничивающее высоту падения шарика; 6 — серпентиновый диск, центрирующий измерительную трубку внутри печи

в молях на 1 л раствора при температуре  $300^\circ$ ). Измерения проводились в интервале температур  $270-450^\circ$ .

Результаты измерений приведены в табл. 1.

По данным табл. 1 построен график (рис. 3) температурной зависимости внутреннего трения для указанных выше растворов и чистой иодистой ртути. На рис. 4 изображены изотермы внутреннего трения для расплавленных смесей различного состава при пяти температурах  $275, 300, 350, 400$  и  $425^\circ$ .

Для изучения внутреннего трения в системе  $KCl - SbCl_3$  применялся вискозиметр Оствальда (объем протекаемой жидкости около  $3 \text{ см}^3$ , время протекания  $200-300 \text{ сек.}$ , длина капилляра  $7 \text{ см}$ , диаметр капилляра около  $0,2 \text{ мм}$ ). Прибор градуировался по воде, причем константа  $K$  в выражении

$$\eta = K \cdot d \cdot \tau$$

( $\eta$  — коэффициент внутреннего трения,  $d$  — удельный вес,  $\tau$  — время вытекания) получилась равной  $3,382 \cdot 10^{-6}$ .

обе стеклянных трубки запаивались при помощи бензиновой горелки (при этом прибор не вынимался из печи). Общая длина прибора  $50 \text{ см}$ , внутренний диаметр измерительной трубки  $4,4 - 4,5 \text{ мм}$ . Выбирался диаметр трубки, чтобы скорость падения шарика в данной смеси сопадения в интересующем нас участке трубки была постоянной.

Шарики применялись стальные, диаметром  $4 \text{ мм}$ , покрытые снаружи слоем платины в  $0,1-0,15 \text{ мм}$ . Покрытие платиной было необходимо для предохранения шариков от коррозии.

Поднимание шарика осуществлялось с помощью электромагнита, состоящего из двух железных стержней, нижние концы которых были загнуты и почти вплотную подходили к тонкой трубке. Обмотка электромагнита состояла из  $200$  витков, намотанных на его нижних концах с целью ослабления рассеяния магнитных силовых линий.

Катушки самоиндукции состояли из  $6$  витков тонкой ( $d = 0,3 \text{ мм}$ ) медной проволоки каждая и были намотаны на трубку на расстоянии  $15 \text{ см}$  друг от друга. Изоляция витков друг от друга осуществлялась с помощью растворимого стекла и слюды. Подводящие провода помещались внутри стеклянных капилляров. Нагревателем служила вертикальная трубчатая электропечь, укрепленная на штативе. Длина печи  $50 \text{ см}$  и диаметр внутренней фарфоровой трубки  $4,5 \text{ см}$ . Измерение температуры производилось с помощью термопары  $Pt - PtRh$ , спай которой помещался как раз посередине между катушками самоиндукции. Специальные измерения показали, что разность температур печи на уровне верхней и нижней катушки самоиндукции составляет не более  $5-10^\circ$ . Градуировка прибора производилась по расплавленному азотнокислому калию, внутреннее трение которого было измерено Дантумой<sup>10</sup>.

Иодистое серебро приготавливалось путем осаждения его для прибавления иодистого калия к азотнокислому серебру. После тщательного промывания оно высушивалось. Иодистая ртуть очищалась путем возгонки.

Было изучено внутреннее трение в чистой иодистой ртути и в четырех растворах с содержанием иодистого серебра  $0,05; 0,2; 0,4; 0,7N$  (нормальность растворов подсчитывалась

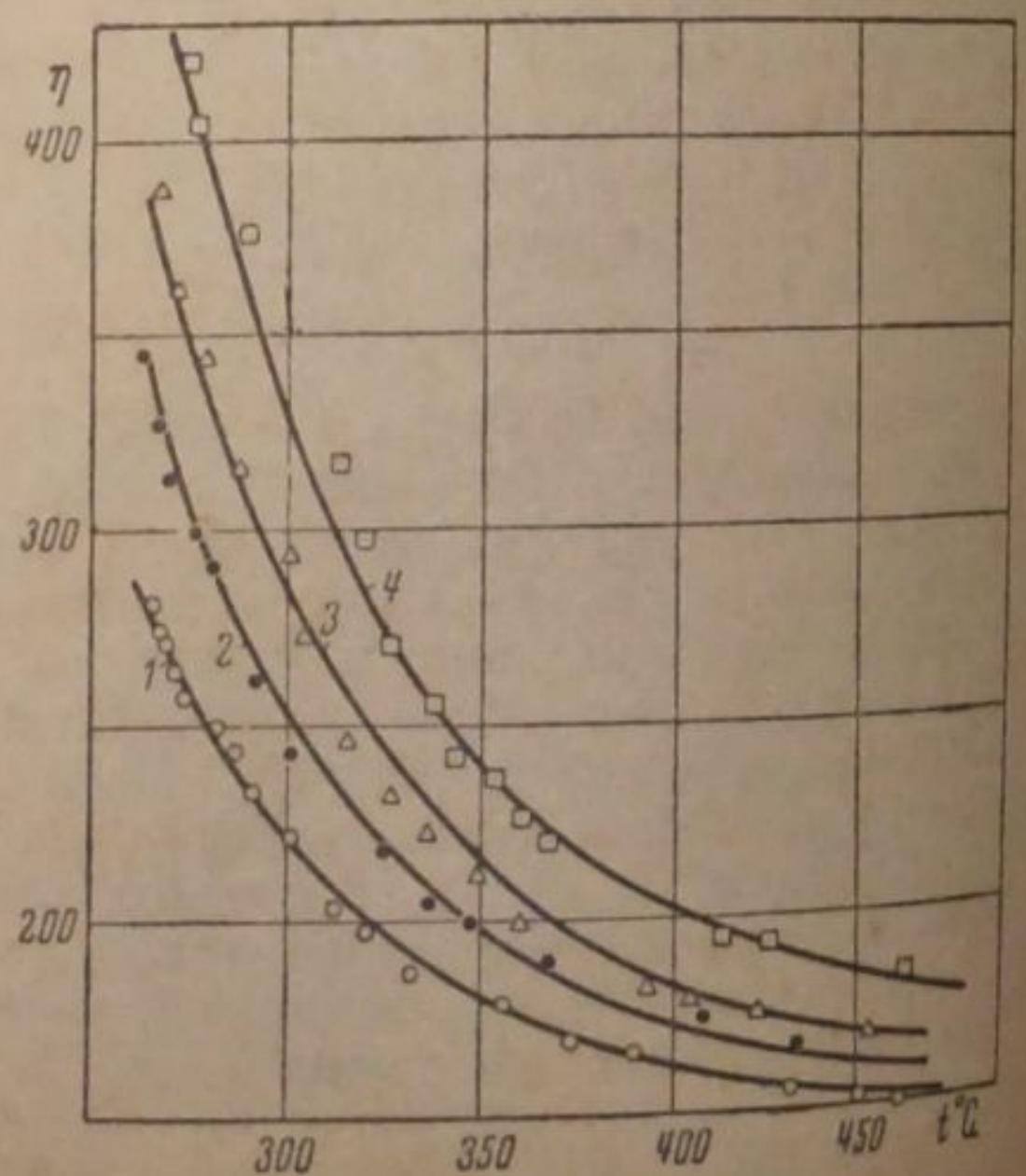


Рис. 3. Температурная зависимость внутреннего трения в системе  $AgJ - HgJ_2$

Таблица 1

Концентрация иодистого серебра (нормальность растворов)

0		0,05		0,2		0,4		0,7	
$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^4$	$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^4$	$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^4$	$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^4$	$t^{\circ}\text{C}$	$\eta \cdot 10^4$
266	282	282	268	264	346	268	388	263	453
268	275	289	256	267	328	272	362	272	431
270	272	292	248	268	324	279	345	275	420
272	264	302	223	270	313	288	316	277	405
275	258	305	216	277	300	293	312	290	376
283	250	312	214	281	291	301	294	305	342
288	244	316	205	286	270	305	273	314	318
292	234	332	195	292	261	316	246	316	312
301	222	334	193	301	243	327	232	320	298
308	218	344	189	314	223	336	222	327	270
313	204	356	177	325	219	350	211	338	256
321	197	354	176	336	205	360	199	343	242
332	188	391	162	347	200	360	198	353	237
343	184	400	162	347	201	382	183	358	233
351	183	404	160	367	190	393	181	360	226
356	179	410	159	378	181	404	178	360	225
363	178	—	—	407	175	422	177	367	220
373	169	—	—	433	167	454	169	369	219
389	167	—	—	—	—	459	165	393	202
409	165	—	—	—	—	—	—	413	195
431	157	—	—	—	—	—	—	426	193
451	153	—	—	—	—	—	—	465	183
463	150	—	—	—	—	—	—	—	—
478	144	—	—	—	—	—	—	—	—
482	143	—	—	—	—	—	—	—	—

Измерения в системе  $\text{KCl} - \text{SbCl}_3$  проводились при температуре  $100^{\circ}$ . Поэтому вискозиметр был помещен в термостат с глицерином. Постоянство температуры поддерживалось с помощью ртутного терморегулятора. Для увеличения поверхности соприкосновения ртути в терморегуляторе с глицерином в термостате баллон терморегулятора был выполнен в виде спирали. Подогрев осуществлялся с помощью электрического нагревателя, помещенного внутри термостата. Глицерин в термо-

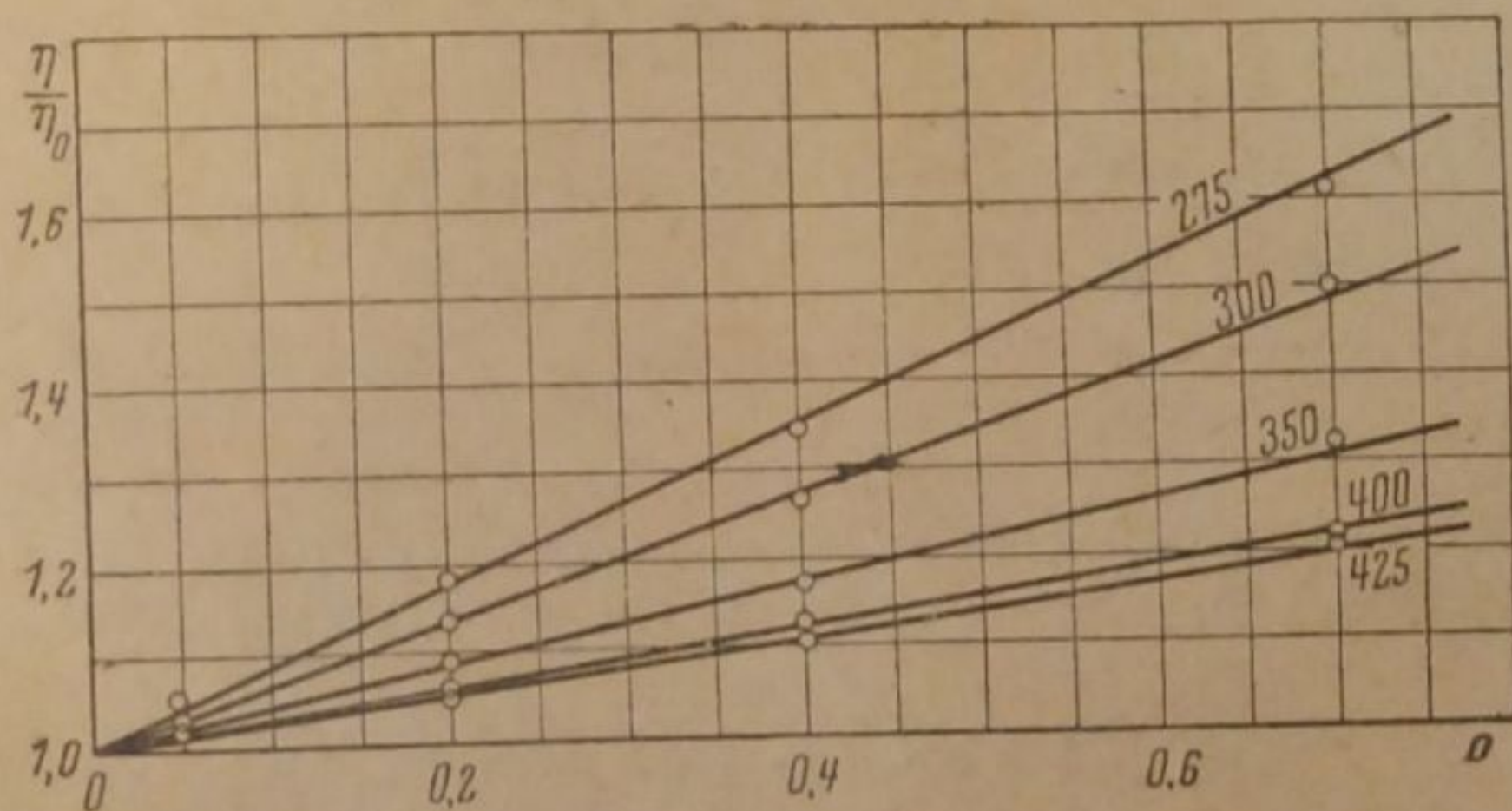


Рис. 4. Изотермы внутреннего трения в системе  $\text{AgJ} - \text{HgJ}_2$

стате перемешивался с помощью пропеллерной мешалки. Температура поддерживалась с точностью  $100 \pm 0,05^{\circ}$ . Хлористый калий очищался перекристаллизацией. Треххлористая сурьма получалась действием хлора на металлическую сурьму<sup>11</sup>, с последующей очисткой путем возгонки в герметически закрытом сосуде (так как хлористая сурьма очень гигроскопична).

Время протекания через капилляр отсчитывалось при помощи секундомера с точностью до 0,2 сек. В каждом растворе измерение повторялось 5-6 раз, причем отклонения от средней величины составляли не более  $\pm 0,2$  сек.

Приготовление растворов различной концентрации  $KCl$  в  $SbCl_3$  осуществлялось путем внесения в вискозиметр в небольшом стеклянном ковшике точно отвешенной порции  $KCl$ . Для перемешивания раствора через вискозиметр пропускался слабый ток сухого  $CO_2$ . Заметной возгонки  $SbCl_3$  при этом не наблюдалось. После производства измерений вносилась следующая порция  $KCl$  и т. д.

Были проведены измерения внутреннего трения в чистой  $SbCl_3$  и 16 растворах  $KCl$  в  $SbCl_3$  в интервале концентраций от 0,009 до 1,91N при температуре  $100^\circ$ .

Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

$c$  — концентрация в молях на 1 л,  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения в пуазах

$c$	$\eta$	$c$	$\eta$	$c$	$\eta$
0,000	0,01710	0,0505	0,01787	0,352	0,0222
0,009	0,01721	0,0706	0,01814	0,513	0,0248
0,0153	0,01730	0,0990	0,01862	0,744	0,0291
0,0232	0,01741	0,128	0,01902	1,23	0,0396
0,0314	0,01758	0,168	0,01950	1,91	0,0639
0,0403	0,01765	0,242	0,02054	—	—

По данным табл. 2 построен график (рис. 5) концентрационной зависимости внутреннего трения.

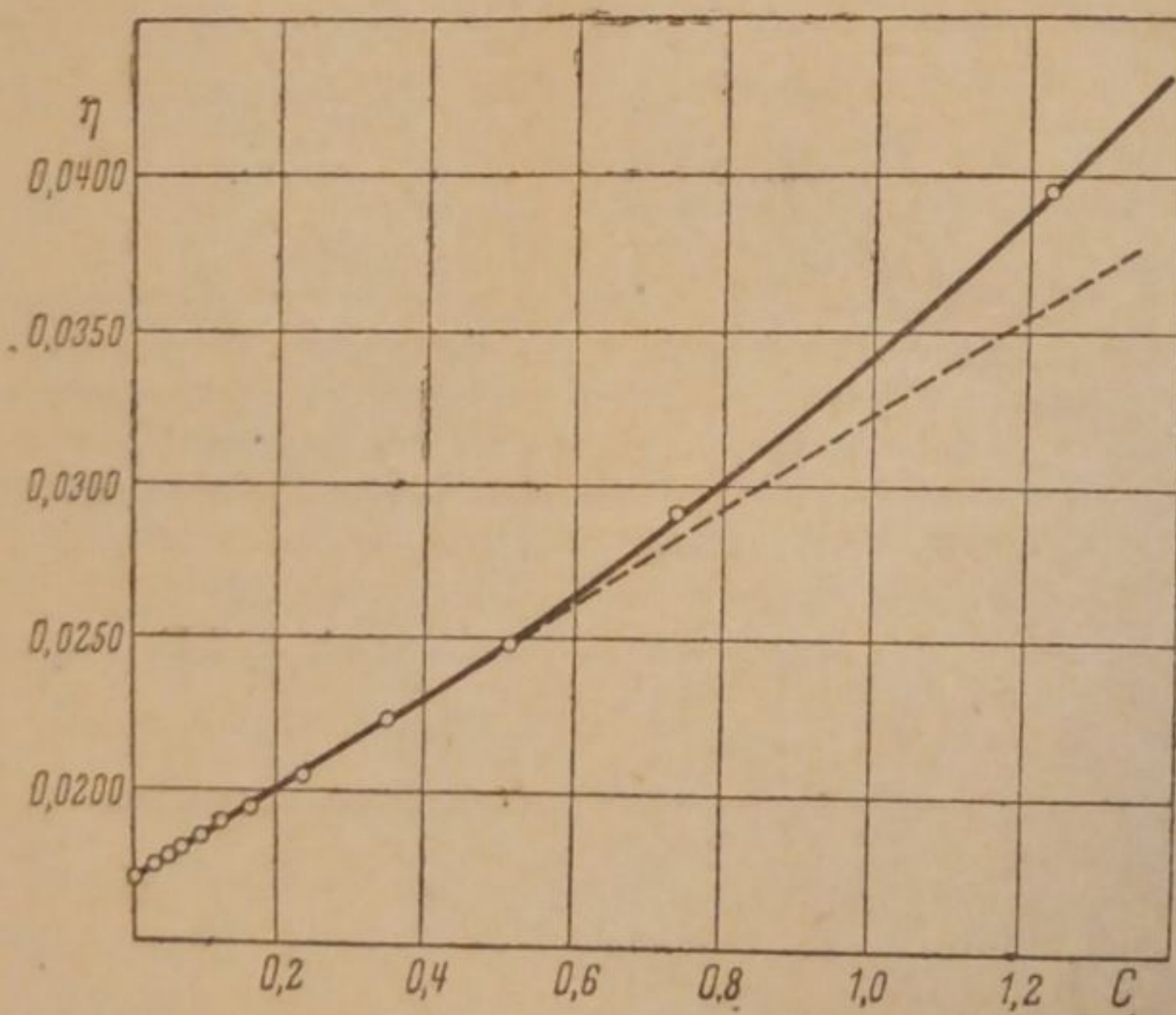


Рис. 5. Зависимость внутреннего трения от концентрации в системе  $KCl - SbCl_3$  при температуре  $100^\circ$

### Обсуждение результатов

Сравнение концентрационной зависимости внутреннего трения и электропроводности в системе  $KCl - SbCl_3$  позволяет сделать некоторые выводы относительно факторов, вызывающих изменение внутреннего трения и электропроводности. На рис. 6 и 7 кривые  $I$  изображают опытные значения внутреннего трения или электропроводности в зависимости от корня квадратного из концентрации в системах  $KCl - SbCl_3$  и  $KCl - CH_3OH$ . При этом данные по электропроводности  $KCl - SbCl_3$  взяты из работы Клеменевича<sup>12</sup>, дан-

ные по вязкости KCl — CH<sub>3</sub>OH из работы Джонса и Форнуольта<sup>13</sup> и данные по электропроводности KCl — CH<sub>3</sub>OH из работы Каррара<sup>14</sup>. Кривые II изображают прямые, даваемые электростатической теорией Дебая, причем угловой коэффициент прямых в случае электропроводности вычислен по формуле, данной Онзагером<sup>15</sup>,

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1 - A' \sqrt{c},$$

где

$$A' = \left( \frac{\epsilon^2 \cdot 0,586}{3 DKT} - \frac{N_A \epsilon^2}{9 \cdot 10^{11} \cdot 3 \pi \eta_0 \lambda_{\infty}} \right) \sqrt{\frac{8 \pi \epsilon^2 N_A}{DKT \cdot 1000}} \quad (1)$$

и в случае внутреннего трения по формуле, данной Фалькенгагеном<sup>16</sup>,

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{c},$$

где

$$A = \frac{2N_A \epsilon^3}{9 \cdot 10^{11} \cdot 60 \sqrt{DKT} \eta_0 \cdot \lambda_{\infty}} \sqrt{\frac{N_A}{8 \pi \cdot 1000}}, \quad (2)$$

где  $\epsilon$  — заряд электрона,  $N_A$  — число Авогадро,  $D$  — диэлектрическая постоянная растворителя,  $\eta_0$  — коэффициент внутреннего трения растворителя,  $\lambda_{\infty}$  — молярная электропроводность при бесконечном разведении,  $T$  — абсолютная температура,  $c$  — концентрация в молях на 1 л.

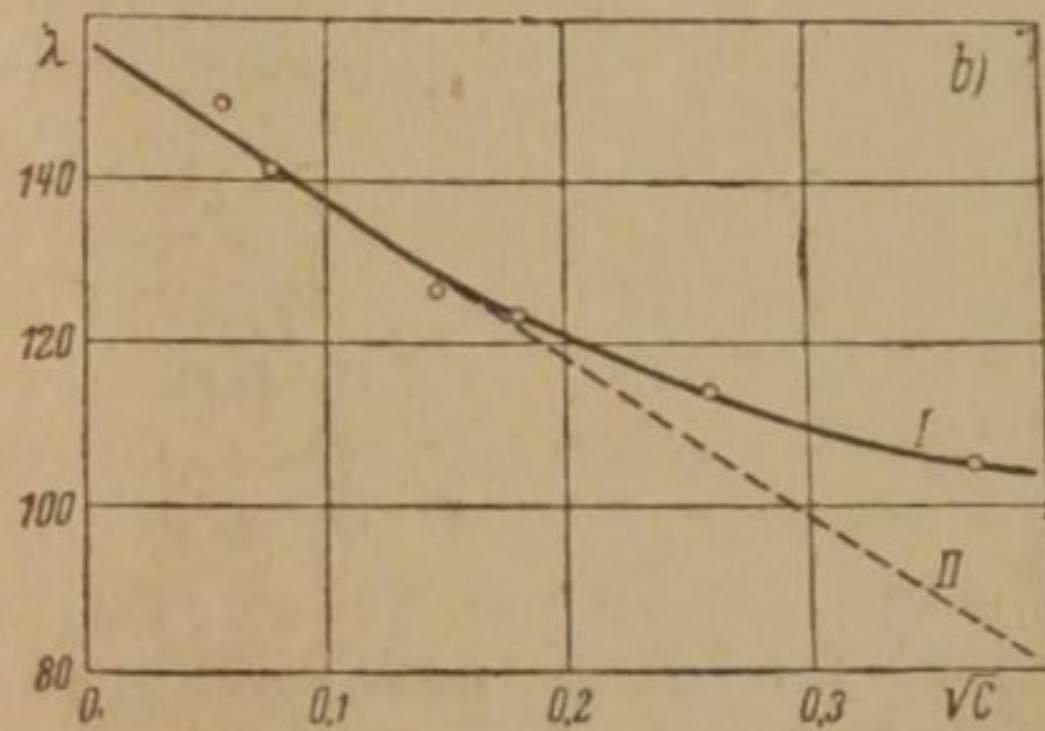
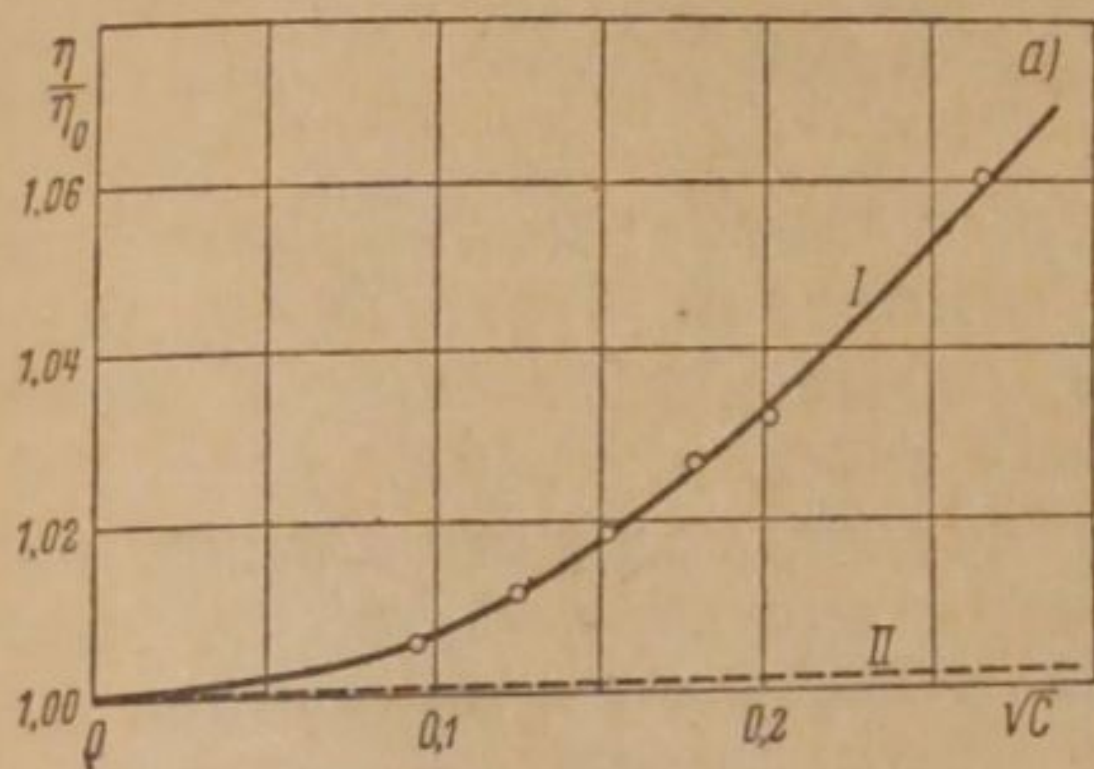


Рис. 6. *a* — зависимость внутреннего трения от корня квадратного из концентрации в системе KCl — SbCl<sub>3</sub>; *b* — зависимость электропроводности от корня квадратного из концентрации в системе KCl — SbCl<sub>3</sub>; I — экспериментальная кривая, II — прямая линия, даваемая электростатической теорией

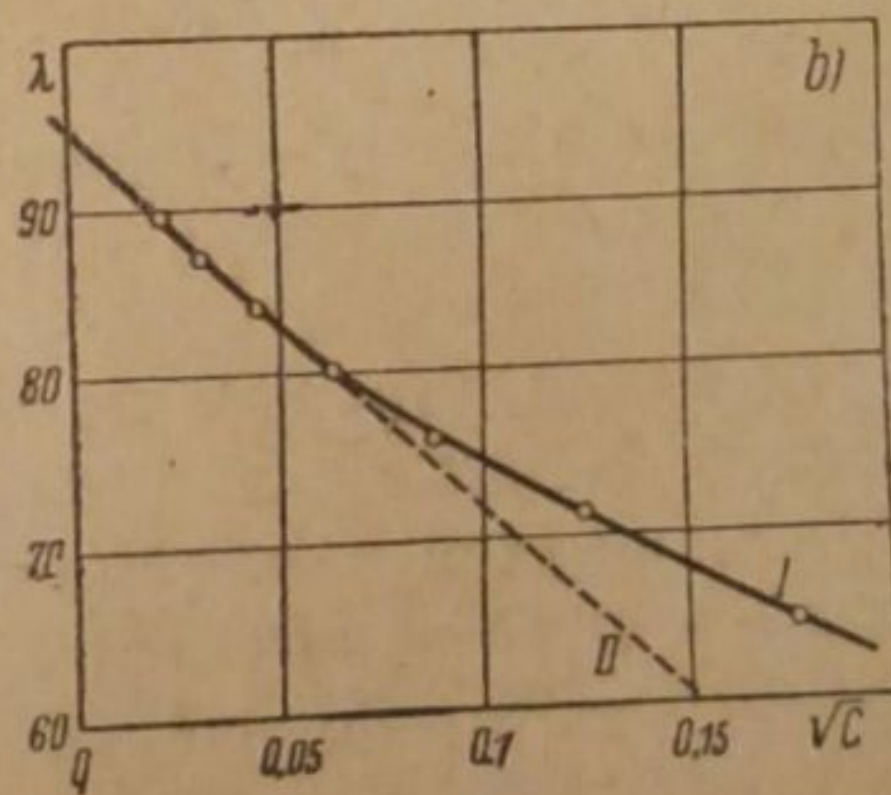
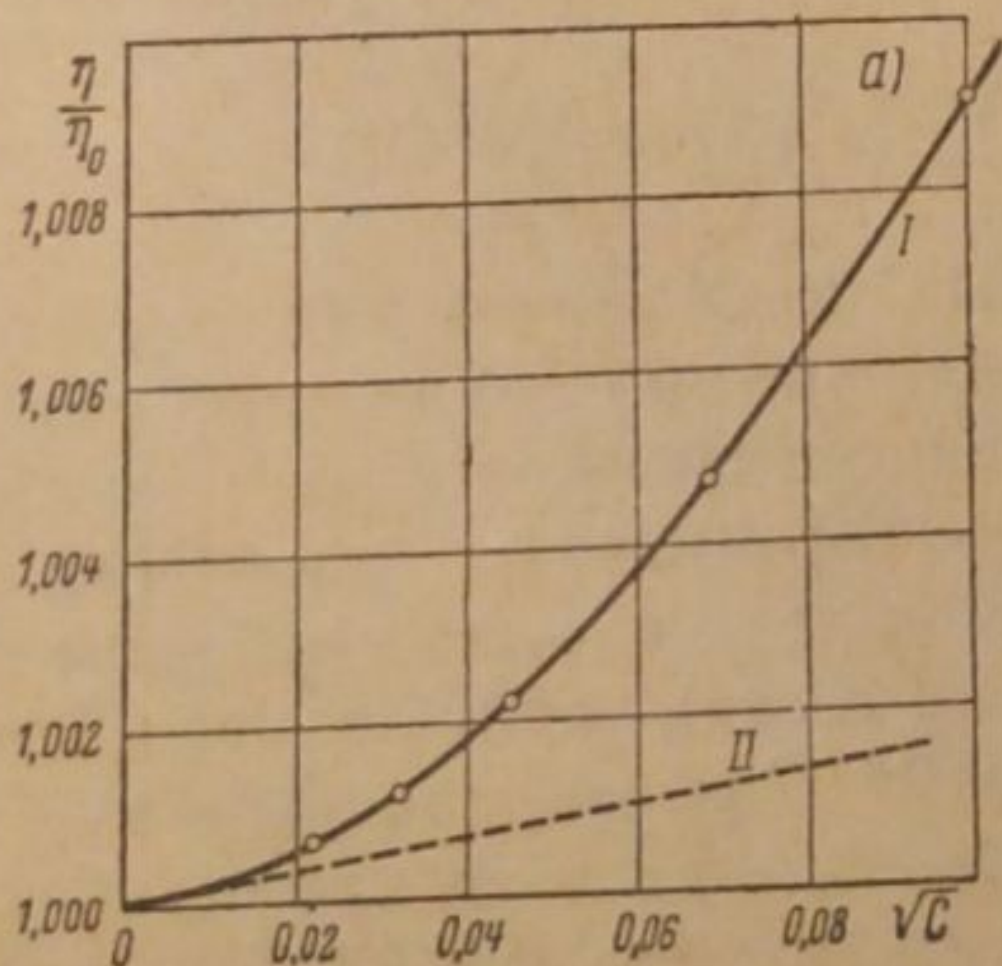


Рис. 7. *a* — зависимость внутреннего трения от корня квадратного из концентрации в системе KCl — CH<sub>3</sub>OH; *b* — зависимость электропроводности от корня квадратного из концентрации в системе KCl — CH<sub>3</sub>OH; I — экспериментальная кривая; II — прямая линия, даваемая электростатической теорией

Из сравнения кривых I и II на рис. 6 и 7 видно, что в случае электропроводности расхождение между экспериментальной кривой и кривой, вычисленной по электростатической теории, начинается при концентрации 0,01—0,02 моля в 1 л, в то время как в случае внутреннего трения расхождение между экспериментом и электростатической теорией наступает при гораздо более низких концентрациях ( $10^{-3}$ — $10^{-4}$  моля в 1 л).

Степень приближения в формулах (1) и (2) следует считать примерно одинаковой. Таким образом можно сделать вывод, что в случае внутреннего трения мы сталкиваемся с эффектом, отличным от эффекта Фалькенгагена, который вызывает изменение внутреннего трения с концентрацией быстрее, чем по закону квадратного корня.

Таким новым механизмом влияния электролита может быть механизм, предложенный Эйнштейном для объяснения вязкости коллоидных растворов. Эйнштейн, исходя из гидродинамического расчета, показал<sup>17</sup>, что при прибавлении к вязкой среде небольшого числа шариков, имеющих определенный размер и невзаимодействующих между собой, получается следующее выражение для вязкости:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\varphi, \quad (3)$$

где  $\varphi$  — объем шариков в 1 см<sup>3</sup> раствора. Эту формулу можно считать приложимой также и к ионам при небольших концентрациях, когда их взаимодействие слабо. Для случая одно-одновалентного электролита формула (3) примет вид

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + B \cdot c; \quad B = 2,5 \frac{4}{3} \pi (R_1^3 + R_2^3) \frac{N_A}{1000}, \quad (4)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  — радиусы сольватированных катиона и аниона,  $N_A$  — число Авогадро,  $c$  — концентрация соли в молях на 1 л. Таким образом благодаря гидродинамическому влиянию добавленных ионов вязкость будет меняться пропорционально концентрации.

Величины  $R_1$  и  $R_2$  в формуле (4) будут несколько больше, чем действительные радиусы сольватированных ионов, благодаря тому, что ионы будут взаимодействовать с находящимися поблизости молекулами растворителя, не входящими в сольватную оболочку<sup>18</sup>. Финкельштейн<sup>19</sup> учел это взаимодействие ионов с молекулами растворителя и при этом получил следующее видоизмененное выражение для формулы (4):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Bc; \quad B = 2,5 \frac{4}{3} \pi \frac{N_A}{1000} (r_1^3 + r_2^3) + \\ + 2,5 \frac{4}{3} \pi \frac{N_A}{1000} \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \frac{25}{84} \left( \frac{\alpha \epsilon \mu}{K} \right)^2 \cdot \frac{1}{T^2}, \quad (5)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — радиусы сольватированных катиона и аниона, причем с учетом только молекул растворителя, прочно связанных с ионом; взаимодействие сольватированного иона с молекулами растворителя, не входящими в сольватную оболочку (торможение движения иона, благодаря конечному времени релаксации диполей растворителя, ориентированных в электрическом поле иона), учитывается вторым слагаемым в выражении для коэффициента  $B$  [формула (5)];  $\epsilon$  — заряд электрона,  $\mu$  — дипольный момент молекулы растворителя,  $K$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $0 < \alpha < 1$  — коэффициент, не определяемый точно теорией.

Таким образом Финкельштейн получил также прямолинейную зависимость внутреннего трения от концентрации.

Объединяя формулы (2) и (4) или (5), получим формулу

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{c} + Bc, \quad (6)$$

которая дает изменение вязкости, обусловленное как электростатическим взаимодействием ионов (член  $A\sqrt{c}$ ), так и их гидродинамическим влиянием (член  $Bc$ ). Очевидно, что с ростом концентрации второй добавочный член  $Bc$  будет приобретать все больший удельный вес. Сравнивая члены  $A\sqrt{c}$  и  $Bc$  можно сделать заключение, при каких концентрациях доминирующую роль будет играть гидродинамический эффект ионов (член  $Bc$ ).

При концентрации  $c_0$ , определяемой условием

$$A\sqrt{c_0} = Bc_0, \quad (7)$$

влияние обоих эффектов (электростатического и гидродинамического) одинаково, и при больших концентрациях будет доминировать эффект Эйнштейна.

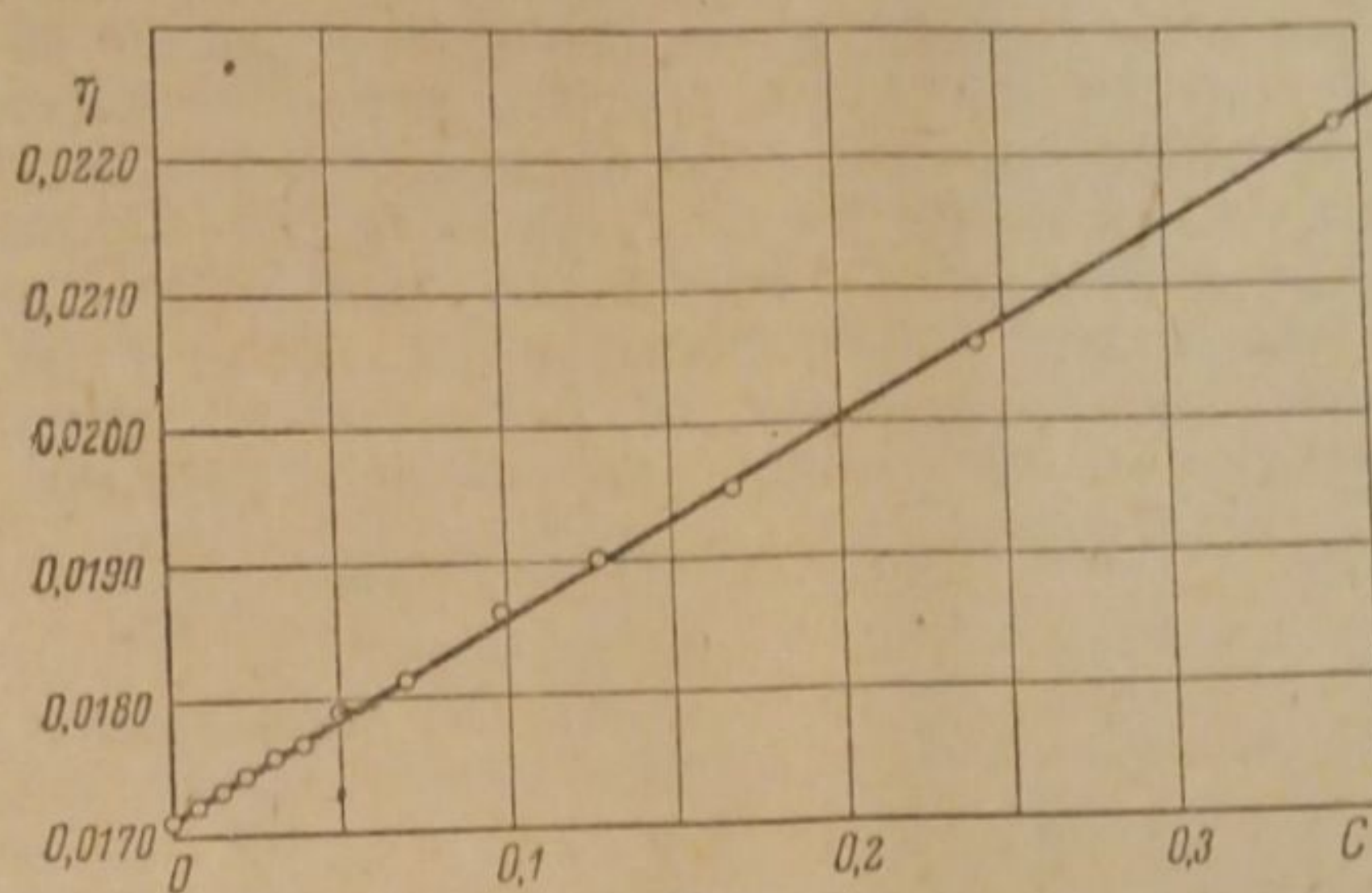


Рис. 8. Зависимость внутреннего трения от концентрации в системе  $\text{KCl}-\text{SbCl}_3$  при  $100^\circ$  в области концентраций  $\text{KCl}$   $0,01-0,35N$ .

Для раствора  $\text{KCl}$  и  $\text{SbCl}_3$  при  $T=100^\circ$  коэффициент  $A$  в формуле (6), вычисленный по формуле (2), равен  $0,0034$ . Коэффициент  $B$  можно определить по формуле (4) или (5). Но ввиду того, что радиусы сольватированных ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе  $\text{SbCl}_3$  не известны, мы определим  $B$  из наклона полученной нами экспериментальной прямой (рис. 8); при этом получим  $B=0,848$ . Отсюда концентрация  $c_0$ , определяемая условием (7), будет равна  $c_0=1,6 \cdot 10^{-5}N$  (молей в 1 л).

Таким образом закон квадратного корня в растворе  $\text{KCl}$  в  $\text{SbCl}_3$  выполняется только при концентрациях меньших, чем  $1,6 \cdot 10^{-5}N$ . При более высоких концентрациях  $\text{KCl}$  членом  $A\sqrt{c}$  можно пренебречь по сравнению с членом  $Bc$ ; таким образом коэффициент внутреннего трения будет меняться с концентрацией линейно. Наши эксперименты в растворе  $\text{KCl}$  в  $\text{SbCl}_3$  установили как раз линейную зависимость вязкости от концентрации в области концентраций от  $0,01$  до  $0,5N$  (рис. 5 и 8).

Также и изотермы вязкости в растворах  $\text{AgJ}$  в  $\text{HgJ}_2$  при ряде температур показывают прямолинейную зависимость вязкости от концентрации в области концентраций от  $0,05$  до  $0,7N$  (рис. 4).

Аналогичный подсчет для растворов  $\text{KCl}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  дает  $A=0,0173$ ,  $B=0,763$ ,  $c_0=4 \cdot 10^{-4}$ .

В растворе  $\text{KCl}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  Джонс и Форнуольт<sup>13</sup> начинали свои измерения с концентрации  $4 \cdot 10^{-4}$  молей в 1 л, при которой члены

$A\sqrt{c}$  и  $Bc$  сравнимы между собой, и закон квадратного корня еще выполняется. При больших концентрациях наступает отклонение от этого закона в той области концентраций, где электропроводность еще подчиняется закону квадратного корня (рис. 6 и 7). Таким образом имеются основания полагать, что отклонение от закона квадратного корня в растворе  $KCl$  в  $CH_3OH$  вызвано также эффектом Эйнштейна.

В растворе  $KCl$  в  $H_2O$  вязкость в области очень малых концентраций повышается, затем с ростом концентрации  $KCl$  уменьшается ниже вязкости чистой воды и при дальнейшем росте концентрации снова возрастает выше вязкости воды. Такое понижение вязкости, согласно Берналю и Фаулеру<sup>20</sup>, следует приписать изменению вязкости самого растворителя (воды) благодаря ослаблению структуры воды в присутствии слабо гидратирующихся ионов, каковыми являются ионы  $K^+$  и  $Cl^-$ <sup>21</sup>.

В случае растворов  $KCl$  в  $SbCl_3$  и  $KCl$  в  $CH_3OH$ , очевидно, не происходит уменьшения вязкости самого растворителя, и поэтому мы имеем увеличение вязкости раствора с увеличением концентрации благодаря электростатическому и гидродинамическому эффектам.

Полученные нами изотермы для вязкости растворов  $AgJ$  в  $HgJ_2$  при ряде температур (рис. 4) позволяют проверить температурную зависимость коэффициента  $B$  в формуле (5). Если считать, что все величины, входящие в формулу (5), остаются постоянными с изменением температуры, то коэффициент  $B$  должен меняться по прямой линии как функция  $\frac{1}{T^2}$ . Экспериментальное значение коэффициента  $B$  находится из наклона изотерм на рис. 4.

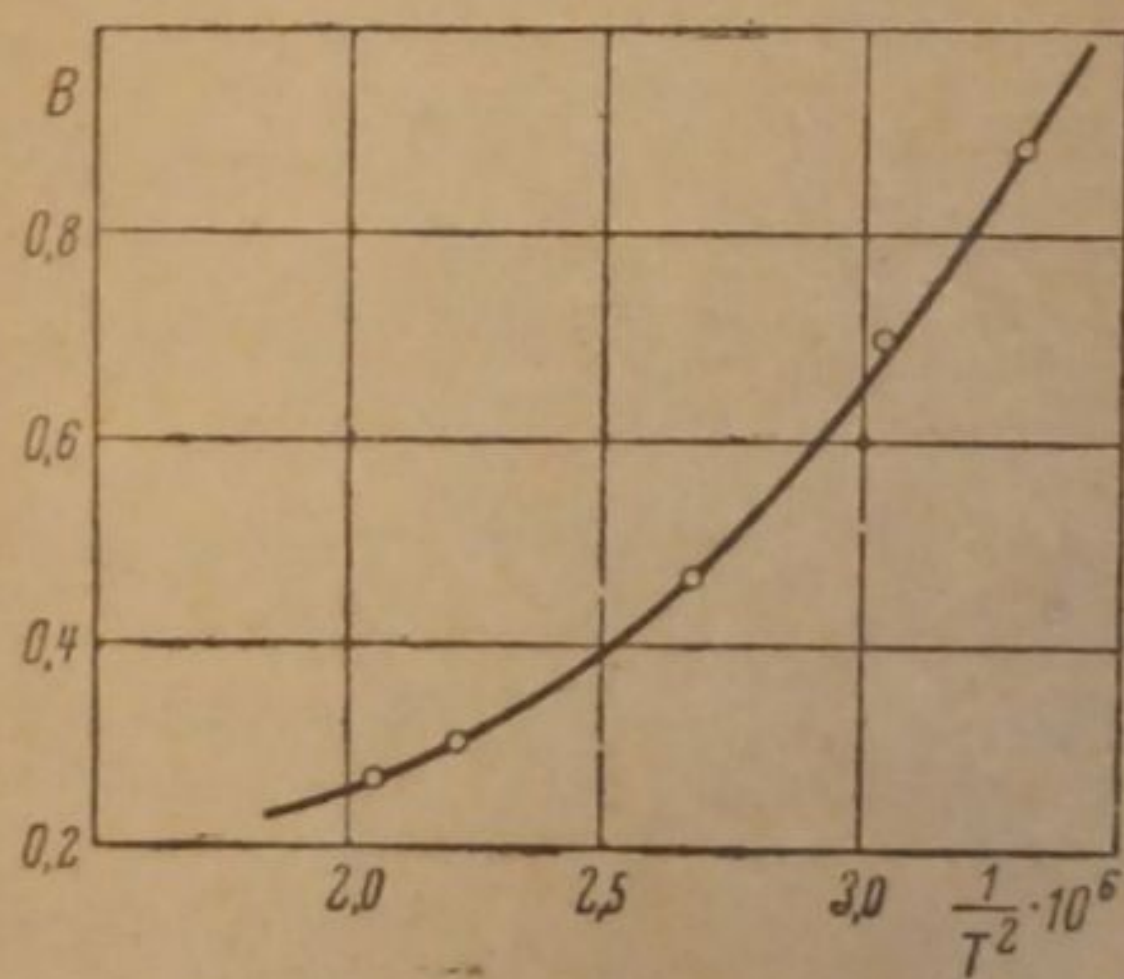


Рис. 9. Зависимость коэффициента  $B$  [формула (5)] как функция  $\frac{1}{T^2}$

Рис. 9 показывает, что экспериментальные точки не укладываются на прямую линию. Это можно объяснить тем, что с изменением температуры меняется число молекул растворителя в сольватной оболочке иона, и, следовательно, меняется радиус иона. Из рассмотрения кривой на рис. 9 следует сделать вывод, что с ростом температуры радиус сольватированного иона уменьшается.

Приношу большую благодарность С. В. Карпачеву за предложение темы и ценные указания при проведении эксперимента и обработке результатов.

### Выводы

1. Разработана методика для измерения коэффициента внутреннего трения в летучих окрашенных расплавленных солях при высоких температурах с применением радиоаппаратуры для производства отсчетов.

2. С помощью этой методики изучена температурная зависимость коэффициента внутреннего трения в интервале температур от 270 до 450° в ряде растворов  $AgJ$  в  $HgJ_2$  в интервале концентраций от 0,05 до 0,7N.

3. С помощью вискозиметра Оствальда изучена концентрационная зависимость коэффициента внутреннего трения в растворах  $KCl$  в  $SbCl_3$  при температуре 100° в широком интервале концентраций 0,009—1,91N.



4. Внутреннее трение в системе  $KCl - SbCl_3$  меняется прямолинейно в зависимости от концентрации  $KCl$  в интервале концентраций  $0,009 - 0,5N$ .

5. Внутреннее трение в системе  $AgJ - HgJ_2$  также меняется прямолинейно в зависимости от концентрации в области концентраций  $0,05 - 0,7N$ , причем при более высоких температурах изотермы внутреннего трения делаются более пологими.

6. Прямолинейная зависимость внутреннего трения от концентрации указывает на то, что в данном случае механизм явления отличен от механизма, даваемого Фалькенгагеном. Механизм явления, по видимому, здесь такой же, как тот, при помощи которого Эйнштейн впервые объяснил вязкость коллоидных растворов.

Свердловск  
Уральский физико-технический институт  
Лаборатория электрохимии расплавленных солей

Поступило в редакцию  
8 июля 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye u. E. Hückel, *Physik. Z.*, **24**, 185, 1923.
2. Jones a. Talley, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 624, 1933. Jones a. Fornwalt, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 619, 1936. Jones a. Christian, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 485, 1937. Asmus, *Z. Physik*, **108**, 491, 1938.
3. Falkenhagen, *Phil. Mag.* (7), **14**, 537, 1932.
4. Jones a. Fornwalt, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2041, 1935.
5. Dollan a. Briscoe, *J. Phys. Chem.*, **41**, 1129, 1937.
6. Schröder u. Becker, *Z. physik. Chem. (A)*, **173**, 178, 1935.
7. Duffing, *Z. angew. Math. u. Mech.*, **13**, 366, 1933.
8. Harris, *Ind. Chemistry*, **10**, 139, 1934.
9. Hunter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **17**, 121, 1934.
10. Dantuma, *Z. an. u. allg. Chem.*, **175**, 1, 1928.
11. Vanino, *Handbuch der Präparativen Chem.*, **1**, 242, 1925.
12. Klemensiewicz, *Z. physik. Chem.*, **113**, 28, 1924.
13. Jones a. Fornwalt, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2041, 1935.
14. Karrara, *Gazz. chim.* **26**, 1, 119, 1896, см. также Frazer a. Hartley, *Proc. Roy. Soc.*, **109**, 358, 1925.
15. Onsager, *Physik. Z.*, **28**, 278, 1927.
16. Falkenhagen, *Phil. Mag.* (7), **14**, 537, 1932.
17. Einstein, *Ann. d. Physk.*, **19**, 289, 1906; **34**, 591, 1911.
18. Born, *Z. Physik*, **1**, 221, 1920.
19. Finkelstein, *Physik. Z.*, **31**, 130, 1930.
20. Bernal a. Fowler, *J. Chem. Physics*, **1**, 539, 1933.
21. Passinkl, *Acta Physicochimica*, **8**, 385, 1938.

УСТОЙЧИВОСТЬ ЗОЛЕЙ ИОДИСТОГО СЕРЕБРА  
В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛАТИНЫ

И. Р. Протас

По интенсивности рассеиваемого света определялась устойчивость золей иодистого серебра при различных рН дисперсной среды и в присутствии малых количеств желатины. Было установлено, что защитные свойства желатины, присутствующей в золе  $\text{AgJ}$  в концентрациях 0,005%, складываются из влияния зарядов как лиофобного, так и лиофильного коллоидов. При одноименных зарядах желатина повышает, а при разноименных понижает устойчивость золей иодистого серебра. Эти данные сопоставлены с влиянием на золь  $\text{AgJ}$  электролитов, содержащих катионы различной валентности.

Оптический метод является одним из немногих методов, позволяющих исследовать свойства коллоидной системы, не вызывая существенных изменений системы в процессе измерения. Ранее Ю. Н. Гороховским и И. Р. Протас<sup>1</sup> было показано, что относительно громоздкие измерения изменения мутности во времени можно заменить измерением мутности для одного значения времени, соответствующего некоторой средней продолжительности жизни золя.

В настоящей работе рассматривается влияние желатины на устойчивость золей иодистого серебра, приготовленных в присутствии избытка электролитов, имеющих общий ион с ионами решетки  $\text{AgJ}$ , т. е. в присутствии иодистого калия или азотнокислого серебра. Эти электролиты представляют наибольший интерес для исследования, так как они, в большей степени, чем другие, участвуют в адсорбционных процессах на иодистом серебре и в создании на нем того или иного заряда.

Измерение мутности производилось визуальным фотометрированием (с помощью поляризационного фотометра Мартенса) интенсивности света, рассеиваемого золям в направлении, перпендикулярном направлению падающего пучка света. Подробное описание прибора для определения мутности (тиндалиметра) дано в упомянутой выше работе<sup>1</sup>.

Условия приготовления золей были аналогичны тем, которые применялись в предыдущей работе<sup>1</sup>. Все растворы готовились на трижды перегнанной воде. Порядок смешения растворов был следующий. К электролиту, находящемуся в избытке против эквивалентного количества, приливался раствор желатины, а затем при освещении желтым светом приливался второй электролит, так что образование золя шло в присутствии желатины. Полученный золь встряхивался в течение 30 сек., а затем спустя 10 мин. измерялась мутность полученного золя.

Желатина для опыта бралась костная, обеззоленная по Лёбу.

Так как желатина представляет собой амфотерный электролит, то свойства ее в значительной степени зависят от рН среды. Поэтому влияние желатины на устойчивость золя  $\text{AgJ}$  исследовалось при трех значениях рН — в кислом, нейтральном и щелочном растворах. Кислая среда создавалась раствором уксусной кислоты, а щелочная — раствором едкого натра. Уксусная кислота и едкий натр являются наиболее удобными электролитами, так как влияние ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{Na}^+$  на положение изоэлектрической точки желатины очень мало<sup>2</sup>. рН измерялся в золе  $\text{AgJ}$  с помощью стеклянного электрода.

Так как уксусная кислота и едкий натр могут сами по себе влиять на устойчивость золей иодистого серебра, то были сделаны предварительные опыты по исследованию влияния этих компонентов на устойчивость золей  $\text{AgJ}$  в присутствии желатины. Раствор уксусной кислоты вводился, так же как и раствор желатины, в электролит, находящийся в избытке, т. е. золь получался в присутствии уксусной кислоты. При применении раствора едкого натра условия опыта несколько менялись. Едкий натр реагирует с азотнокислым серебром, образуя окись серебра,

поэтому опыты с едким натром производились только для золя  $\text{AgJ}$ , приготовленного в избытке иодида. Но и в этом последнем случае раствор едкого натра приходилось приливать после образования иодистого серебра.

Устойчивость золей иодистого серебра исследовалась при содержании дисперсной фазы  $\frac{M}{800}$ . Отдельные опыты производились

также и с золями  $\text{AgJ}$  с содержанием дисперсной фазы  $\frac{M}{400}$  и  $\frac{M}{4000}$ .

В водной среде золь  $\text{AgJ}$  обладал  $\text{pH} = 5,6$ ; в присутствии уксусной кислоты  $\text{pH} = 3,5$  и в щелочной среде  $\text{pH} = 9,7$ . Так как получавшиеся золи были недостаточно воспроизводимы, то приходилось делать ряд параллельных опытов и брать среднее из полученных величин. Таким образом каждая точка представляет собой среднее из 6—8 опытов. При этих условиях точность определения мутности составляет 6—8%.

На рис. 1 приведены результаты, полученные для устойчивости золей  $\text{AgJ}$  при концентрации дисперсной фазы  $\frac{M}{800}$ , приготовленных в отсутствии желатини, но при различных  $\text{pH}$  среды. По оси абсцисс отложены отрицательные логарифмы концентраций избыточного иона, обозначаемые через  $\text{pAg}$  и  $\text{pJ}$ , а по оси ординат — относительные величины интенсивности рассеянного света ( $I$ ), т. е. величины, обратные устойчивости.

Как видно из рис. 1, общий ход кривых, а также положение области максимальной устойчивости (минимальной мутности) и изоэлектрической точки золя иодистого серебра<sup>1)</sup> не изменялись при изменении  $\text{pH}$  среды.

В случае отрицательно заряженных золей  $\text{AgJ}$  (на рисунке справа от положения изоэлектрической точки  $\text{AgJ}$ ) уксусная кислота понижает устойчивость золя — вся кривая мутности, не меняя формы, перемещается вверх по оси ординат.

Так как устойчивость золей определяется в первую очередь зарядом коллоидной частицы, то естественно предположить, что падение устойчивости отрицательно заряженного золя иодистого серебра связано с адсорбцией на нем положительно заряженных водородных ионов. Общий заряд частицы при этом понижается, и соответственно падает и устойчивость.

На устойчивость положительно заряженных золей  $\text{AgJ}$  уксусная кислота заметного влияния не оказывает. Этот факт находится в некотором противоречии с наблюдением Биклая и Тэйлора<sup>3)</sup>, сог-

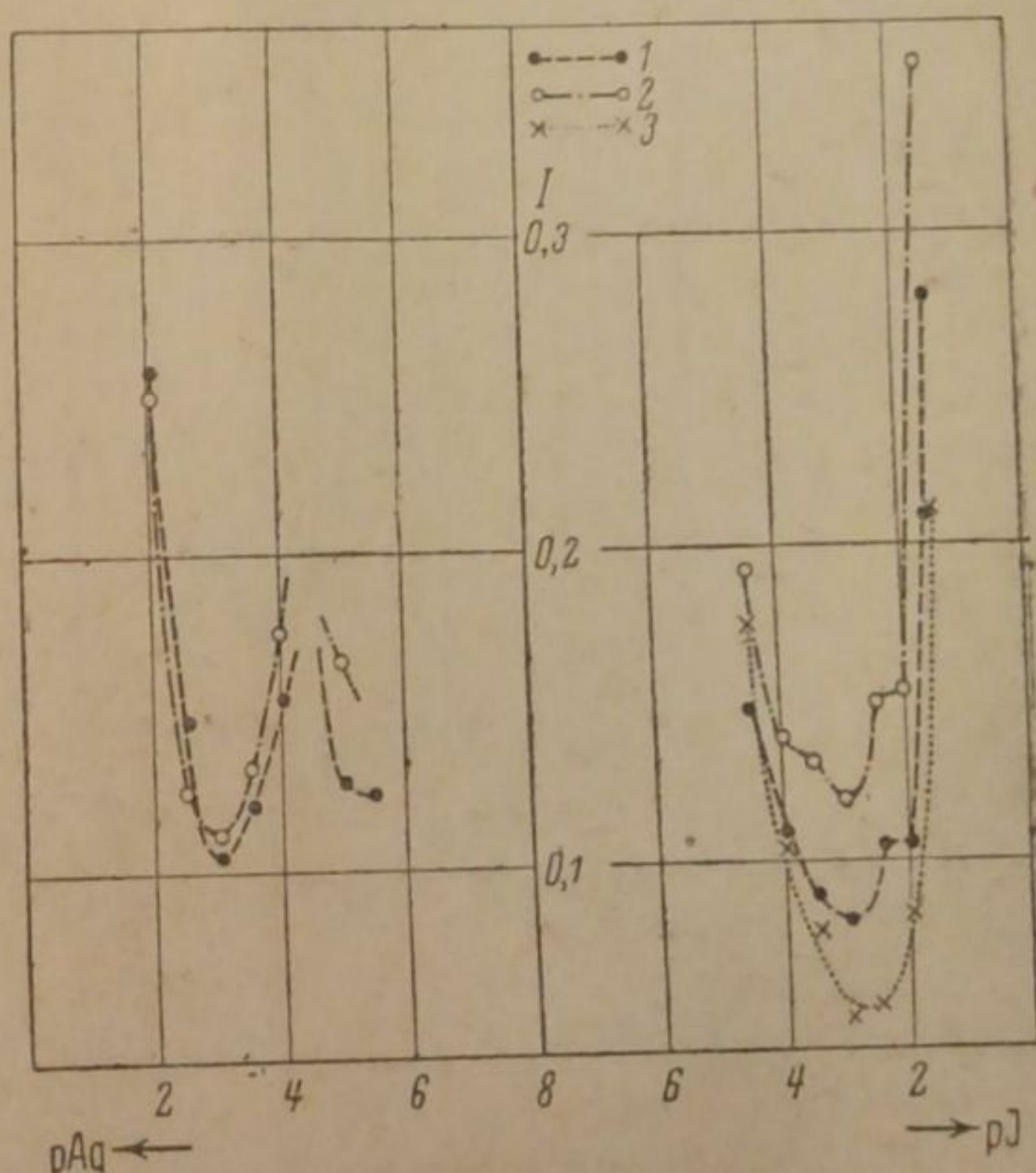


Рис. 1. 1 —  $\text{pH} = 5,6$ ; 2 —  $\text{pH} = 3,5$ ; 3 —  $\text{pH} = 9,7$

<sup>1)</sup> Изоэлектрической точкой золя иодистого серебра считается точка минимальной устойчивости золя, т. е. точка, где происходит наиболее полная коагуляция его, что соответствует на рис. 1  $\text{pAg} \sim 4,5$ .

ласно которым среди различных солей серебра ацетатная соль стоит на одном из первых мест по адсорбируемости на иодистом серебре, несмотря на относительно большую растворимость этой соли.

Возможно, что в данном случае коагулирующее действие иона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  компенсируется стабилизирующим действием водородного иона.

Едкий натр увеличивает устойчивость отрицательно заряженных золь вследствие адсорбции на  $\text{AgJ}$  гидроксильных ионов<sup>4</sup>.

Аналогичные результаты получаются и для более концентрированных золь  $\text{AgJ}$  с содержанием дисперсной фазы  $\frac{M}{400}$ .

Далее были измерены те же золи, но в присутствии желатины. Концентрация желатины во всех опытах была одна и та же — 0,005%. Согласно электрофоретическим опытам К. С. Амелиной<sup>5</sup> эта концентрация является минимальной, при которой золь галоидного серебра полностью приобретает заряд желатины. Дальнейшее увеличение количества желатины, почти не меняя заряда частиц галоидного серебра, будет влиять на состояние дисперсной среды, изменяя ее диэлектрическую постоянную, вязкость и т. д.

На рис. 2 сопоставлены кривые устойчивости золь, приготовленных без желатины и в присутствии желатины при  $\text{pH} \sim 5,6$ .

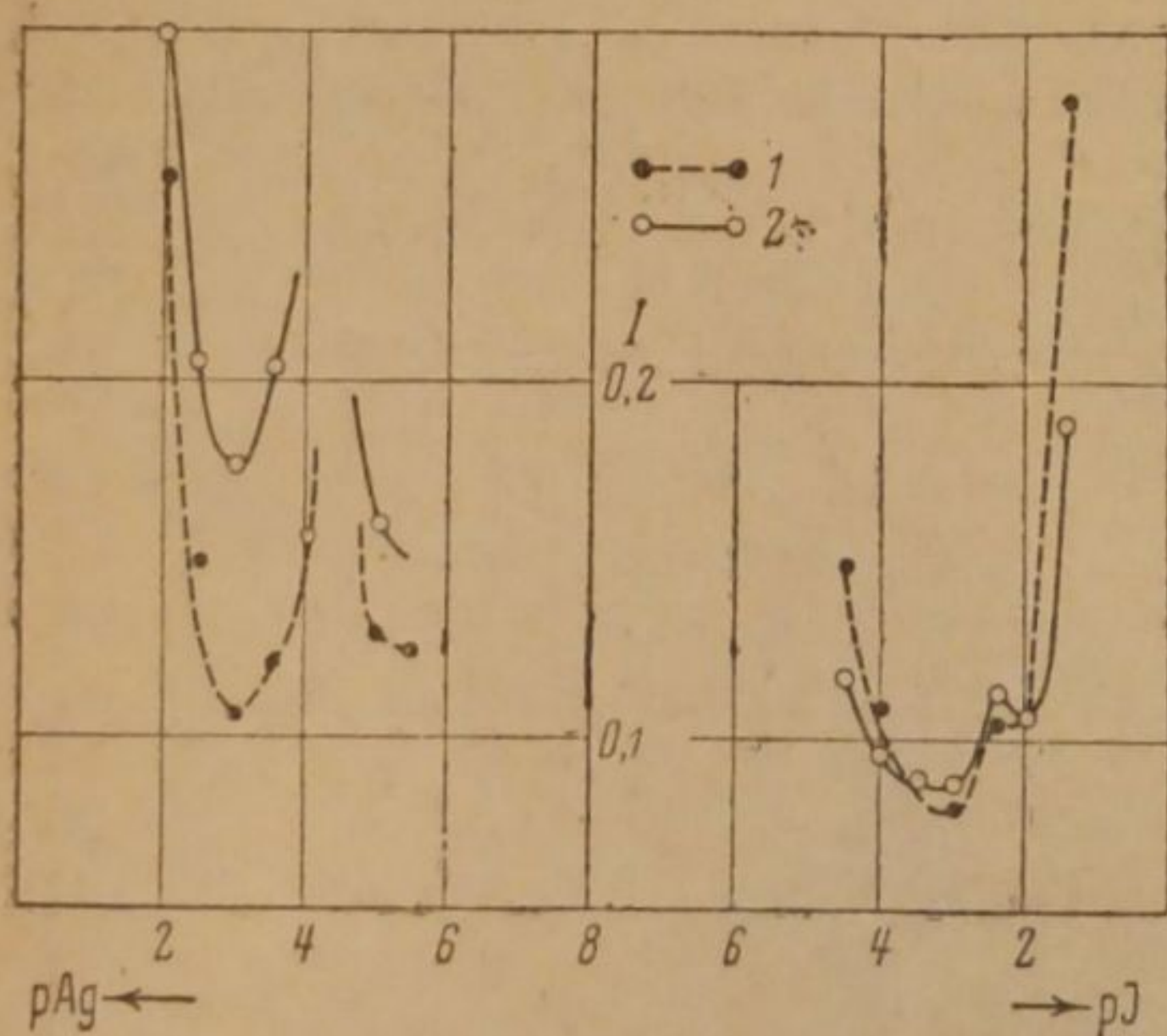


Рис. 2. 1 — без желатины; 2 — 0,005% желатины

способен уже влиять на устойчивость золь, несколько увеличивая ее ( $\text{pJ} \geq 4$ ).

При больших концентрациях иодида происходит, согласно данным К. С. Ляликова, Г. П. Фаермана и И. Р. Протас<sup>2</sup>, смещение изоэлектрической точки желатины в кислую область. Соответственно увеличивается при этом отрицательный заряд желатины, а значит, и влияние ее на устойчивость лиофобного коллоида ( $\text{pJ} = 1,5$ ).

Для золь иодистого серебра, приготовленного в избытке ионов серебра, наблюдается резкое повышение мутности в присутствии желатины. Это явление следует, по видимому, объяснить трудностью сообщения положительного заряда золю иодистого серебра<sup>6</sup>. Небольшой отрицательный заряд желатины способен в довольно сильной степени нейтрализовать заряд слабо положительного золь иодистого серебра.

На рис. 3 представлено влияние  $\text{pH}$  на защитное действие желатины.

Как видно из кривых рис. 2, в случае отрицательно заряженного золь  $\text{AgJ}$  желатина при средних значениях  $\text{pJ}$  почти не изменяет устойчивости золь. При  $\text{pH} = 5,6$ , т. е. вблизи изоэлектрической точки желатины, последняя заряжена слабо отрицательно. По видимому, в этом состоянии желатина не способна изменить устойчивость золь, отрицательно заряженного ионами иода.

При малых избыточных концентрациях иодида отрицательный заряд золь  $\text{AgJ}$  весьма мал, и возможно, что в этих условиях слабый отрицательный заряд желатины

Уксусная кислота понижает pH дисперсионной среды до 3,5 и тем самым создает положительный заряд на желатиновых частицах. Положительный заряд желатиновых частиц и водородные ионы полностью нейтрализуют отрицательный заряд частиц иодистого серебра, вследствие чего AgJ коагулирует.

Положительно заряженные золи AgJ соответственно стабилизируются.

Наконец, переходя к влиянию отрицательно заряженной желатинны (pH = 9,7) на золь иодистого серебра, приготовленный в избытке иодида, мы наблюдаем характерное повышение устойчивости золя, связанное с общим увеличением отрицательного заряда системы. Аналогичные результаты получаются и для золь AgJ с концентрацией дисперсной фазы  $\frac{M}{400}$ .

Далее нами было рассмотрено влияние на устойчивость золь иодистого серебра электролитов, содержащих одно-двух- и четырехвалентные катионы, а именно нитраты  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Th^{4+}$ . Электролиты, содержащие трехвалентные катионы  $[Al(NO_3)_3]$ , адсорбируясь на отрицательно заряженном золе AgJ, коагулируют его<sup>1</sup>, и поэтому измерение устойчивости в этом случае невыполнимо.

Для опытов брался золь иодистого серебра с содержанием дисперсной фазы  $\frac{M}{4000}$ . Концентрация электролита, вводимого до образования золя, соответствовала  $pMe = 2,25$ . Результаты этих опытов приведены на рис. 4.

Нитрат калия уменьшает устойчивость отрицательно заряженных золь иодистого серебра лишь при малых избыточных концентрациях иодида ( $pJ \geq 5$ ).

При больших концентрациях избыточного электролита нитрат калия не оказывает заметного влияния на золь AgJ. Ион  $K^+$  адсорбируется на иодистом серебре весьма слабо, и лишь при очень малом отрицательном заряде AgJ сказывается малый положительный заряд, получаемый зодем AgJ при адсорбции на нем ионов  $K^+$ .

Влияние нитрата бария на отрицательно заряженный AgJ сказывается в значительном падении устойчивости золя; ион  $Ba^{2+}$ , адсорбируясь на иодистом серебре, понижает отрицательный заряд частиц AgJ.

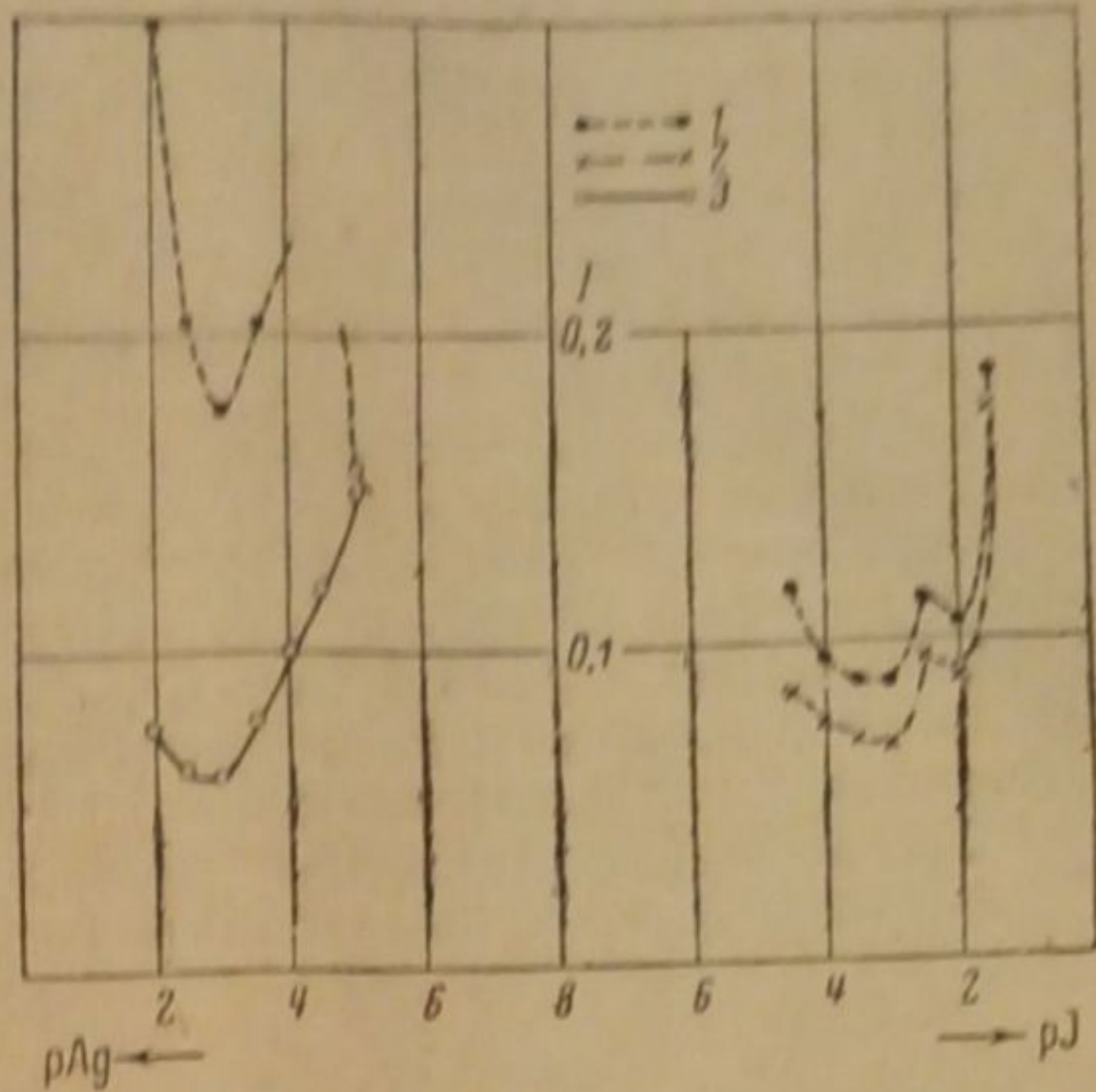


Рис. 3. 1 — pH = 5,4; 2 — pH = 9,7; 3 — pH = 3,5

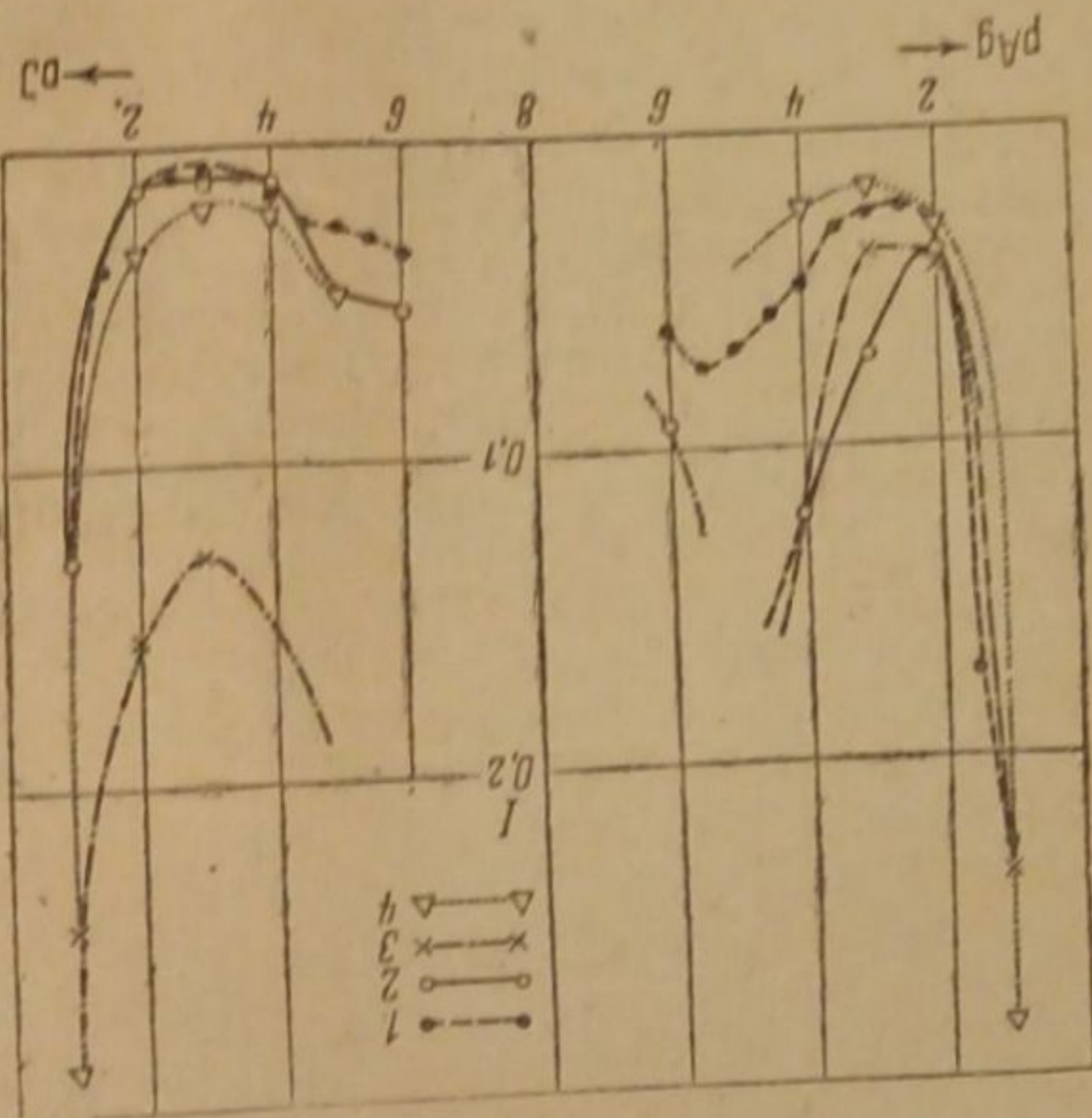


Рис. 4. 1 — без электролита; 2 —  $pK = 2,25$ ; 3 —  $pBa = 2,25$ ; 4 —  $pTh = 2,25$

Что же касается иона  $\text{Th}^{4+}$ , то последний, как было показано ранее, перезаряжает отрицательно заряженный золь иодистого серебра<sup>1,7</sup>, и поэтому здесь мы имеем систему, состояние поверхности которой совершенно отлично от разобранных выше случаев.

Влияние этих же неорганических электролитов на положительно заряженные золи  $\text{AgJ}$  по всем данным складывается из двух противоположных эффектов: из уплотнения диффузной обкладки двойного электрического слоя ионами  $\text{NO}_3^-$  и из так называемого «эффекта оттягивания» анионов из диффузной обкладки под действием катионов. Этот последний эффект тем больше, чем выше валентность катиона, что хорошо подтверждается кривыми, изображенными на левой стороне рис. 4.

Из приведенных данных следует, что защитные свойства желатины по отношению к иодистому серебру, т. е. влияние желатины в малых концентрациях на устойчивость золя иодистого серебра определяется в основном как зарядом лиофобного золя  $\text{AgJ}$ , так и зарядом вводимой желатины. Здесь наблюдается довольно близкая аналогия с влиянием на устойчивость золей  $\text{AgJ}$  адсорбирующихся неорганических электролитов.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность Ю. Н. Гороховскому за ценные советы и помощь, оказанную им в этой работе.

Ленинград  
Государственный оптический институт  
Лаборатория научной фотографии

Поступило в редакцию  
24 июня 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Гороховский и И. Р. Протас, Журн. физич. химии, 7, 354, 1936.
2. К. С. Ляликов, И. Р. Протас и Г. П. Фаерман, ДАН, 1, 615, 1935.
3. J. Veskleu и H. S. Taylor, Z. Phys. Chem., 29, 242, 1925.
4. А. И. Рабинович и Х. С. Багдасарьян, Zs. wiss. Phot., 32, 97, 1933.
5. К. С. Амелина, Журн. физич. химии, 9, 100, 1937.
6. Н. В. Круйт, Phys. Zs. Sow. Union, 4, 295, 1933.
7. Н. Р. Круйт и G. Gills, Koll. Zs. 78, 32, 1937.

