ТЕПЛОТЫ СМАЧИВАНИЯ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И СРОДСТВО СМАЧИВАНИЯ

Б. В. Ильин и А. В. Киселев

Изучение теплот смачивания, адсорбции и адсорбционного сродства при разных температурах представляет существенный интерес с точки зрения исследования ван-дер-ваальсовской адсорбции.

До настоящего времени опубликовано более пятидесяти работ, посвященных изучению теплот смачивания. Обзоры, сделанные Брауном и Мэтисом [1], Кройтом, Кройтом и Моддерманом [2], а также приведенные у Мак Бэна [3] и Райдила [4], охватывают работы, появившиеся до 1930 г. За последние годы можно отметить работы Гаркинса [5], Гаркинса и Дальстрэм [6], Ивинга [7], Ивинга и Бауера [8], Бартелля и Альми [9], Кэльбертсона и Винтера [10], Кржиля [11], Рэй и Гангули [12], Липетц и Римской [13], Гельда и Каинского [14], Б. В. Ильина и А. В. Киселева [15], А. В. Киселева [16], Б. В. Ильина, А. А. Леонтьевой и С. В. Брагина [17], а также ряд других. Интерес к теплотам смачивания вызывается тем, что они представляют доступную непосредственному измерению энергетическую характеристику сорбционного процесса.

Многими авторами теплота смачивания принимается за меру активности сорбента. Делая такой вывод, следует, однако, иметь в виду, что абсолютные величины теплот смачивания зависят как от природы поверхности раздела, т. е. от свойств адсорбента и жидкости, так и от величины удельной поверхности адсорбента, которая в свою очередь связана с пористостью. Помимо этого, теплота смачивания представляет собой изменение полной поверхностной энергии, которое происходит при замене поверхности раздела твердое — воздух поверхностью раздела твердое — жидкость, но термодинамически совершенно очевидно, что эта величина может не представлять собой меры изменения свободной поверхностной энергии в том же процессе. Обозначая через q теплоту смачивания грамма адсорбента данной жидкостью, а через a соответствующую убыль свободной энергии или максимальную работу или сродство смачивания, имеем общее соотношение Гиббса-Гельмгольца:

$$q = a - T\frac{da}{dT}, \qquad (1)$$

причем здесь неизвестна величина члена $T\frac{da}{dT}$.

Согласно Гольдману и Поляни [18] дифференциальная молярная работа смачивания равна:

$$A_x = RT \ln \frac{P_s}{P_x}, \qquad (2)$$

где P_s — давление насыщенного пара жидкости при температуре T, а P_x — равновесное давление, соответствующее количеству адсорбированного вещества x. Из изотерм, полученных при разных температурах. Гольдман и Поляни вычисляют температурный коэ-

Scanned by TapScanner

фициент дифференциальной молярной работы смачивания $\left(\frac{\partial A_x}{\partial T}\right)_x$, а отсюда дифференциальную молярную теплоту смачивания

$$Q_x = A_x - T\left(\frac{\partial A_x}{\partial T}\right)_x. \tag{3}$$

Интегральная теплота смачивания (в калориях на грамм адсорбента) получается по формуле:

$$q = \int_0^{x_b} Q_x \cdot dx, \tag{4}$$

где x_b — предельное количество адсорбированной жидкости при данной температуре.

Аналогичное выражение можно написать для интегрального сродства смачивания (на грамм адсорбента):

$$a = \int_0^{x_b} A_x \cdot dx. \tag{5}$$

Температурный коэфициент его найдем, дифференцируя по параметру T:

$$\frac{da}{dT} = \int_0^{x_b} \left(\frac{\partial A_x}{\partial T}\right)_x \cdot dx \text{ [1]} \tag{6}$$

Вычисление $\frac{da}{dT}$ по (3) не может быть проведено точно, так как характеристические кривые $A_x(x)$ при разных температурах лежат весьма близко. Ошибка при расчете по (6) еще больше. Можно однако, вычислить температурный коэфициент интегрального сродства смачивания из измеренной непосредственно теплоты смачивания q и величины a при той же температуре по уравнению (1) и (5):

$$\frac{da}{dT} = \frac{\int_0^{x_b} A_x dx - q}{T}. \tag{7}$$

Здесь скажутся, конечно, экспериментальные ошибки измерений x, P_x и q, а также ошибка, вносимая экстраполяцией A_x до $x = 0$ [2]. До сих пор, однако, мы не имеем вычислений ни величины интегральной работы смачивания (5), ни величины ее температурного коэфициента ни одним из этих способов.

Помимо этого, представляет интерес изучение зависимости от температуры теплоты смачивания q, которое может быть произведено непосредственно.

Уравнение

$$\frac{dq}{dT} = -T\frac{d^2a}{dT^2} \tag{8}$$

может быть при этом проинтегрировано в пределах, охваченных экспериментом.

Измерению теплот смачивания на различных поверхностях раздела при различных температурах и посвящена экспериментальная часть настоящей работы.

---

[1]) Имея в виду, что при $x = x_b$, $A_x = 0$.

[2]) При подстановке в $\int_0^{x_b} A_x dx$ величины A_x из (2) мы получаем несобственный интеграл, так как при $x = 0$, $P_x = 0$ и A_x обращается в бесконечность. Однако можно показать, что предел этого выражения при x, стремящемся к нулю, равен нулю.

Scanned by TapScanner

Экспериментальная часть

В настоящей работе измерения должны были проводиться в интервале температур от 8 до 100° С; это заставило нас существенно изменить конструкцию адиабатического калориметра [15], ввести электрический метод измерения теплоемкости прибора и совершенно изменить способ введения в калориметр адсорбента.

Калориметр *a* — тонкостенный вызолоченный стаканчик 8 *см* высотой и 6 *см* диаметром, вмещающий 180 $см^3$ калориметрической жидкости, смачивающей адсорбент, на специальных стеклянных ножках, закрепленных на металлической полоске *b*, помещается во внутреннюю оболочку *g* (рис. 1). Эта точеная латунная оболочка с помощью свинцовой прокладки соединяется с крышкой, которая укрепляется помощью шести винтов. Крышка имеет пять отводов наверх в виде трубок, через которые проходит мешалка *e* (в центре), термометр Бекмана *T* (PTR 671), нагреватель *f* и одна или две ампулки с адсорбентом *c*. Пропеллерная мешалка *e* фибровой муфтой соединяется со стальным шпинделем, выходящим через нижний и верхний подшипники на верхнюю крышку прибора. Уплотнение термометра осуществляется в его трубке с помощью коркового кольца. На изолирующем соединении к внутренней крышке прикреплялись специальные крючки *d* для укрепления и раздавливания ампулок.

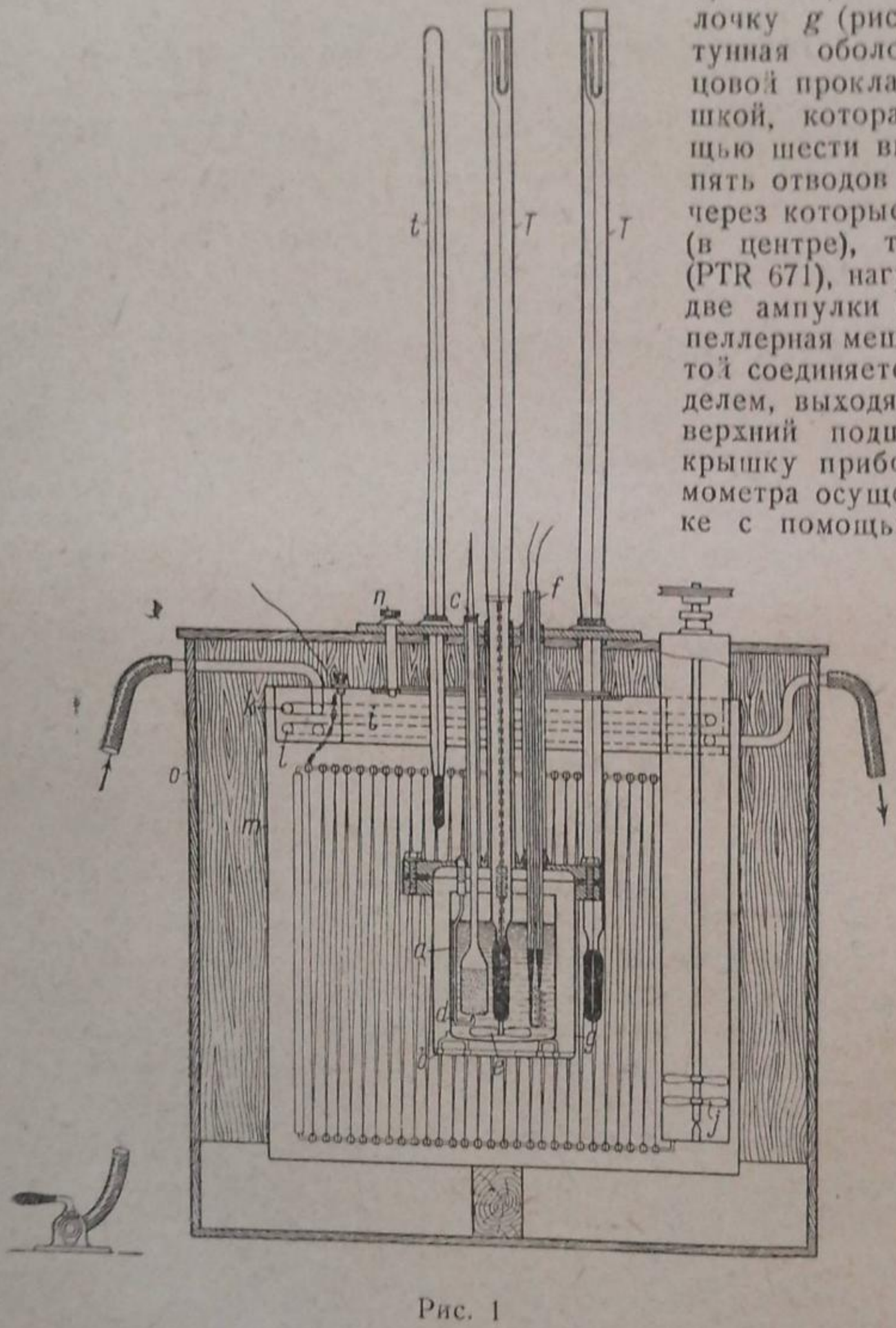


Рис. 1

Выводные трубки нагревателя укреплялись в двух местах пробками. Все эти мероприятия обеспечивали удовлетворительную изоляцию прибора. Все внутренние металлические части были полированы и вызолочены, что обеспечивало прибору постоянство константы излучения.

Калориметр, помещенный во внутреннюю оболочку, вставлялся в керосиновую оболочку *m* емкостью около 12 *л* и укреплялся на ее крышке тремя винтами *n*. Эта керосиновая оболочка построена нами по типу прибора Коэна и Мосфельда [91]. Пропеллерная мешалка *j* (1400 об/мин) поднимала керосин со дна оболочки и разбрасывала его далее на две стороны по подкозообразному желобу *i* — *l*, в котором проходили медные трубки змеевика охлаждающей воды *K*. Нагревание оболочки осуществлялось помощью трех секций голой проволоки по 250 Ω каждая, которые могли быть включены последовательно или параллельно с помощью переключателя. Оболочка наполнялась керосином (обладающим малой теплоемкостью). Для работы при высоких температурах мы предварительно перегоняли его, отобрав фракцию, кипящую выше 250°. Керосиновая оболочка помещалась в свою очередь в наружную деревянную оболочку *o* из деревянной крестовины. Пространство между их стенками заполнялось ватой. Температура оболочки измерялась двумя термометрами: бекмановским *T′* (PTR 1619), компарированным с термометром калориметра по всей шкале, и обычным *t*. Оба бекмановских термометра настраивались возмож-

но точнее на нужную температуру. Температура оболочки постоянно поддерживалась равной температуре калориметра.

Нагреватель, применяемый для измерения теплоемкости, был изготовлен из константановой проволочки 0,1 *мм*, запаянной в тонкий стеклянный капилляр, как это было сделано Ланге и Шварцем[20], и применяется в термической лаборатории имени Лугинина в МГУ (см. работу М. М. Попова, К. Г. Хомякова, Н. Н. Феодосиева и П. К. Широких[21]).

Длина проволочки около 50 *см*, сопротивление около 15 Ω.

С помощью электрического метода значение градуса шкалы термометра после каждого опыта прямо определялось в калориях.

При силе тока в нагревателе в 0,15 А и включении питающей его батареи каждое утро на баластное сопротивление, равное сумме сопротивлений нагревателя и нормального сопротивления, обеспечивалось постоянство напряжения в течение нагревания калориметра, продолжавшегося от 5 до 10 мин. На компенсаторе Рапса отмечалось постоянство напряжения или падение его лишь в пятом знаке.

В нашей схеме было применено специальное автоматическое реле для одновременного пуска секундомера и переключения тока с баластного сопротивления на нагреватель и обратно. Устройство его заключалось в следующем.

Легкое коромысло несет на своих концах монтированные на эбоните дужки, которые при наклонении коромысла в ту или иную сторону замыкают ртутные контакты нагревателя или баластного сопротивления.

Наклонение коромысла осуществляется электромагнитами. Коромысло удерживается пружинкой в наклонном положении и после выключения электромагнита. Можно включать любой из электромагнитов, наклоняющих коромысло. Последовательно с каждым из них в цепи вспомогательной батареи включен электромагнит, нажимающий кнопку секундомера. Приспособление для нажимания устроено так, что секундомер находится вне силового поля электромагнита. При замыкании переключателя в цепи вспомогательной батареи включается нагреватель и пускается секундомер или же нагреватель выключается, а ток направляется на баластное сопротивление и секундомер останавливается.

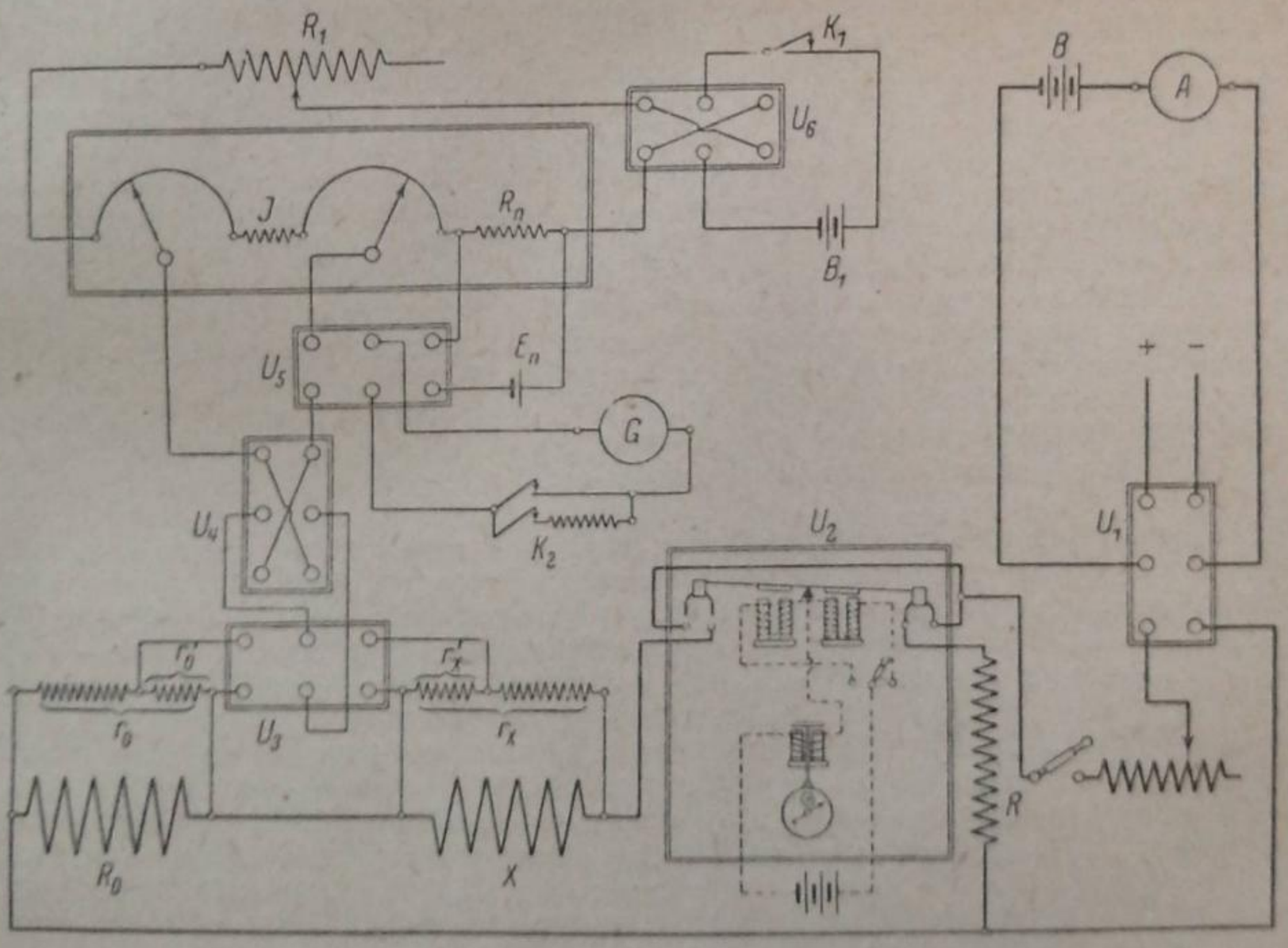


Рис. 2

Вся схема в целом представлена на рис. 2. Ток из батареи B через двухсторонний амперметр A и переключатель U_1, служащий для переключения батареи на зарядку, направляется через главный рубильник на описанный электромагнитный переключатель U_2, откуда в зависимости от его положения направляется либо на нагреватель X и нормальное сопротивление R_0 (эталон в 10 Ω), либо на баластное сопротивление R, после чего возвращается в аккумуляторную батарею B. Мощность тока в нагревателе определяется из измерений напряжений на концах нагревателя и нормального сопротивления компенсационным методом. Параллельно нагревателю и эталону сопротивления включаются два делителя напряжений r_x и r_0, от которых выбранная часть напряжения через переключатель U_3 подводится к

Scanned by TapScanner

компенсатору. Переключатели U_6 в цепи компенсатора и U_4, включенный последовательно за U_3, позволяют менять направление тока в компенсаторе и полюса измеряемого напряжения, что позволяет исключить термосилы.

Все эти три переключателя типа «качели» монтированы на чистом парафине, в который впаяны стеклянные контакты для ртути, и помещены в деревянную шкатулку, заполненную ватой, через крышку которой проходят только их стеклянные ручки. В компенсационной цепи от батареи в 4 V B_1 включено регулировочное сопротивление R_1, ключ K_1 и все постоянное сопротивление компенсатора. В цепь зеркального (субъективный отсчет), гальванометра C включается ключом K_2, через переключатель U_5 измеряемое напряжение или нормальный элемент Вестона E_n (проверен по эталону термической лаборатории им. Лугинина в МГУ), который компенсируется на сопротивлении в 10 183 Ω (последняя цифра подбирается в зависимости от температуры элемента), что дает силу тока в компенсаторе в 0,0001 А. Мощность тока вычислялась по формуле:

$$W = E_x \frac{r_x}{r_x'} \cdot \left(E_0 \frac{r_0 + R_0}{r_0' \cdot R_0} - \frac{E_x}{r_x} \right)$$

где E_x и E_0 — показания компенсатора при переключении на нагреватель и нормальное сопротивление; r_x и r_0 — полные сопротивления мультипликаторов нагревателя и нормального сопротивления; r_x' и r_0' — части их, ответвленные к компенсатору R_0 — нормальное сопротивление в 10 Ω.

Точность секундомера проверялась по радио.

Такой метод определения теплоемкости прибора сводит погрешности измерений к неточности измерения скачка температуры калориметра. При подъеме температуры около одного градуса и возможной ошибке отсчетов (через трубы) в 0,001° ошибка получается в 1—2‰. Это и было подтверждено опытом. Подъемы температуры при смачивании оказались в пределах от 0,1 до 0,6°, так что ошибки при измерении теплоемкости не сказывались заметно на результате.

Адсорбент в запаянной ампулке выдерживался непосредственно в калориметрической жидкости, где ампулка раздавливалась в нужный момент.

Сухой порошок засыпался во взвешенные сухие ампулки и сушился в них до постоянного веса. Затем ампулки запаивались.

Перед опытом одна или две ампулки с запаянным адсорбентом вставлялись в предназначенные для них трубки в крышке внутренней оболочки калориметра, так что их длинные отростки выходили наверх, где и укреплялись резиновым колечком на такой высоте, чтобы донышко находилось на расстоянии около миллиметра от острия крючка, который поворачивался в нужное положение и закреплялся маленькой контргайкой. После сборки прибора весь адсорбент в ампулке был погружен в жидкость, так что при достаточно продолжительном выдерживании это обеспечивало равенство температур его с жидкостью, и вместе с тем адсорбент был совершенно предохранен от попадания влаги.

180 $см^3$ смачивающей жидкости вводилось в калориметр в опытах при низких температурах непосредственно, а при высоких температурах уже после сборки и разогревания прибора через вороночку, вставляемую в отверстие крышки для термометра.

Калориметрический опыт проводился в первой своей части так же, как описывалось нами ранее [15]. После выравнивания температур калориметра и оболочки в течение часа отсчеты температуры велись (с помощью труб) по обоим термометрам Бекмана через каждые 5 мин., а по достижении совершенно ровного хода через 30 сек. Если в течение 20—40 полуминутных отсчетов ход не изменялся, то в нужный момент нажимом по выступающей наверх части ампулки разбивалось тонкое ее донышко, и адсорбент смачивался. После отламывания кончика капилляра порошок целиком высыпался в жидкость, которая входила в ампулку. Если после подъема температуры в течение в среднем не менее 50 отсчетов ход термометра оказывался совершенно правильным, то начиналось измерение теплоемкости. Для этого или сразу производилось нагревание или же система медленно охлаждалась до температуры несколько низшей, чем начальная температура смачивания, и выдерживание повторялось, так что подъем температуры при последующем нагревании происходил в той же части шкалы термометра, что и при смачивании. Оказалось, что оба таких способа измерения теплоемкости давали практически равные результаты.

За 5—8 мин. нагревания делалось по восьми компенсаций напряжения на нагревателе и столько же на эталоне сопротивления и 3—4 раза проверялось постоянство силы тока в компенсаторе по нормальному элементу. Обычно тотчас же после выключения тока, через 1—2 мин. начинался снова ровный ход калориметра. В отдельных случаях с легко летучими жидкостями температура несколько падала, и затем уже начинался ровный ход. Это объясняется, повидимому, отставанием в нагревании воздуха со стороны калориметра во внутренней оболочке и в создании там новой более высокой упругости пара. Очевидно, то же происходит и в опытах по смачиванию, но так как они заканчиваются постепенно, а не внезапно, как нагревание, то падения температуры там не наблюдается. Важно поэтому дождаться

Scanned by TapScanner

наблюдения совершенно ровного хода в конечном периоде, чтобы оба опыта были сравнимы и не надо было вносить поправки на испарение. Ровный ход калориметра в конечном периоде нагревания наблюдался на протяжении не менее 30—40 отсчетов.

Продолжительность нагревания не влияла на результаты.

Температура оболочки в начальных и конечных периодах поддерживалась равной температуре калориметра. Отклонения не превышали 0,002°. В главных периодах отклонения бывали больше, но поправка на излучение в большинстве случаев оказывалась совершенно ничтожной по сравнению с точностью измерения с термометром Бекмана в 0,001°. В редких случаях она составляла 0,0005°, еще реже 0,001°. Для учета такой поправки специально измерялась константа излучения прибора при заполнении данной жидкостью при всех нужных температурах. При заполнении водой величина этой константы составляла около 0,004° за 30 сек. при разности температур калориметра и оболочки в один градус.

Работая при низких температурах, мы наблюдали положительный температурный ход прибора. Он составлял менее 0,0005° за 30 сек. и вызывался работой мешалки. В конечном периоде вязкость суспензии оказывалась больше, ход немного увеличивался, если порошка вводилось много. При повышении температуры опытов ход проходил через нуль и становился отрицательным благодаря стационарному уходу тепла по подводящим проводам нагревателя и испарению. При наивысшей температуре, с которой мы работали, именно при 100°, и заполнении диэтилфталатом ход составлял около —0,0015° за 30 сек. Так как постоянство этих ходов достаточно длительно наблюдалось в начальном и конечном периодах, то эти стационарные тепловые потоки не могли отразиться на результатах.

Приготовление адсорбентов

Силикагель готовился гидролизом четыреххлористого кремния методом, описанным Эблером и Фелльнером [22], Бартеллем и Фу [23] и А. В. Киселевым [16]. При испарении с плавиковой кислотой в платиновом тигле гель не давал остатка. Температура активирования 260°, содержание воды в силикагеле 4,60%.

Первая порция была использована в опытах с водою, этот гель обозначен в дальнейшем B. После этих опытов гель был собран, отсеян от осколков донышек ампулок, промыт электролитной водой до постоянства электропроводности, высушен и применен в опытах с метилсалицилатом. Эта порция обозначена B′. Далее была получена так же, как гель B, новая порция, гель B2; она была применена в опытах с декалином и пропионовой кислотой.

Гель после активирования растирался в тонкий порошок в агатовой ступке, сушился в электрическом шкафу при 120° до постоянного веса, засыпался в ампулки, заготовленные сразу для всей серии опытов, и сушился далее в ампулках, после чего они запаивались.

Уголь. Были применены две основных порции активированного угля, исходным материалом для которых послужил березовый уголь, активированный водяным паром.

Уголь D готовился по методу М. М. Дубинина [24]; исходный уголь измельчался, просеивался, кипятился затем с 4 *N* азотной кислотой для удаления основного количества золы, после чего промывался водой с кипячением, активировался при 800°, промывался электролитной водой и затем нагревался при 300° в кварцевой трубке при откачке.

Были проверены его адсорбционные свойства. Адсорбция жирных кислот навеской в 0,1 *г* из 25 *см*³ 0,01*N* водных растворов: пропионовой 36,6%, валерьяновой 68,3%, гептиловой 92,8%. Адсорбция щелочи навеской в 1 *г* из 25 *см*³ 0,01*N* раствора 33,8%. Адсорбция иода навеской в 0,25 *г* из 25 *см*³ 0,1*N* раствора 84,2%.

Остаток при прокаливании 0,44%. Уголь сушился при 120° до постоянного веса, затем засыпался в ампулки, запаивался. Уголь D применен был в опытах с trans-декалином. Вторая порция угля D была предварительно просеяна через сито с 10 000 отверстий на 1 *см*². Эта порция, ничем более не отличавшаяся от угля D, которую мы обозначили D10 000, была применена в опытах с метилсалицилатом.

Уголь D2 готовился обеззоливанием угля *VI*, который представлял собою одну из фракций по степени измельчения, изучавшихся нами раньше [15]. Его первоначальные характеристики приведены в прежней работе. Так как этот уголь предназначался для опытов с водою, то его надо было тщательно обеззолить. Это было сделано методом, который предложил нам М. М. Дубинин. Уголь несколько раз кипятился с 2*N* HCl, затем промывался кипячением с чистой водою для удаления основного количества иона хлора, затем кипятился с 0,1*N* KOH, который извлек остатки кислоты, далее с водой до неизменной электропроводности. После этого уголь сушился и подготавливался к опытам сушкой в ампулках всей порции до постоянного веса. Содержание золы после такой обработки оказалось 0,155%. Эта зола была запаяна в ампулку и смочена в калориметре водою, причем не было обнаружено никакого теплового эффекта, что гарантировало чистоту препарата для измерения теплот смачивания.

Уголь D3 отличался от D2 только способом сушки. Уголь был засыпан в ампулки, которые были затем припаяны верхними концами к зигзагообразной трубке

Scanned by TapScanner

и помещены в печь при 170°. Через трубку просасывался воздух, тщательно осушенный над P_2O_5. Сухость воздуха, поступающего и отходящего, контролировалась периодическим взвешиванием контрольных трубок с P_2O_5. После 8-суточной непрерывной сушки все ампулки были отпаяны и готовы к калориметрическим опытам.

Порошок $BaSO_4$ был применен в качестве образца непористого адсорбента. Он был получен по методу Веймарна из растворов $BaCl_2$ и K_2SO_4, как описано в работе Б. В. Ильина, А. А. Леонтьевой и С. В. Брагина [17]. Порошок $BaSO_4$ чрезвычайно прочно удерживал адсорбированную влагу. Его пришлось сушить в непрерывно действующем шкафу при 185° С в течение 20—30 суток, пока ампулки (с широким отростком) не достигли уверенного постоянства веса. После последнего взвешивания ампулки сушились еще 2 суток и затем быстро запаивались.

Жидкости для смачивания

а) Вода — электролитная $\varkappa_0 = 2 \cdot 10^{-6}$.

б) Trans-декалин очищался перегонкой над металлическим натрием, собирался в пределах 1°, $n_D^{20} = 1{,}4704$.

в) Метилсалицилат перегонялся в вакууме.

г) Диэтилфталат перегонялся в вакууме, температура кипения 127—128° при 2 *мм* Hg, $n_D^{20} = 1{,}5020$.

д) Пропионовая кислота перегонялась над P_2O_5, так как она применялась только в опытах с силикагелем, где следы воды гораздо опаснее присутствия ее ангидрида.

е) Нормальный бутиловый спирт кипятился над CaO, затем перегонялся при постоянной температуре.

Все органические жидкости перегонялись в аппаратуре, соединенной с атмосферой только через осушительные трубки. Для опытов употреблялись свеже-перегнанные жидкости. Такой выбор жидкостей был вызван желанием, с одной стороны, иметь жидкости различной природы, воду, полярные и неполярные органические вещества, с другой же стороны, необходимостью применять жидкости с возможно низкой упругостью пара, чтобы избежать ошибок, происходящих от их испарения.

Результаты измерений

Пористость адсорбента, молекулярный объем и вязкость жидкости в очень сильной степени влияют на продолжительность главного периода калориметрического опыта. В том случае, когда все эти характеристики значительны, мы должны особенно долго наблюдать ход калориметра после смачивания, в противном случае можно не заметить, что равновесие еще не наступило, и очень медленное выделение тепла в конце главного периода принять уже за ровный ход конечного периода. В течение такого растянутого главного периода, когда еще выделяется теплота смачивания, можно найти в некоторых случаях 30—40 отсчетов ровного хода, но затем ход изменяется, и только очень длительное его наблюдение позволяет констатировать наступление действительно стационарного состояния.

В случае системы силикагель В — вода, например, продолжительность главного периода составляла в среднем 6 мин., средний ход в начальном периоде (при 37,4°) был $-0{,}00002$, в конечном $-0{,}00002°$ за 30 сек. Практически в обоих случаях ход равен нулю. Эта быстро наступающая близость обоих ходов гарантирует конец выделения тепла смачивания.

Только в случае системы уголь D3 — диэтилфталат мы наблюдали кинетику, резко отличающуюся от всех остальных случаев, изученных нами, именно крайне растянутое выделение тепла, особенно при низких температурах, когда вязкость диэтилфталата почти в 10 раз больше, чем у воды.

Следует указать, что при опытах с диэтилфталатом растянутость главного периода приводит к большим, чем обычно, погрешностям при оценке истинного значения подъема температуры, что видно по довольно значительным расхождениям отдельных результатов.

В изученных нами системах вряд ли следует ожидать наличия химических процессов, так что растянутость главного периода неко-

Scanned by TapScanner

торых опытов объясняется медленным вытеснением адсорбированного воздуха вязкой жидкостью.

В приводимой ниже таблице даны средние арифметические из результатов отдельных измерений, а также величины вероятных ошибок среднего арифметического, которые мы рассчитывали по формуле Бесселя, и число отдельных опытов.

Таблица I

Теплоты смачивания при разных температурах

№	Система	$t°$ C	Калории на грамм	Число измерений
1а	Силикагель В — вода ($\mu = 1{,}84 \cdot 10^{-18}$) Теплоемкость калориметра измерялась отдельно и рассчитывалась для каждого опыта	13,9 37,4 60,8	20,1 ± 0,1 20,20 ± 0,04 20,0 ± 0,1	8 8 11
1б	Та же система. Теплоемкость всей калориметрической системы, как и во всех последующих случаях, измерялась в каждом опыте	13,9 60,8	20,2 ± 0,1 20,0	6 3
2	Силикагель В — метилсалицилат ($\mu = 2{,}41 \cdot 10^{-18}$)	8,2 48,3 78,4	17,7 ± 0,1 16,2 ± 0,2 14,5 ± 0,1	7 5 5
3	Силикагель В2 — пропионовая кислота ($\mu \sim 1{,}74 \cdot 10^{-18}$)	12,8 28,2	13,8 ± 0,1 13,0 ± 0,1	10 6
4	Силикагель В2 — trans-декалин ($\mu = 0$)	13,6 60,8	6,0 ± 0,1 6,4 ± 0,1	13 11
5	Уголь D — trans-декалин ($\mu = 0$)	14,0 60,1	27,2 ± 0,1 26,9 ± 0,1	9 9
6	Уголь D10 000 — метилсалицилат ($\mu = 2{,}41 \cdot 10^{-18}$)	14,6 42,6 69,5	35,4 ± 0,1 35,3 ± 0,1 35,2 ± 0,1	7 7 7
7	Уголь D2 — вода ($\mu = 1{,}84 . 10^{-18}$)	13,5 34,5 61,2	6,63 ± 0,02 6,3 ± 0,1 6,01 ± 0,04	9 11 10
8а	Уголь D3 — диэтилфталат ($\mu = 2{,}7 \cdot 10^{-18}$) I серия опытов; обычное число отсчетов в главном периоде — неполные теплоты смачивания. Числа в скобках — средняя принятая продолжительность главного периода в минутах	31,8 64,8 97,9	18,5 ± 0,1 (27) 20,9 ± 0,1 (22) 22,0 ± 0,1 (18)	6 8 6
8б	Та же система — неполные теплоты смачивания. II серия опытов	31,3 64,0 100,4	18,6 ± 0,1 (25) 20,9 ± 0,2 (19) 22,2 ± 0,1 (14,5)	8 9 6
8в	Та же система — полные теплоты смачивания. II серия опытоз	31,3 64,0 100,4	19,9 ± 0,1 (77) 22,0 ± 0,2 (53) 23,5 ± 0,2 (42)	7 9 6
9	Сернокислый барий — нормальный бутиловый спирт ($\mu = 1{,}66 \cdot 10^{-18}$). Непористый адсорбент; подъемы температуры в калориметре около 0,1°	15,2 25,5 40,5	0,356 ± 0,004 0,355 ± 0,003 0,356 ± 0,004	11 6 13

Scanned by TapScanner

Как уже было отмечено, для системы уголь D3 — диэтилфталат кинетика процесса выделения теплоты смачивания оказалась исключительно растянутой. Для этой системы были поставлены две серии опытов. В первой серии число отсчетов температуры было обычным; по изложенным выше причинам соответствующий расчет теплового эффекта дает неполные теплоты смачивания. Эти величины собраны в табл. I, 8а, где в скобках указаны средние продолжительности главного периода, принятые при расчете.

Во второй серии опытов число отсчетов после разбивания ампулок было чрезвычайно велико, так что мы имели возможность после конца главного периода наблюдать более часа совершенно ровный ход в конечном периоде, указывающий на правильность выбранной нами границы главного периода. Помимо этого, ход таким образом наблюденного конечного периода был весьма близок к начальному ходу. Это позволило вычислить полные теплоты смачивания Кроме этого, для сопоставления с первой серией опытов были вычислены и неполные теплоты смачивания, причем продолжительности главного периода были выбраны приблизительно такими же, что и в первой серии. Результаты обоих способов расчета приведены в табл. I, 8б и 8з.

Из табл. I, 8а и 8б видно, что опыты достаточно воспроизводимы даже по своей кинетике, так как обе серии дали весьма близкие величины неполных теплот смачивания. Сравнивая результаты в этих таблицах с величинами полных теплот смачивания в табл I, 8в, мы видим, что полные теплоты смачивания значительно больше неполных, вычисленных при произвольном выборе конца главного периода. Отчетливо видно также сокращение главного периода с ростом температуры. Это объясняется, вероятно, значительным уменьшением вязкости диэтилфталата с ростом температуры. (Вязкость диэтилфталата: при 20° 0,123 и при 55° 0,0418, отсюда при 31° $\eta \approx 0{,}08$).

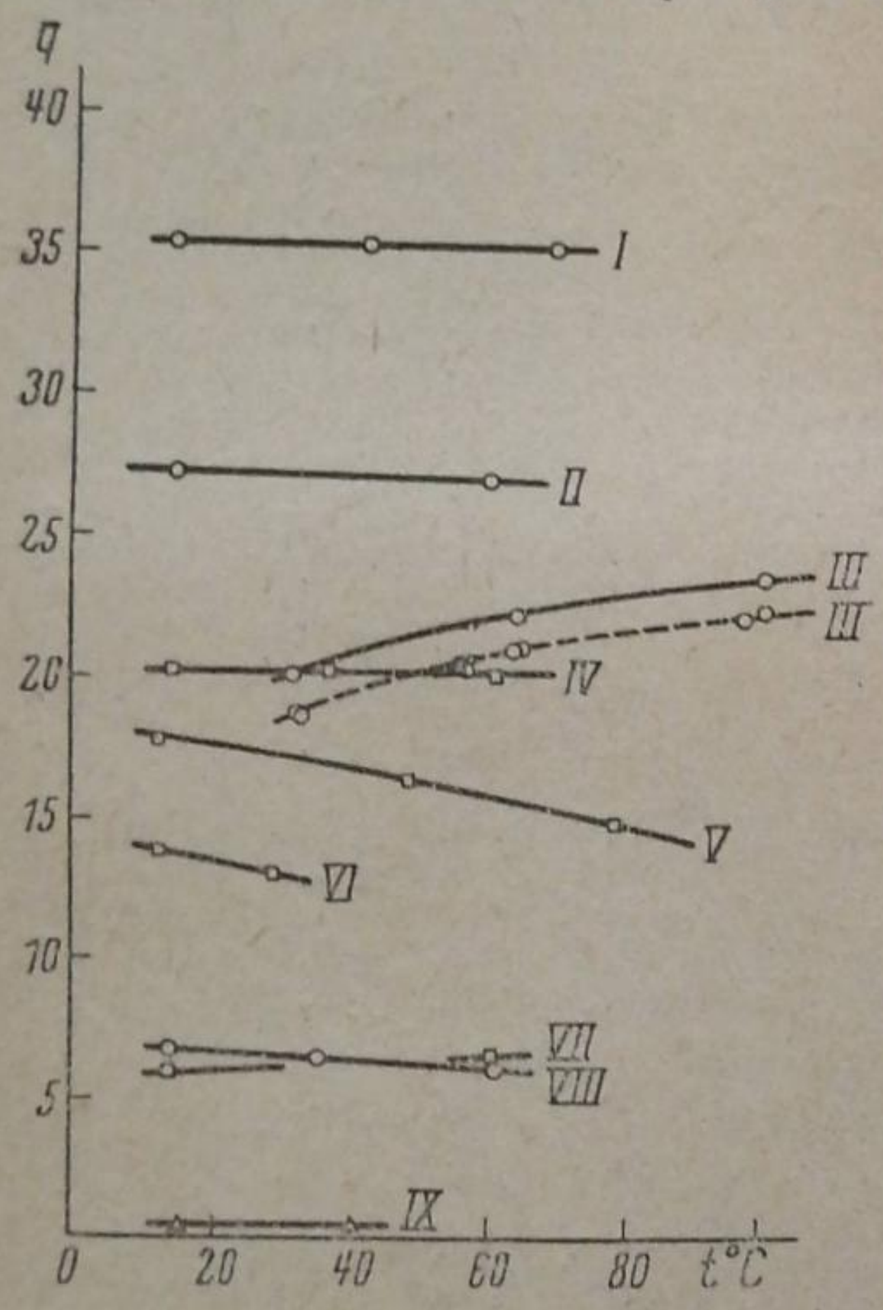


Рис. 3. *I* — уголь D 10 000 — метилсалицилат; *II* — уголь D — trans-декалин; *III* — уголь D3 — диэтилфталат, полные теплоты смачивания; *III'* — уголь D3 — диэтилфталат, неполные теплоты смачивания; *IV* — силикагель B — вода; *V* — силикагель B — метилсалицилат; *VI* — силикагель B2 — пропионовая кислота; *VII* — силикагель B2 — trans-декалин; *VIII* — уголь D2 — вода; *IX* — $BaSO_4$ — n·бутанол

Обсуждение результатов

Приведенные в табл. I данные представлены графически на рис. 3. На этом рисунке нанесены все точки, полученные нами для девяти систем [1]).

Полученные результаты можно разбить на три группы: 1) системы с крайне малым температурным коэфициентом теплоты смачивания, не выходящим за пределы ошибок опытов (силикагель B — вода, уголь D — trans-декалин, уголь D 10 000 — метилсалицилат и $BaSO_4$ — *n*-бутанол); 2) системы, с уменьшением теплоты смачивания с ростом температуры (силикагель B′ — метилсалицилат, силикагель B2 — пропионовая кислота, уголь D2 — вода); 3) системы с положительным температурным коэфициентом теплоты смачивания (силикагель B2 — trans-декалин и уголь D3 — диэтилфталат). В последнем

[1]) Для системы уголь D3 — диэтилфталат сплошная кривая отвечает полным теплотам смачивания, пунктирная — неполным, вычисленным, как указано выше. Попутно следует отметить, что с ростом температуры, несмотря на уменьшение вязкости и сокращение кинетики, обе кривые не проявляют тенденции к сближению. Это еще раз подтверждает, повидимому, то, что сплошная кривая представляет действительно полные теплоты смачивания и для этой системы.

Scanned by TapScanner

случае рост теплоты смачивания с температурой был особенно велик; надо иметь в виду, впрочем, что эта система заметно выделялась по продолжительности главного периода.

Мы не нашли в литературе данных по измерениям теплот смачивания при разных температурах, поэтому не можем сопоставить наши результаты с другими [1]). Что касается теплот адсорбции, то имеется довольно большой материал по измерению их при разных температурах.

Так, теплоты адсорбции паров при разных температурах изучались Пирсом и Ридом [25], затем Фельсингом и Ашби [26]. Эти авторы работали несколько видоизмененным методом Пирса и Мак-Кинлей [27] с электрическим калориметром с изотермической оболочкой. В большинстве случаев теплоты адсорбции весьма близки при разных температурах; по этому поводу сами авторы замечают: «температурный коэфициент теплоты адсорбции очень мал, если он вообще есть». К сожалению, изученный температурный интервал невелик. Все же в ряде случаев температурный коэфициент может иметь довольно значительную величину. Например, системы уголь — CH_2Cl_2 и уголь — C_2H_5Cl.

Ряд работ Магнуса и его сотрудников посвящен изучению теплот адсорбции на угле и силикагеле при разных температурах. Первые работы Магнуса и Брайнера [28], Кэльберера и Шустера [29] показали уменьшение теплоты адсорбции CO_2 на угле и силикагеле с ростом температуры. Более точная работа с электрическим вакуум-калориметром Магнуса и Гибенхайна [30] показала еще большее падение теплоты адсорбции CO_2 как на угле, так и на силикагеле.

Данные Неймана и Гоебель [31] в области температур, где имеет место, повидимому, только физическая адсорбция, не позволяют сделать особенно точных выводов, но все же скорее указывают на незначительность температурного коэфициента теплоты адсорбции (SO_2 на платине, окиси хрома, окиси железа).

Наконец, данные Грэгга [32] для дифференциальной молярной теплоты адсорбции SO_2 на угле дают положительный температурный коэфициент, а для NO_2 на угле — отрицательный.

Грэгг работал при 0° с ледяным калориметром, при 40, 35° с фенольным (по типу ледяного). Последний давал значительную ошибку (около 5%), так что величины температурных коэфициентов, подсчитанные по данным Грэгга, являются весьма неточными.

В табл. II мы приводим величины температурных коэфициентов, вычисленных по формуле $\frac{1}{q} \cdot \frac{\Delta q}{\Delta T}$ для наших измерений и измерений цитированных авторов.

При рассмотрении величин температурных коэфициентов следует указать, что все величины меньшие по абсолютному значению $1 \cdot 10^{-3}$ лежат в пределах ошибок опыта, т. е. температурные коэфициенты могут равняться и нулю. Величины по абсолютному значению большие чем $1 \cdot 10^{-3}$, по крайней мере по нашим данным для теплот смачивания и по данным Магнуса и Гибенхайна для теплот адсорбции CO_2 на угле и силикагеле, выходят за пределы ошибок опыта, т. е. тепловой эффект изменяется с ростом температуры. В двух случаях у Пирса и Рида получились значительные температурные коэфициенты: положительный $2 \cdot 10^{-3}$ и отрицательный $-2{,}3 \cdot 10^{-3}$. Мы не имеем, однако, возможности утверждать безусловно, что эти величины выходят за пределы ошибок опыта у этих авторов. Как указывалось, чрезвычайно интересные результаты Грэгга неточны при 40,35°.

Как видно из табл. II, поведение теплот смачивания при разных температурах очень сходно с поведением молярных теплот адсорбции: в большинстве случаев

---

[1]) Когда настоящая работа была уже написана, мы познакомились с новой работой Бангама и Разука [37], где приводятся результаты измерений теплот смачивания угля метиловым спиртом при трех температурах: 20°, 16,6 калорий на грамм; 30° 16,0 и 40°; 15,7. Величина, приводимая для 30°, является средним из трех измерений 16,3; 15,7 и 15,9 калорий на грамм.

Отсюда можно вычислить следующую величину для температурного коэфициента теплоты смачивания: $2{,}8 \cdot 10^{-3}$. Это вычисление, однако, дает только порядок величины температурного коэфициента, так как авторы приводят малое число измерений и пользовались неадиабатным калориметром.

Бангам и Разук из измерений линейного расширения угля при погружении в жидкость и некоторых допущений о связи этого расширения со свободной энергией смачивания нашли, что сродство смачивания почти линейно убывает с температурой. Последнее совпадает с приводимыми ниже выводами нашей работы.

При 30° сродство смачивания по данным Бангама и Разука составляло 54% от теплоты смачивания.

Scanned by TapScanner

Таблица II

Температурные коэфициенты интегральных теплот смачивания и дифференциальных молярных теплот адсорбции

Система	Температура опытов	$\frac{1}{q} \cdot \frac{\Delta q}{\Delta t} \cdot 10^3$	Авторы
I. Смачивание жидкостями			
Уголь — метиловый спирт	20; 30; 40	— 2,8	Бангам и Разук (1938)
Силикагель — вода	13,9; 37,4; 60,8	— 0,2	Наши измерения
Силикагель — метилсалицилат . . .	8,2; 48,3; 78,4	— 2,8	» »
Силикагель — пропионовая кислота	12,8; 28,2	— 3,9	» »
Силикагель — trans-декалин	13,6; 60,8	+ 1,4	» »
Уголь — trans-декалин	14,0; 60,1	— 0,2	» »
Уголь — метилсалицилат	14,6; 42,6; 69,5	— 0,1	» »
Уголь — вода	13,5; 34,5; 61,2	— 2,1	» »
Уголь — диэтилфталат	31,3; 64,0; 100,4	+ 2,6	» »
$BaSO_4$ — *n*-бутанол	15,2; 25,5; 40,5	0,0	» »
II. Адсорбция паров			
Уголь — CH_3Cl	25; 50	0,0	Пирс и Рид (1931 и 1935)
Уголь — CH_2Cl_2	25; 50	— 2,3	То же
Уголь — $CHCl_3$	25; 50	0,0	»
Уголь — CCl_4	0; 25; 50	+ 0,1	»
Уголь — C_2H_5Cl	25; 50	+ 2,0	»
Уголь — *n*-C_3H_7Cl	25; 50	— 1,1	»
Уголь — *iso*-C_3H_7Cl	25; 50	+ 1,2	»
Уголь — *n*-C_4H_9Cl	25; 50	+ 0,8	»
Уголь — вторичн. C_4H_9Cl	25; 50	— 0,3	»
Уголь — третичн. C_4H_9Cl	25; 50	— 0,3	»
Силикагель — NH_3	25; 40	+ 0,3	Фельсинг и Ашби (1934)
Силикагель — CH_3NH_2	25; 40	+ 0,3	То же
Силикагель — $(CH_3)_3N$	25; 40	+ 0,3	»
Силикагель $(CH_3)_2NH$	25; 40	— 0,3	»
Уголь — CO_2	17; 27; 37	— 0,8	Магнус и Браннер (1926)
Силикагель — CO_2	0; 75	— 1,4	Кэльберер и Шустер (1929)
Уголь — CO_2	0; 25	— 2,4	Магнус и Гибенхайн (1929)
Силикагель — CO_2	0; 25	— 1,8	То же
Уголь — SO_2	0; 40,3	+ 2,3	Грэгг (1927)
Уголь — N_2O	0; 40,3	— 1,7	» »

температурный коэфициент не выходит за пределы ошибок опытов, но в ряде случаев имеет место падение теплового эффекта с температурой, а в других — рост его с ростом температуры. Оба сорбционных явления в этом отношении весьма сходны.

Аналогичное поведение «теплоты смачивания» наблюдается также и для поверхности жидкость — жидкость. Температурные коэфициенты поверхностного натяжения воды и межфазного поверхностного натяжения вода — органическая жидкость были измерены Гаркинсом и Ченгом [33] в довольно широком интервале температур. Авторы вычислили из этих данных полные энергии адхезии; оказалось, что они практически не зависят от температуры, хотя и наблюдались отклонения (гептин — вода, гептальдегид — вода). Гаркинс и Дальстрэм [6] вычислили отсюда «теплоту смачивания» органической жидкостью поверхности вода — воздух. Эта величина отличается от энергии адхезии на величину полной поверхностной энергии органической жидкости, а так как последняя практически не зависит от температуры, то такая «теплота смачивания» ведет себя по отношению к температуре так же, как энергия адхезии, т. е. практически не зависит от температуры, за исключением ряда отступлений. Такое положение мы имеем в тех случаях, когда поверхностное натяжение «смачиваемой жидкости» и межфазное поверхностное натяжение выражаются линейными или близкими к линейным функциями температуры.

Scanned by TapScanner

Рассмотрение кривых рис. 3 и табл. I позволяет принять, что величина $\frac{dq}{dT}$, если и не равна нулю, то в первом приближении может быть принята постоянной. Обозначим ее через α; тогда интегрирование уравнения (8) в некоторых пределах от T_0 до T даст:

$$\frac{da}{dT} - \left(\frac{da}{dT}\right)_{T_0} = -\alpha \ln \frac{T}{T_0}, \qquad (9)$$

т. е. величина α определяет отклонение функции $a(T)$ от линейной зависимости. Величина $\frac{da}{dT}$ отрицательна, т. е. $a(T)$ есть всегда убывающая[18] функция T.

Интегрируя еще раз, получим:

$$a - a_{T_0} = -\alpha T \ln \frac{T}{T_0} + \alpha (T - T_0) + \left(\frac{da}{dT}\right)_{T_0} \cdot (T - T_0), \qquad (10)$$

где члены, содержащие α, дают отклонение величины a при температуре T от значения, которое она имела бы при строго линейном ходе.

Отсюда мы можем сделать два вывода. В тех случаях, когда $\alpha \cong 0$, зависимость a от T весьма близка к линейной. Относительно величины температурного коэфициента a наши уравнения не позволяют сделать никакого заключения. С другой стороны, мы можем принять некоторое значение этого коэфициента и сравнить с ним значение членов, содержащих α. В этом отношении мы можем сделать некоторые допущения. Именно, для поверхности раздела жидкость — жидкость мы можем вычислить величины как теплоты смачивания (см. выше), так и работы смачивания. Это сделано, как мы видели, Гаркинсом и Дальстрэмом по данным Гаркинса и Ченга. Для восьми поверхностей раздела вода — органическая жидкость были вычислены величины, которые дают отношение $\frac{a}{q}$, колеблющееся от 0,37 до 0,67 (среднее 0,56[1]).

С другой стороны, кривые $A_x(x)$ и $Q_x(x)$, приведенные в работе Гольдмана и Поляни, позволяют, выполнив весьма грубо вычисление интегралов $a = \int_0^{x_b} A_x dx$ и $q = \int_0^{x_b} Q_x dx$, оценить это же отношение для четырех жидкостей на угле в пределах от 0,55 до 0,65. Как указывалось в введении, расчет $\frac{da}{dT}$ по формуле $\int_0^{x_b} \left(\frac{\partial A_x}{\partial T}\right) dx$ весьма неточен, поэтому для вычисления значения $\frac{da}{dT}$ при определенной температуре лучше взять уравнение (7). Для его применения надо знать для данной температуры T величину q, измеренную в калориметре, и вычислить $\int_0^{x_b} A_x dx$ из изотерм ад-

[1]) Бартелем и его сотрудниками Остергофом[34], Витнейем[35] и Дженнингсом[36] было проведено много измерений на разных системах, так называемых «адхезионных натяжений», представляющих работу смачивания. Но, благодаря особенностям их «метода вытеснения», полученные величины адхезионных натяжений представляют скорее работу смачивания на границе твердое, покрытое слоем фильной жидкости, — другая жидкость, а не на границе сухое твердое — жидкость. На это указали, например, Гаркинс и Дальстрэм в цитированной уже нами работе[6], а также сами Бартель и Дженнингс[36]. Помимо этого, метод расчета, примененный Бартелем и Альми[9] и Бартелем и Остергофом[34], не свободен от некоторых не вполне обоснованных допущений.

Scanned by TapScanner

сорбции пара. К сожалению, таких работ, где бы измерялось и то и другое, очень мало. Для системы силикагель—вода мы имеем все же две работы, дающие нужные нам величины, именно цитированные выше работы Рэй и Гангули[12] и Ивинга и Бауера[8]. В первой работе приведены изотермы адсорбции водяного пара силикагелем и хорошо их выражающие уравнения Фрейндлиха, так что вполне возможно построить $A_x(x)$ и графически вычислить значение $\int_0^{x_b} A_x dx$. С другой стороны, авторы приводят значения ряда интегральных теплот смачивания по мере роста x: $q = \int_0^{x_b} Q_x dx$; $q_1 = \int_{x_1}^{x_b} Q_x dx$... Несколько странным является тот факт, что эти q_{xi} представляют линейную убывающую функцию x, т. е. дифференциальная молярная теплота смачивания не зависит от x. Но нам достаточно воспользоваться значением q для исходного геля, которое является достаточно точным. Подсчет дает отношение $\frac{a}{q} = 0{,}60$. В работе Ивинга и Бауера приведена также зависимость q от x, дающая при пересчете быстрое падение дифференциальной молярной теплоты смачивания с ростом x, как этого и следует ожидать. С другой стороны, из кривых зависимости сорбированного количества воды от процентного состава смесей H_2SO_4 с водою, над которыми выдерживался силикагель, можно вычислить величины $A_x = RT \ln \frac{P_s}{P_x}$, построить кривую $A_x(x)$ и графически вычислить $a = \int_0^{x_b} A_x dx$. И по этим данным отношение $\frac{a}{q}$ составляет тоже 0,60. Таким образом, мы получаем в этих случаях сходные величины $\frac{a}{q}$ [1)]. Это позволяет примерно оценить величину $\frac{da}{dT}$ и по уравнению (9) подсчитать, каково будет отклонение от линейной зависимости a от T, если мы зададимся наибольшим наблюденным нами значением $\alpha \cong 0{,}05$. Пусть, например, $\frac{a}{q} = 0{,}5$ и $q = 20$ *кал/г* при температуре 25°; тогда $a = 10$ *кал/г*, и $T\frac{da}{dT} = -10$ *кал/г*, следовательно, $\frac{da}{dT} = -\frac{10}{298} = -0{,}0335$ калорий на градус при 25° С. Разность $\frac{da}{dT} - \left(\frac{da}{dT}\right)_{298°}$ составит по (9) при интервале в 50°, т. е. при 75° С, $+0{,}0078$, т. е. 23% от величины $\frac{da}{dT}$ при 25° С. Если же мы теперь воспользуемся ур-нием (10), то для $a - a_{298°} - \left(\frac{da}{dT}\right)_{298°} \cdot 50$ в том же интервале, т. е. при 75° С получим $+0{,}21$ *кал/г*, т. е. 2,5% от величины a при 75° С, которая получилась бы в случае строго ли-

---

[1)] В связи с этим следует отметить уже упоминавшуюся работу Б. В. Ильина, А. А. Леонтьевой и С. В. Брагина, где теплота смачивания, измеренная непосредственно, сопоставлялась с электростатически подсчитанным изменением потенциальной энергии при адсорбции диполей воды на ионах решетки $BaSO_4$. Оказалось, что a здесь довольно близко к q. Если учесть все допущения, сделанные в этой работе, а также несовершенство сушки адсорбента, результаты ее все же говорят за то, что $\frac{a}{q}$ представляет значительную величину, а следовательно $\frac{da}{dT}$ мал.

Scanned by TapScanner

нейной зависимости. Отсюда мы видим, что, несмотря на довольно значительное изменение тангенса угла наклона к кривой $a(T)$ в этом интервале (на 23%), величина самой функции отклоняется от значения, какое получилось бы в случае строго линейной зависимости всего лишь на 2,5%. Если условно положить $\frac{a}{q} = 0{,}3$, при $q = 20$ *кал/г*, то $\left(\frac{da}{dT}\right)_{298°} = -0{,}0470$, и в том же интервале первая величина (изменение тангенса) составит 17%, а вторая (изменение величины a по сравнению со значением для строго линейной зависимости) — 6%.

Так как, повидимому, в большинстве случаев $\frac{a}{q} > 0{,}5$, а по нашим данным для ряда систем $\alpha \ll 0{,}05$, то отклонение $a(T)$ от линейной зависимости, и в особенности относительное изменение величины a при этом будет много меньше.

Итак, для большинства изученных нами систем, для которых величина температурного коэфициента теплоты смачивания не выходит за пределы ошибок опыта, сродство смачивания в соответствующем температурном интервале практически линейно убывает с температурой. В тех же случаях, когда температурный коэфициент теплоты смачивания выходит за пределы ошибок опыта, убывающая функция $a(T)$ изображается вогнутой или выпуклой к оси T кривой (в зависимости от знака $\frac{dq}{dT}$), повидимому, не сильно отклоняющейся от прямой, которая выражала бы линейную зависимость в том же температурном интервале. Эти выводы, конечно, еще нуждаются в дальнейшей проверке и уточнении.

Так как величина $\frac{dq}{dT}$ по закону Кирхгоффа представляет разницу суммарной теплоемкости до и после процесса, можно сделать заключение, что, повидимому, теплоемкости мало меняются в процессе смачивания.

Выводы

1. Описан новый адиабатический калориметр для измерения теплот смачивания при разных температурах.
2. Измерены при разных температурах теплоты смачивания в девяти системах: силикагель — вода, силикагель — метилсалицилат, силикагель — пропионовая кислота, силикагель — trans-декалин, уголь — вода, уголь — trans-декалин, уголь — метилсалицилат, уголь — диэтилфталат и $BaSO_4$ — нормальный бутиловый спирт.
3. В случае весьма вязкой жидкости со значительным молекулярным объемом выделение тепла при смачивании пористого адсорбента очень растянуто (уголь — диэтилфталат). Только длительным наблюдением хода калориметра возможно в таких случаях измерить полные теплоты смачивания.
4. В большинстве случаев теплота смачивания изменяется с температурой весьма мало. В этих случаях изменения теплот смачивания остаются в пределах ошибок опыта. Но для ряда систем наблюдены изменения теплоты смачивания с температурой, выходящие за пределы ошибок опыта; чаще это уменьшение эффекта с ростом температуры, хотя найдены и противоположные случаи.
5. Температурные коэфициенты теплот смачивания показывают большое сходство поведения этих тепловых эффектов при изменении температуры с теплотами адсорбции и теплотами «смачивания» воды органическими жидкостями.
6. Для ряда систем вычислены отношения между сродством и теплотой смачивания. В большинстве случаев сродство смачивания линейно убывает с температурой в изученном интервале. Найден-

Scanned by TapScanner

ные отклонения для ряда систем от линейной зависимости не вызывают значительных отклонений в величинах сродства от соответствующих величин, которые получились бы для линейной зависимости.

Настоящая работа выполнена при ближайшем участии Н. К. Архангельской, В. П. Беринг, Н. М. Груздевой и К. Г. Красильникова, за что авторы выражают им свою сердечную признательность.

Авторы приносят глубокую благодарность профессору М. М. Попову и его сотрудникам по термической лаборатории им. Лугинина в МГУ и профессору М. М. Дубинину за ценные советы, которыми авторы имели возможность неоднократно воспользоваться; академику Н. Д. Зелинскому и профессору Д. Н. Курсанову за любезное предоставление некоторых жидкостей.

Москва
Московский текстильный институт
Лаборатория физической и коллоидной химии

Поступило в редакцию
1 октября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Brown a. Mathews; Alexander. Colloid chemistry, chapter 25.
2. Кройт, Internat. Crit. Tables., **5**, 139, 1929; Кройт и Иоганна Моддерман, Chem. Rev., **7** 259, 1930.
3. Мак Бэн, Сорбция газов и паров твердыми телами, ОНТИ, Госхимтехиздат, 1934, 292, 293.
4. Райдил, Химия поверхностных явлений, ОНТИ — Химтеорет., Ленинград, 1936, 207, 237—239.
5. W. D. Harkins, Physical Rev., **39**, 190, 1932.
6. W. D. Harkins a. Dahlstrom, Ind. Eng. Chem., **22**, 897, 1930.
7. Ewing, Ind. Eng. Chem., **23**, 427, 1931.
8. Ewing a. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1548, 1937.
9. Bartell a. Almy, J. Phys. Chem., **36**, 475, 1932; ibid. **36**, 985, 1932.
10. Culbertson a. Winter, J. Am. Chem. Soc., 59, 308, 1937.
11. F. Krczil, Koll., Z. **58**, 183, 1932.
12. Ray a. Ganguly, Trans. Farad. Soc., **30**, 997, 1934.
13. Липетц и Римская, Журнал физич. химии, **1**, 703, 1930.
14. Гельд и Каинский, Koll. Z., **75**, 287, 1936.
15. Б. В. Ильин и А. В. Киселев, Koll. Z.. **66**, 28, 1934; Журнал общей химии, **4**, 498, 1934.
16. А. В. Киселев, Коллоидный журнал, **2**, 17, 1936.
17. Б. В. Ильин, А. А. Леонтьева и С. В. Брагин, Журн. экспер. и теоретич. физики, **6**, 1155, 1936.
18. Goldmann u. Polanyi., Z. physik. Chem., **132**, 321, 1928.
19. Ernst Kohen u. A. Moesveld, Z. physik. Chem., **95**, 305, 1920.
20. E. Lange u. Schwarz, Z. physik. Chem., A **133**, 129, 1928.
21. М. М. Попов, К. Г. Хомяков, Н. Н. Феодосьев и П. К. Широких, Z. physik. Chem., A **167**, 30, 1933.
22. Ebler a. Fellner, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., **44**, 1915, 1911.
23. Bartell and Yung Fu, J. Phys. Chem., **33**, 676, 1929.
24. М. М. Дубинин, ЖРФХО, **60**, 859, 1928.
25. Pearce a. Reed, J. Phys. Chem., **35**, 913, 1931; ibid. **39**, 293, 1935.
26. Felsing a. Ashby, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2226, 1934.
27. Pearce a. Mc Kinley, J. Phys. Chem., **32**, 360, 1928.
28. Magnus u. Branner, Z. anorg. allg. Chem., **151**, 140, 1926.
29. Kälberer u. Schuster, Z. physik. Chem., A **141**, 270, 1929.
30. Magnus u. Giebenhain, Z. physik. Chem., A **143**, 265, 1929.
31. B. Neumann a. Goebel. Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem., **39**, 352 1933, u. **39**, 672, 1933.
32. S. Gregg, J. Chem. Soc. (London), 1494, 1927.
33. W. Harkins a. Cheng, J. Am. Chem. Soc., **43**, 35, 1921.
34. F. Bartell a. Osterhof, Z. physik. Chem., **130**, 715, 1927; Ind. Eng. Chem., **19** 1277, 1927; J. Phys. Chem., **32**, 1553, 1928; ibid., **37**, 543, 1933.
35. F. Bartell a. Whitney, J. Phys. Chem., **36**, 3114, 1932.
36. F. Bartell a. Jennings, J. Phys. Chem., **38**, 495, 1934.
37. Bangham a. Razouk, Proc. Roy. Soc., A **166**, 572, 1938.

Scanned by TapScanner

ВЫНУЖДЕННЫЙ СИНЕРЕЗИС В СТУДНЯХ ЖЕЛАТИНЫ. I

С. Б. Авербух

Условимся понимать под вынужденным синерезисом, в отличие от обычного, процесс, который обусловливается не введением в золь раствор тех или иных компонентов, а возникает (при данной температуре) под влиянием факторов, действующих на студень.

Настоящая работа посвящена изучению вынужденного синерезиса студней желатины, у которых, как известно, естественный синерезис протекает с большим трудом, и то лишь в студнях, приготовленных из изоэлектрической желатины (Оствальд).

Исследовалась кинетика вынужденного синерезиса студней желатины различной концентрации под влиянием серного эфира или метилэтилкетона, в зависимости от температуры.

Опыты производились в синерометрах, представляющих собой эрленмейеровские колбы одинаковых размеров с хорошо пришлифованными мерными пробирками.

Такая конструкция синерометра позволяла работать с легко летучими веществами, какими являются серный эфир и метилэтилкетон, и легко измерять с точностью до 0,1 $см^3$ объем выделяющейся водной фазы.

При приготовлении студня мы всегда придерживались определенного режима. Навеска желатины насыпалась в синерометр, туда наливались 50 $см^3$ дестиллированной воды, а затем через 10 час. набухшая желатина расплавлялась при 40°. Через 10 час. застудневший при комнатной температуре (16—18°) раствор помещался в термостат, где выдерживался 2 часа при температуре опыта, после чего студень переслаивался 20 $см^3$ серного эфира или метилэтилкетона. Для того чтобы избежать растворения воды в эфире или метилэтилкетоне, последние предварительно насыщались водой. Стенки синерометра не смазывались парафином, поэтому студни, начиная с содержания желатины от 2% и выше, довольно прочно приставали к синерометру. Таким образом, выделение воды происходило лишь через верхнюю поверхность студня, которая во всех случаях была более или менее одинакова. Перевертывая синерометр вниз пробиркой, можно измерить объем выделяющегося водного слоя за определенный период времени. Для того чтобы избежать в процессе измерения грубых ошибок за счет прилипания воды к стенкам синерометра и поверхности студня, стенки синерометра и поверхность студня ополаскивались эфирным слоем до постоянного значения объема выделяющейся водной фазы.

Каждый опыт дублировался. Продолжительность опытов подчас достигала более 300 час., в течение которых колебание температуры в термостате не превышало $\pm 0{,}1°$.

Экспериментальные результаты приводят к заключению, что в студнях с содержанием желатины от 2 до 14 *г* в 100 $см^3$ воды при $t = 12°$; от 2,5 до 10 *г* при $t = 15°$ С и от 3 до 14 *г* при $t = 18°$, которые сами по себе не синерезируют, возникает вынужденный синерезис под влиянием серного эфира.

Скорость вынужденного синерезиса максимальна в начале опыта, затем она постепенно уменьшается до нуля, это соответствует моменту, когда при данных условиях выделилось предельное количество воды, после чего вода начинает поглощаться студнем.

На рис. 1 даны изотермы вынужденного синерезиса для студня, содержащего 4 *г* желатины на 100 $см^3$ воды. Аналогичные кривые получаются для студней других концентраций.

Положение максимумов на кривых для студней различных концентраций при одинаковой температуре соответствует одному и тому же времени (рис. 2).

Scanned by TapScanner

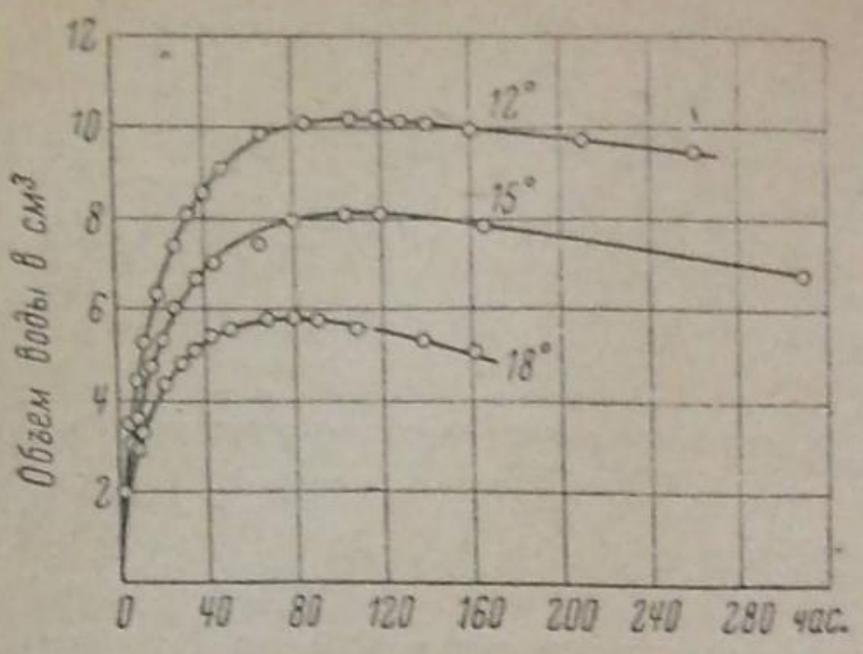


Рис. 1

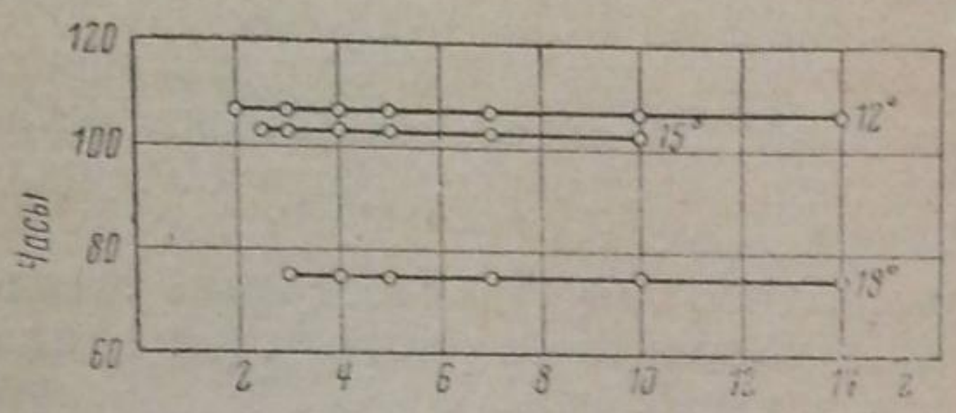


Рис. 2

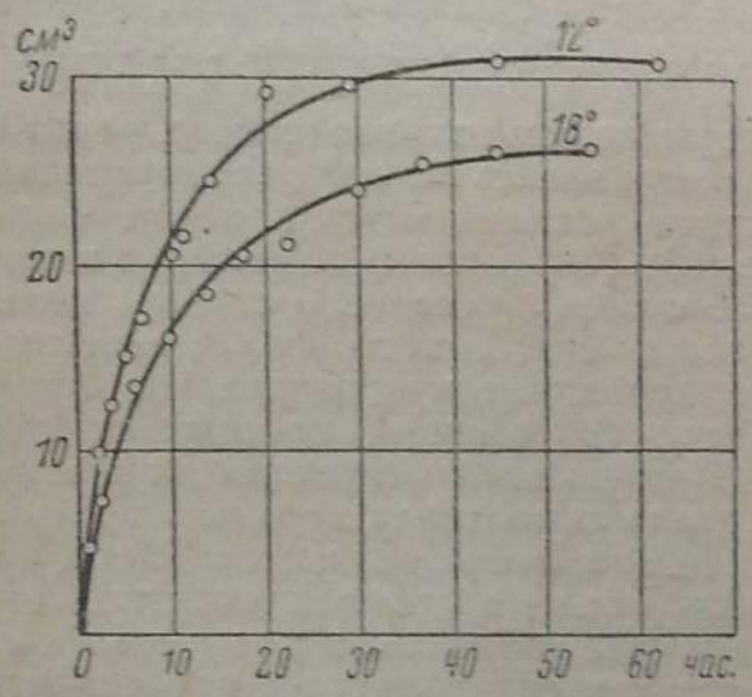


Рис. 3

Сравнивая кривые синерезиса студней одинаковой концентрации (рис. 1), мы видим, что с увеличением температуры максимум снижается и смещается влево в сторону меньшего времени. Следовательно, момент, отвечающий предельному объему выделенной воды, наступает скорее при более высокой температуре, а именно:

при 21° через 117 час.
» 15° » 103 »
» 18° » 75 »

Максимальный объем воды, выделяющийся при постоянной температуре в результате вынужденного синерезиса, в некотором интервале концентраций почти не зависит от последней. Так, например, при 12 и 15° С этот интервал соответствует студням с содержанием от 3 до 7 *г* желатины в 100 *см*³ воды, а при 18° С от 3 до 10 *г* в 100 *см*³ воды. В студнях более концентрированных наблюдается уменьшение (V_{max}) объема водяного слоя.

Несколько менее уверенно можно сделать аналогичный вывод для студней с содержанием менее 3 *г* желатины на 100 *см*³ воды. К сожалению, невозможно предложенным методом изучать синерезис в студнях небольших концентраций из-за их непрочности.

Одновременно были поставлены опыты по синерезису желатины под влиянием метилэтилкетона. Как известно, желатина в метилэтилкетоне не набухает и не растворяется. Приготовленный, как было выше указано, студень пересланвался 20 *см*³ метилэтилкетона, насыщенного водой.

Полученные результаты представлены на рис. 3. Отсюда можно заключить, что и метилэтилкетон также вызывает синерезис, однако, скорость его при одинаковых условиях в несколько раз больше скорости синерезиса, под влиянием серного эфира. Понижение температуры способствует большему выделению воды из студня.

Через 28—30 час. как при 12, так и 18° С совершенно исчезает слой метилэтилкетона. Это, очевидно, происходит, главным образом, благодаря сравнительно большей растворимости метилэтилкетона в воде. По той же причине, вероятно, и невозможно обнаружить обратное проникновение водного слоя в студень.

Обсуждение результатов

Водный слой над студнями желатины под влиянием эфира, насыщенного водой, очевидно, может появиться за счет трех процессов:

Scanned by TapScanner

а) вследствие обычного растворения эфира в воде студня; б) по той же причине часть воды должна также выделяться из насыщенного водой слоя эфира и в) благодаря дегидратации студня.

Что касается первых двух явлений, то они всегда будут иметь место. Одним из существенных моментов настоящей работы является доказательство того, что вынужденный синерезис студней желатины сопровождается дегидратацией. Такой факт интересен еще тем, что дегидратирующее вещество — серный эфир — обладает малой растворимостью в воде и в то же время, даже в таких малых количествах, вызывает заметную дегидратацию.

Обратное поглощение студнем водной фазы говорит о невозможности ограничить объяснение вынужденного синерезиса растворением эфира в воде, находящейся в студне. Однако для большей уверенности проведены были измерения по определению предельного увеличения объема воды в результате растворения серного эфира при 12, 15 и 18° С. С этой целью 50 *см*³ переслаивались 20 *см*³ эфира, насыщенного водой. В табл. 1 приведены полученные результаты.

Таблица 1

Температура в °С	12	15	18
Предельное увеличение объема 50 *см*³ дестиллированной воды . .	6,00	5,30	4,7

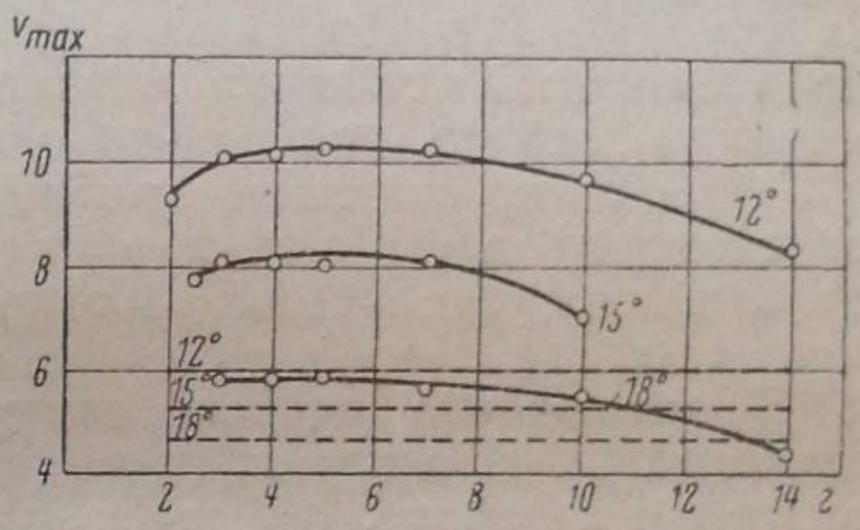


Рис. 4

Если представить на графиках три изотермы синерезиса, откладывая зависимость V_{max} от концентрации желатины в студне, и на тех же графиках провести прямые, соответствующие V_{max} для воды при тех же условиях, то можно видеть, что почти всегда, за исключением студней с концентрацией желатины 14 *г* в 100 *см*³ воды при $t = 18°$ С, $V_{max} > V_{max}^{H_2O}$ (рис. 4). Это обстоятельство является неоспоримым доказательством того, что вынужденный синерезис студней желатины сопровождается дегидратацией. Если к тому же принять во внимание «нерастворяющий объем», который в концентрированных студнях составляет значительную часть всей дисперсионной среды, то, очевидно, выводы о дегидратации становятся еще более убедительными. Что же касается синерезиса при 18° С студней с концентрацией желатины 14 *г* в 100 *см*³ воды, у которых V_{max} оказался меньше $V_{max}^{H_2O}$, то этот факт не опровергает нашего вывода по указанным причинам. Как и следовало ожидать, разность между величинами V_{max} и $V_{max}^{H_2O}$ для студней одинаковой концентрации будет тем больше, чем ниже температура, так как с понижением температуры в студне относительно увеличивается часть дисперсионной среды, более прочно связанной с коллоидным веществом, за счет которой затем и возрастает V_{max} в результате синерезиса. К сожалению, благодаря малой скорости поглощения студнем водной фазы, опыты прекращались в тот момент, когда уже можно было с уверенностью констатировать обратный процесс, т. е. до установления равновесия.

Существование максимума говорит за то, что, наряду с дегидратацией, идет противоположный процесс, способствующий обратному поглощению воды. Скорость этого процесса в начальном периоде

Scanned by TapScanner

синерезиса меньше скорости дегидратации, затем наступает момент, соответствующий максимуму, когда эти скорости выравниваются. Наконец, скорость дегидратации становится меньше, и тогда вода будет обратно проникать в студень.

Если сохранить за понятием гидратации тот широкий смысл, который принят в коллоидной химии, называя этим термином всякое поглощение и захватывание воды мицеллами, независимо от причин, лежащих в основе явления, то приходим как бы к парадоксальному выводу, что одновременно с дегидратацией при вынужденном синерезисе имеет место и гидратация студня.

Обращает на себя внимание тот факт, что в синеретической жидкости концентрация желатины значительно меньше, чем в обычной водной вытяжке.

Известно, что вода желатиной удерживается внутри мицеллярно и на ее поверхности. Возможно, что под влиянием серного эфира часть растворенной фракции желатины фиксируется на мицеллах, за счет чего они продолжают набухать. Таким образом, можно предположить, что эфир вначале сильно влияет на дегидратацию мицеллы, однако, это только одно из возможных объяснений.

Несомненно, кинетика вынужденного синерезиса должна зависеть от скорости диффузии и растворимости эфира в воде, а также и от кинетики адсорбции растворимой фракции желатины в воде на мицеллах.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность проф. Н. П. Пескову за проявленный им интерес и исключительное внимание к работе.

Москва
Химико-технологический институт
им. Менделеева

Поступило в редакцию
13 сентября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Прейс, Коллоидный журнал, 1938.
2. Holms, J. Am. Chem, Soc., **41**, 1329, 1929; Ferguson, Trans. Farad. Soc., 1928 and 1929; Bonne, Trans. Farad. Soc., **28**, 1, 1932; **28**, 12, 1932.
3. Липатов, Koll. Z., **39**. 230, 1926, 41, 200, 1927; **34**, 396, 1927; **44**, 1, 1928; **48**, 62, 1929; **49**, 321, 1929: Biochem, Z., **191**, 91, 1928; Jacoby, Koll. Z., **171**, 1929; Kuhn, Koll. Z., **46**, 299, 1928.
4. Липатов, Koll. Z., **47**, 1929; **68**, 55, 1934; Журнал общей химии, **65**, 694, 1933, Mukoyama, Koll. Z., **42**, 79, 1927; Katsumoto Asyki und Hiroshi Sobue, Gellulose Ind., **8**, 15, 1934.
5. Pijper u. Kraan, Med. J. South Afrika, **16**, 1921; Rossi u. Marescotti Gaz; chim. Ital., **63**, 121, 1933.
6. Б. Оствальд, Мир обойденных величин.

Scanned by TapScanner

ПРИЛОЖЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА К ИЗУЧЕНИЮ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКИХ ФАЗ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

II. РАССЛАИВАНИЕ В СИСТЕМАХ: УКСУСНАЯ КИСЛОТА — МЕТИЛАНИЛИН — БЕНЗИН И УКСУСНАЯ КИСЛОТА — ДИМЕТИЛАНИЛИН — БЕНЗИН

Е. Ф. Журавлев

В предыдущем сообщении[1] было описано равновесие жидких фаз в системе уксусная кислота — анилин — бензин.

В результате исследования растворимости жидких смесей двойной системы анилин — уксусная кислота в бензине и бензина в смесях анилина с уксусной кислотой было установлено, что химические соединения между анилином и уксусной кислотой сказываются на поверхности разрыва растворимости жидких фаз в изученной системе.

Для проверки полученных результатов было поставлено исследование растворимости бинарных жидких систем: метиланилин — уксусная кислота и диметиланилин — уксусная кислота в бензине.

Измерения некоторых физических свойств бинарных систем: метиланилин — уксусная кислота и диметиланилин — уксусная кислота действительно характеризуют их, как системы с очень слабым химическим взаимодействием. Так, например, исследования их электропроводности[2] показывают, что растворы определенной концентрации дают более высокую электропроводность по сравнению с электропроводностью чистых компонентов. Это, очевидно, обусловливается тем, что в результате химического взаимодействия указанных веществ образующееся химическое соединение в избытке одного из компонентов подвергается электролитической диссоциации.

На образование диссоциированных химических соединений между метиланилином и уксусной кислотой и диметиланилином — уксусной кислотой указывают и другие физические свойства. Так, Д. П. Коновалов, исследовавший теплоту смещения диметиланилина с уксусной кислотой[3], обнаружил на изотермах теплот смещения максимум, приходящийся на 25 вес. % амина. Так как это значение не отвечает какому-либо простому кратному отношению компонентов, то можно предположить, что его образование обусловлено выделением теплоты не только за счет образования химического соединения, а повидимому в результате дополнительного растворения этого химического соединения в избытке одного из компонентов системы, т. е. в данном случае в избытке уксусной кислоты.

Трифонов[4] отмечает, что бинарная система диметиланилин — уксусная кислота имеет эвтектику при —34° и 75 мол. % кислоты. На ветви, идущей от эвтектики к амину, имеются нарушения плавного хода. Это заставило автора предположить существование в твердой фазе химического соединения. Свое заключение Трифонов подтверждает исследованием внутреннего трения этой системы. Раствор, отвечающий 50% смеси компонентов, показывает при 25° С отклонение от аддитивности, превышающее 70%.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что бинарные системы: метиланилин — уксусная кислота и диметиланилин — уксусная кислота, близки по своим свойствам к системе анилин — уксусная кислота, и следовательно, существующие в жидкой фазе этих бинарных систем диссоциированные химические соединения должны сказаться подобно химическим соединениям между анилином и уксусной кислотой на линиях растворимости жидких фаз в трехкомпонентных системах.

Экспериментальная часть

Предварительная очистка веществ производилась следующим образом. Метиланилин и диметиланилин продолжительное время настаивались над твердым едким натром, а затем перегонялись. Для работы были взяты фракции, кипевшие при следующей температуре: метиланилин при 195,7°, диметиланилин — при 193,5°. Уксусная кислота была несколько раз вымерожена и доведена до температуры

Scanned by TapScanner

плавления 16,5° С. Бензин подвергался разгонке, причем была взята фракция 100—125° С. Исследование растворимости жидких фаз в системах: метиланилин — уксусная кислота — бензин и диметиланилин — уксусная кислота — бензин проводилось политермическим методом, предложенным В. Алексеевым [5]. Изучаемые смеси компонентов составлялись в специально приготовленных для этой цели стеклянных пробирках с пришлифованными пробками, помещались в медленно охлаждающийся водяной термостат и наблюдалась температура момента возникновения расслаивания изучаемой смеси компонентов. Изучаемые смеси компонентов составлялись следующим образом: концентрационные треугольники тройных систем: метиланилин — уксусная кислота — бензин и диметиланилин — уксусная кислота — бензин, рассекались лучами через вершину треугольников, отвечающих компоненту бензину и точки определенного весового соотношения смесей метиланилина с уксусной кислотой и диметиланилина с уксусной кислотой, лежащих на ребрах: метиланилин — уксусная кислота и диметиланилин — уксусная кислота. По этим лучам составлялись растворы в таком количестве, чтобы минимум их позволил достаточно ясно охарактеризовать политермы расслаивания.

На основании экспериментально полученных политермических разрезов области расслаивания изучаемых тройных систем: метиланилин — уксусная кислота — бензин и диметиланилин — уксусная кислота — бензин, для последних методом графической интерполяции, были построены изотермы разрыва растворимости жидких фаз, которые представлены на рис. 1 и 2.

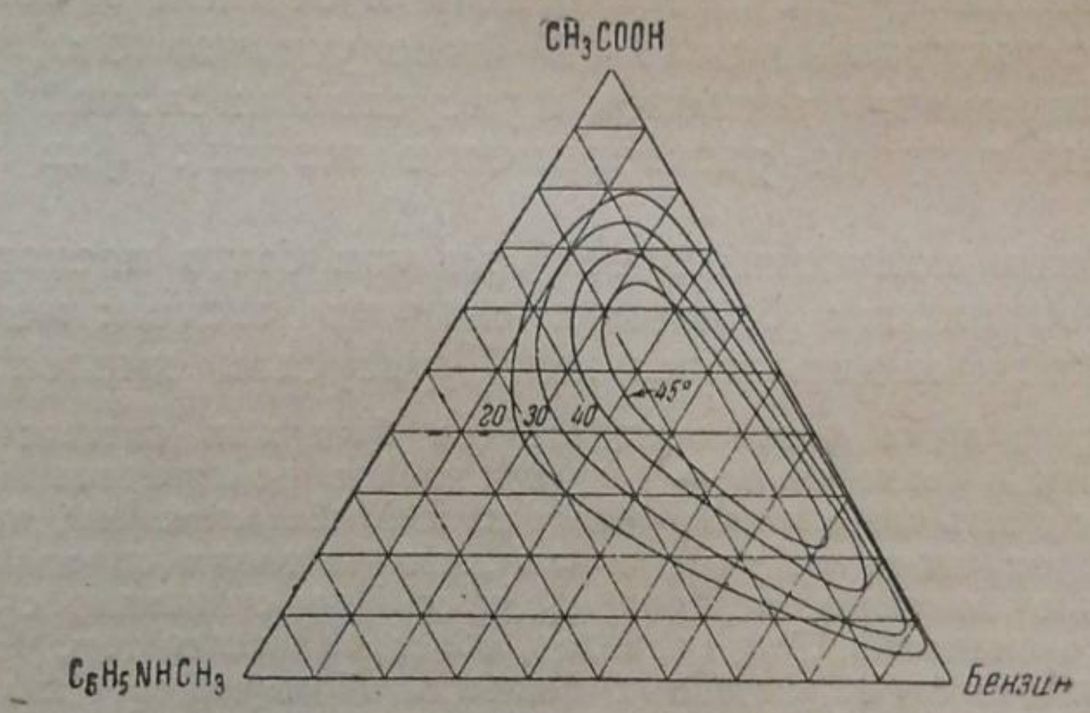


Рис. 1

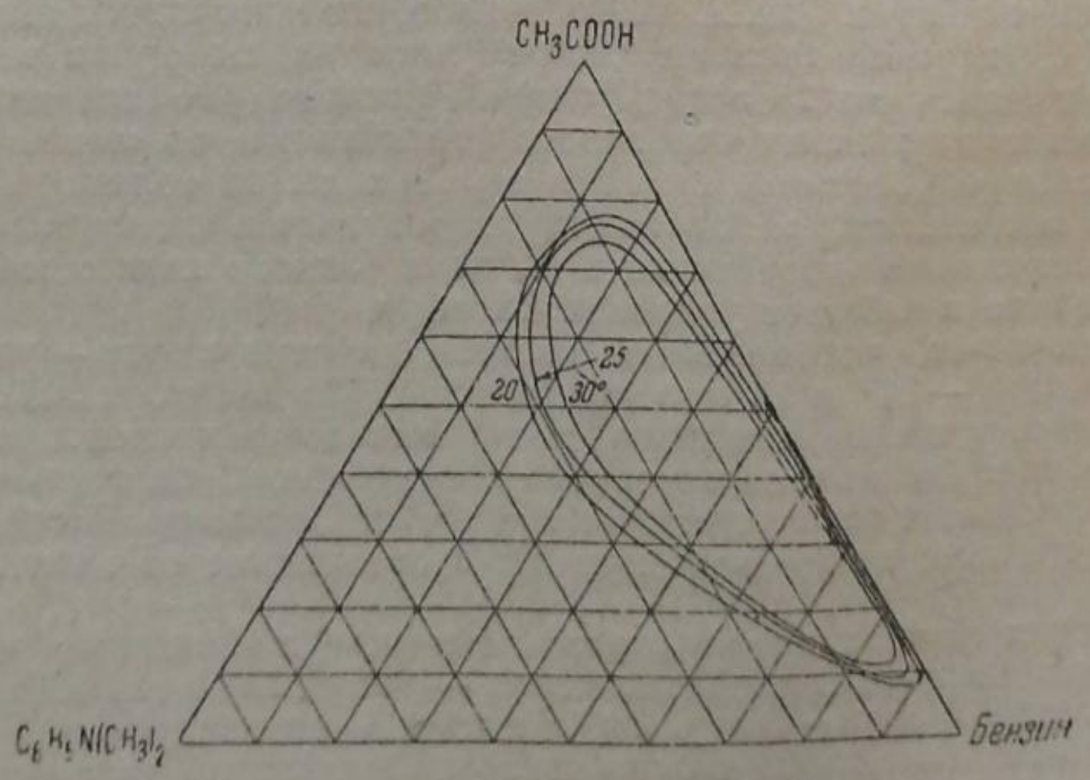


Рис. 2

В табл. 1 приведен процентный состав компонентов изотерм расслаивания для ряда температур тройной системы: метиланилин — уксусная кислота — бензин, а в табл. 2 — процентный состав смесей компонентов изотерм тройной системы диметиланилин — уксусная кислота — бензин.

Scanned by TapScanner

Таблица 1

Изотермы системы: уксусная кислота — метиланилин — бензин

Весовой % уксусной кислоты	Весовой % метиланилина	Весовой % бензина	Весовой % уксусной кислоты	Весовой % метиланилина	Весовой % бензина
Изотерма 20°			Изотерма 30°		
78,9	10,0	11,1	84,4	10,0	15,6
72,0	20,0	8,0	69,4	20,0	10,6
61,5	30,0	8,5	58,0	30,0	12,0
45,7	40,0	14,3	44,4	35,6	20,0
37,8	42,2	20,0	29,2	30,8	40,0
30,2	39,8	30,0	18,5	21,5	60,0
19,3	30,7	50,0	9,6	10,4	80,0
11,1	18,9	70,0	2,8	8,2	89,0
4,6	5,4	90,0	18,4	1,6	80,0
4,7	1,5	93,8	37,6	22,4	60,0
9,4	0,6	90,0	56,3	3,7	40,0
29,4	0,6	70,0	72,7	7,3	20,0
49,2	0,8	50,0	—	—	—
76,3	3,7	20,0	—	—	—
Изотерма 40°			Изотерма 45°		
68,5	10,0	21,5	60,8	19,0	20,2
65,4	20,0	14,6	46,0	24,0	30,0
51,8	28,2	20,0	31,7	18,3	50,0
41,7	28,3	30,0	21,6	8,4	70,0
28,9	21,1	50,0	24,2	5,8	70,0
18,0	12,0	70,0	43,5	6,5	50,0
15,2	5,0	79,8	60,5	9,5	30,0
20,0	3,3	76,7	—	—	—
27,2	2,8	70,0	—	—	—
45,5	4,5	50,0	—	—	—
62,5	7,5	30,0	—	—	—

Таблица 2

Изотермы системы: уксусная кислота — диметиланилин — бензин

Весовой % уксусной кислоты	Весовой % диметиланилина	Весовой % бензина	Весовой % уксусной кислоты	Весовой % диметиланилина	Весовой % бензина
Изотерма 20°			Изотерма 25°		
10,0	0,7	89,3	10,0	2,0	88,0
30,0	0,5	69,5	30,0	1,2	68,8
50,0	1,2	48,8	50,0	2,5	47,5
70,0	3,0	27,0	70,0	4,5	25,5
77,5	10,0	12,5	76,5	10,0	13,5
70,8	20,0	9,2	69,2	20,0	10,8
55,0	30,0	15,0	60,0	26,4	13,6
39,0	31,0	30,0	41,2	28,8	30,0
26,0	24,0	50,0	28,1	21,9	50,0
15,5	14,5	70,0	16,5	13,5	70,0
7,8	2,2	90,0	10,0	7,0	83,0
Изотерма 30°					
20,0	1,6	78,4	—	—	—
30,0	1,9	68,1	—	—	—
50,0	3,5	46,5	—	—	—
70,0	6,4	23,6	—	—	—
74,3	10,0	15,7	—	—	—
67,0	20,0	13,0	—	—	—
54,4	25,6	20,0	—	—	—
35,8	24,2	40,0	—	—	—
23,0	17,0	60,0	—	—	—
12,0	8,0	80,0	—	—	—
12,0	3,0	85,0	—	—	—

Scanned by TapScanner

Обсуждение результатов

В результате опытов оказалось, что бинарные пограничные системы: метиланилин — бензин и диметиланилин — бензин, ведут себя отлично от двойной системы анилин — бензин. Если последняя имела в большом интервале концентраций и температур разрыв растворимости, то указанные двойные системы: метиланилин — бензин и диметиланилин — бензин на всем интервале температур смешиваются между собой во всех отношениях.

Таким образом, при изучении равновесия жидких фаз тройных систем: метиланилин — уксусная кислота — бензин и диметиланилин — уксусная кислота — бензин, вопрос мог стоять только относительно выяснения гомогенизации бинарного расслаивания уксусная кислота — бензин компонентами: метиланилином и диметиланилином. Поскольку в тройной системе анилин — уксусная кислота — бензин химическое взаимодействие между анилином и уксусной кислотой дало разрыв растворимости жидких фаз с верхней тройной критической точкой, то, очевидно, что и в тройных системах: метиланилин — уксусная кислота — бензин и диметиланилин — уксусная кислота — бензин, мы должны обнаружить для некоторых температур расслаивание с верхней тройной критической точкой. Действительно, в то время как расслаивание имеет место только в одной пограничной бинарной системе уксусная кислота — бензин с критической температурой 15,4 С, все системы показали разрыв растворимости жидких фаз в определенных концентрационных пределах значительно выше указанной температуры расслаивания пограничной системы. Так, для системы метиланилин — уксусная кислота — бензин верхняя тройная критическая точка отвечает температуре 48,2° С, а для системы диметиланилин — уксусная кислота — бензин — 41,7° С (рис. 1 и 2). Концентрические изотермы расслаивания располагаются ближе к пограничной системе уксусная кислота — бензин и в обоих изученных тройных системах имеют приблизительно один и тот же контур, схожий с контуром изотерм тройной системы анилин — уксусная кислота — бензин. Существование концентрических изотерм областей расслаивания в системах: метиланилин — уксусная кислота — бензин и диметиланилин — уксусная кислота — бензин, заставляет считать, что их образование обусловлено причинами, связанными с взаимодействием компонентов. Наблюдаемые для некоторых растворов явления критической аполесценции указывают на то, что ноды равновесных слоев расположены от вершины треугольников тройных систем, отвечающих бензину, в сторону пограничных контуров: метиланилин — уксусная кислота и диметиланилин — уксусная кислота. Следовательно, в бензине, при температурах несколько выше 15,4° С, нацело не могут растворяться смеси определенного состава компонентов: метиланилина — уксусной кислоты и диметиланилина — уксусной кислоты. Поскольку при данных температурных условиях метиланилин, диметиланилин и уксусная кислота по отдельности растворяются в бензине, то, очевидно, надо считать, что образование концентрических изотерм расслаивания обусловлено не самими этими веществами, а продуктами их взаимодействия.

Положение больших диаметров конъюгированных слоев изотерм расслаивания описываемых тройных систем при своем продолжении на стороны треугольников: метиланилин — уксусная кислота и диметиланилин — уксусная кислота, указывают на соотношение компонентов, не отвечающее их простому кратному отношению. Так, для системы метиланилин — уксусная кислота — бензин больший диаметр изотерм расслаивания приблизительно соответствует следующему составу: 23 вес. % метиланилина, 77 вес. % уксусной кислоты,

Scanned by TapScanner

что дает отношение для молекул компонентов 2 : 15, а для системы диметиланилин — уксусная кислота — бензин больший диаметр указывает на состав: 20 вес. % диметиланилина, 80 вес. % уксусной кислоты, что дает отношение для молекул компонентов 2 : 16.

Очевидно, что расслаивание в изученных системах не обусловлено образованием химических соединений в отношении 1 : 1, а соединениями более сложного типа.

Наличие в диметиланилине двух метильных групп приближает его по свойствам ближе к типичным углеводородам. Это сказывается в малом поднятии тройной критической точки и сильной гомогенизации диметиланилином расслаивания системы уксусная кислота — диметиланилин — бензин.

Пермь
Государственный университет
Лаборатория неорганической химии

Поступило в редакцию
3 августа 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Журавлев, Журнал физич. химии **12**, 639, 1938.
2. Д. П. Коновалов, ЖРХО, **24**, 440, 1892.
3. Д. П. Коновалов, ЖРХО, **25**, 212, 1893.
4. Н. А. Трифонов, Известия Пермск. биолог. н.-и. ин-та, 7, 395, 1931.
5. В. Ф. Алексеев, Wied. Ann. Phys. und Chem., **28**, 305, 1886.

Scanned by TapScanner

ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОЙ ТРЕХХЛОРИСТОЙ СУРЬМЫ

Д. И. Журавлев

Плотность расплавленной трехххлористой сурьмы была определена Курнаковым с сотрудниками[1] до 150° С. Нами проведены измерения (до 500°) температуры, которая может быть достигнута при работе с дилатометрами из простого лабораторного стекла.

Препарат $SbCl_3$ был приготовлен действием хлора на металлическую сурьму и затем подвергнут трехкратной перегонке с отбрасыванием начальных и конечных фракций. Полученный продукт кипит под атмосферным давлением при постоянной температуре 224,0°. Кроме того он был подвергнут сублимации по способу, описанному у Ванино[2]. В результате $SbCl_3$ получилась в виде белоснежных кристаллов ланцетовидной формы, при плавлении образующих бесцветную прозрачную жидкость.

При продолжительном нагревании в вакууме до 550° никаких следов разложения $SbCl_3$ не было обнаружено.

Вследствие большой гигроскопичности $SbCl_3$ все манипуляции с нею (наполнение ампул и дилатометров) производились в особой камере, воздух в которой был осушен хлористым кальцием.

Измерение плотности велось по способу, применявшемуся автором в прежних работах[3,4]. Было наполнено три дилатометра, охвативших интервалы температуры 73—368°, 317—450° и 356—505°С. До 200° измерения производились в жидкостной ванне, выше 200°— в печи. Температура определялась до 200° с точностью до 0,1° ртутным термометром, до 400° с точностью 0,3° и выше 400° с точностью 0,5° термопарой. Точность отдельных измерений плотности падает с температурой; до 200° она составляет $\pm 0{,}0010$ *г/см*^{3}, в интервале 200 — 400° — 0,0015 — 0,0030 *г/см*^{3} и выше 400° — 0,003 — 0,007 *г/см*^{3}.

Результаты измерений приведены в табл. 1. От температуры плавления до ~165° они с точностью, не выходящей за пределы ошибок измерения, выражаются линейной формулой:

$$d\ г/см^3 = 2{,}8487 - 0{,}002268\,t \qquad (1)$$

Величина отклонения вычисленных по формуле (1) значений плотности от измеренных $\Delta_1 = d_{экс} - d_{выч}$, умноженная на 10^4, дана в 3-м столбце таблицы.

От температуры плавления до ~375° экспериментальные данные представляются формулой:

$$d = 2{,}622 - 0{,}002268\,(t - 100) - 0{,}0000000032\,(t - 100)^3. \qquad (2)$$

Отметим, что в этом выражении первые два члена совпадают с формулой (1). Отклонения вычисленных величин от измеренных $\Delta_2 \cdot 10^3$ даны в 4-м столбце таблицы.

Наконец, для температур от 375° и выше к формуле (2) надо добавить еще два члена:

$$d = 2{,}622 - 0{,}002268\,(t - 100) - 0{,}32 \cdot 10^{-8}\,(t - 100)^3 + \\ + 8{,}8 \cdot 10^{-12}\,(t - 100)^4 - 3{,}4 \cdot 10^{-14}\,(t - 100)^5. \qquad (3)$$

Scanned by TapScanner

Таблица 1

Плотность расплавленной $SbCl_3$

$t°$ C	d г/см³	$\Delta_1 \cdot 10^4$	$\Delta_2 \cdot 10^3$	$t°$ C	d г/см³	$\Delta_2 \cdot 10^3$	$\Delta_3 \cdot 10^3$
			0				
73,7	2,6813	— 2	0	356,5	1,982	— 5	—
85,8	2,6542	+ 1	0	367,7	1,952	— 2	—
100,3	2,6210	— 2	0	372	1,940	— 1	—
115,0	2,5881	+ 2	0	393	1,865	—12	— 4
135,9	2.5405	0	0	396,3	1,860	— 6	+ 4
161,5	2,4823	— 1	+ 1	412	1,803	—14	+ 3
190	2,414	—	— 1	425,5	1,754	—19	+ 6
213	2,360	—	— 1	437,5	1,699	—	0
245	2,285	—	+ 1	450,5	1,643	—	+ 1
263	2,234	—	— 4	456	1,608	—	— 9
293	2,161	—	0	470	1,542	—	— 7
312,6	2,108	—	— 1	476	1,509	—	—11
317	2,101	—	+ 4	485,5	1,469	—	0
325,5	2,074	—	0	495,5	1,417	—	+ 4
333	2,055	—	+ 2	500	1,395	—	+ 8
348	2,008	—	— 3	504,5	1,374	—	+14

Отклонения от экспериментальных данных приведены в последнем столбце табл. 1.

Найденные нами значения плотности расплавленной $SbCl_3$ близки к данным Курнакова[1]. Так, при 75°, по автору, $d = 2{,}6786$, по Курнакову, 2,6724; расхождение 0,23%. При 100°, по автору, $d = 2{,}6219$, по Курнакову, 2,6175; расхождение 0,17%. При 150°, по автору, $d = 2{,}5085$, по Курнакову, 2,4927; расхождение 0,63%. Имеющееся расхождение может быть отнесено за счет некоторой разницы в препаратах $SbCl_3$, в основном за счет разного содержания воды, присутствие следов которой почти неизбежно вследствие сильной гигроскопичности $SbCl_3$. В температурном коэфициенте плотности расхождение более значительно. Величина $-\frac{d}{dt}(d)$, по Курнакову, сравнительно быстро растет с температурой, тогда как, по нашим данным, в температурном интервале измерений Курнакова она остается постоянной: $-\frac{d}{dt}(d)$, по автору, 0,002268, по Курнакову, 0,002116 при 75°; 0,002276 при 100°; 0,002596 при 150°.

Плотность пара и критические величины

Были измерены также критическая температура $SbCl_3$ и необходимые для введения поправок при измерении плотности жидкости значения плотности насыщенного пара. При этом использована ранее описанная методика[3]. Результаты таковы:

$t°$ C	324	428	442	456,5	470
$d_п$ г/см³	0,028	0,123	0,147	0,171	0,213

Точность отдельных измерений $\pm 0{,}003$ г/см³. Для критической температуры найдено значение 523,0° C, что в пределах ошибок измерений совпадает с величиной 524°C, полученной Ротинянцем и Суходским[5]. Данных по плотности насыщенного пара $SbCl_3$ в литературе не имеется.

Так как в области применимости уравнения (1) плотность насыщенного пара $SbCl_3$ меньше пределов ошибок измерений, уравнение

Scanned by TapScanner

диаметра кривых плотности $\frac{d_ж + d_п}{2}$ получим, разделив уравнение (1) на 2. Положив, что уравнение диаметра второй степени, по значениям $d_п$ в интервале 428—470°, приведенным выше, находим коэфициент при t^2 ($-6{,}2 \cdot 10^{-8}$). Отсюда для критической плотности получаем величину $d_k = 0{,}814$ *г/см*^{3}.

Критическое давление $SbCl_3$ может быть найдено путем экстраполяции измерений давления насыщенного пара, произведенных Тарасенковым и Афиногеновым[6] в интервале 239—479,5°[1]). В этих пределах логарифм давления линейно зависит от обратной величины абсолютной температуры. Экстраполяция дает $p_k = 58{,}7$ физ. атм. Ван-Лааром была вычислена несколько большая величина —61 физ. атм.,

Для общей оценки порядка найденных критических величин вычислим значение критического коэфициента

$$K = \frac{RT_k d_k}{Mp_k},$$

где M — молекулярный вес, R — газовая постоянная. Порядок величины критического коэфициента для неассоциированных жидкостей 3,8; для ассоциированных он больше. Для $SbCl_3$ находим $K = 3{,}97$, т. е. величину, несколько превышающую среднюю, в соответствии с тем, что $SbCl_3$ как жидкость с сильно полярной молекулой (дипольный момент приблизительно равен $3 \cdot 10^{-18}$ абс. эл-ст. ед.)[8] должна быть ассоциирована.

Выводы

1. Произведено измерение значений плотности расплавленной треххлористой сурьмы и даны три интерполяционные формулы, охватывающие интервал от температуры плавления до 500°.
2. Измерена критическая температура $SbCl_3$ и плотность насыщенного пара при 324—470°.
3. Вычислены критические значения давления и плотности.

Москва
ВТИ
Физико-техническая лаборатория

Поступило в редакцию
7 сентября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник Техн. Энц., **5**, 154.
2. Vanino, Handb. d. präparat. Chemie, **1**.
3. Журавлев, Журнал физич. химии, **9**, 875, 1937.
4. Журавлев, Журнал физич. химии, **10**, 325, 1937.
5. Ротинянц и Суходский, Z. physik. Chem., **87**, 635, 1914.
6. Тарасенков и Афиногенов, Журнал физич. химии, **9**, 889, 1937.
7. Van Laar, Zustandsgleichung, 1924.
8. Ferguson u. Mallon, J. Phys. Chem., **2**, 99, 1934.

[1]) Тарасенковым и Афиногеновым произведена также вторая серия измерений p_s $SbCl_3$ в интервале 72—231°. Кроме того, имеются данные в справочнике Техн. Энц. (5,366) для 120—253°, упомянутые Тарасенковым и Афиногеновым, как и в справочнике, с ошибочным указанием источника. Первая серия Тарасенкова и Афиногенова и данные справочника Техн. Энц. вместе в координатах $\lg p_s$ и $1/T$ образуют одну кривую, нелинейную при низких температурах. Вторая серия Тарасенкова и Афиногенова с первой не согласуется и одной кривой объединена с нею быть не может. Так, немного экстраполируя измерения Тарасенкова и Афиногенова, для 235° находим: 1) по первой серии = 1,36 физ. атм., 2) по второй — 1,14 физ. атм., 3) по справочнику Техн. Энц.— 1,33, т. е. значение (1) превышает (2) на ~20%.

Scanned by TapScanner

ТЕПЛОТА ОКИСЛЕНИЯ АНИОНА ИОДА БИХРОМАТОМ КАЛИЯ

Т. В. Асс, А. Х. Баталин, И. А. Щербаков

Тепловой эффект окислений аниона иода изучали Писаржевский и Аверкиев [1]) в калориметре Бертело при 20°. Они нашли, что при окислении J′ разными окислителями (O_3, H_2O_2, $KMnO_4$, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$) выделяется в среднем от 25 000 до 39 000 *кал* на грамм-атом иода. Имея в своем распоряжении дифенилметановый калориметр, с помощью которого можно с бо́льшей точностью изучить тепловые эффекты, мы измерили теплоту окисления аниона иода бихроматом в кислой среде.

Аппаратура и методика. Для измерений мы пользовались изотермическим дифенилметановым калориметром, который был предложен А. Н. Щукаревым в 1933—1934 гг.

Калориметр этот принципиально не отличается от ледяного калориметра Бунзена, но позволяет работать при температуре около 25° (у нас 24,881°). Пространство заполнено равновесной двухфазной системой твердый — жидкий дифенилметан. Внутренняя пробирка наполнена водой, в нее помещена еще одна пробирка, куда вносятся вещества, тепловой эффект реакции которых изучается. Теплота реакции передается системе твердый — жидкий дифенилметан. Вследствие этого твердый дифенилметан начинает плавиться, что вызывает, как и в калориметре Бунзена, передвижение ртути, которая закрывает двухфазную систему.

Ртуть движется по горизонтальному боковому градуированному капилляру. Снаружи калориметр окружен предохранительной стеклянной оболочкой и все это находится в термостате с постоянной температурой. Двухфазная система, с которой мы работали, имела температуру 24,881°. Диаметр капилляра нашего калориметра равнялся 0,4 *мм*. 1 *мм* шкалы капилляра соответствовал 0,0732 *кал*. Градуировка капилляра производилась по растворимости KCl в воде. Зная количество тепла, поглощенного при растворении определенного количества KCl в воде в калориях, и длину капилляра в миллиметрах, на которую ртуть продвинулась за время растворения, вычисляется цена в калориях 1 *мм* капилляра.

Прежде чем приступить к основным исследованиям, мы поставили ряд предварительных опытов с целью выяснить, как будет отражаться на тепловых эффектах концентрация кислоты и KJ, а также получается ли тепловой эффект при смешивании растворов определенных концентраций 1) $K_2Cr_2O_7 + KJ$; 2) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ 3) $K_2Cr_2O_7 + H_2O$; 4) $K_2Cr_2O_7 + HCl$; 5) $KJ + H_2SO_4$; 6) $KJ + HCl$; 7) $H_2SO_4 + H_2O$ 8) $HCl + H_2O$; 9) $KJ + H_2O$.

Опыты показали, что тепловой эффект реакции, видимо, не изменяется, если для реакции брать большие количества иодистого калия и кислоты, чем это требуется по уравнению реакции. Для опытов мы брали такие количества вещества: на 10 *мл* 0,1 *N* раствора $K_2Cr_2O_7$ — 5 *мл* 0,7 *N* раствора KJ и 10 *мл* 0,25 *N* раствора серной кислоты или 3 *мл* 1 *N* раствора соляной кислоты. Растворы приготовлялись из проверенных, химически чистых реактивов.

Тепловые эффекты смешения веществ равны:

Теплота разбавления кислоты	+ 1,140 *кал*
Теплота разбавления иодистого калия	— 0,270 »
Теплота разбавления бихромата	— 0,485 »
Всего выделяется . . .	+ 0,385 *кал*

Тепловой эффект при смешивании иодистого калия и бихромата не должен быть принят в расчет, так как эти два раствора смешиваются до опыта, а к смеси уже добавляется кислота.

Для реакции $K_2Cr_2O_7 + KJ + HCl$ тепловой эффект при смешивании иодистого калия и бихромата также не должен быть принят в расчет, так как эти два раствора смешиваются до опыта. Для реакции в солянокислой среде:

---

[1]) Л. Писаржевский и Н. А. Аверкиев, Термохимия каталитического метода выделения твердого иода из раствора. «Избранные труды» Л. В. Писаржевского, изд. Академии Наук УССР, 471, Киев 1936.

Scanned by TapScanner

При разбавлении HCl (не наблюдается эффекта) . . . 0 *кал*
Теплота разбавления KJ . . . . . — 0,270 »
Теплота разбавления $K_2Cr_2O_7$ . . . . . — 0,486 »

Всего поглощается . . . — 0,756 *кал*

Нами было проведено две серии опытов:
1. Для реакции между KJ и $K_2Cr_2O_7$ в присутствии серной кислоты.
2. Для реакции между KJ и $K_2Cr_2O_7$ в присутствии соляной кислоты.

Методика измерений заключалась в следующем: в специальную пробирку *A*, которая потом вставлялась во внутреннюю пробирку калориметра, наливалось пипеткой 10 *мл* 0,1 *N* раствора $K_2Cr_2O_7$ и 5 *мл* 0,7 *N* раствора KJ. В другую пробирку *B*, меньшего диаметра, с очень тонким дном, наливалось 10 *мл* 0,25 *N* раствора H_2SO_4 и вставлялась мешалка из тонкой капиллярной трубки. Эта пробирка вставлялась в пробирку *A*, но так, чтобы конец ее не касался смеси растворов KJ + $K_2Cr_2O_7$. Пробирка *A* со вставленной в нее пробиркой *B* вмещалась на 30—40 мин. в термостат для того, чтобы пробирки, растворы в них и мешалка приняли ту же температуру, что и калориметр. После достижения этого пробирки быстро переносились в калориметр. При этом уровень воды в калориметрической пробирке устанавливался на месте впайки резервуара с дифенилметаном. Собственный ход калориметра в наших опытах равнялся нулю, т. е. ртуть в капилляре не двигалась ни вперед, ни назад. При внесении пробирки с раствором из термостата в калориметр в капилляре замечалось некоторое продвижение ртути назад за счет охлаждения ее. Через 20—30 мин. ртуть опять устанавливалась на прежнем уровне, т. е. ход калориметра становился нулевым. Когда этот момент достигался, мешалкой разбивалось тонкое дно пробирки *B* и содержимое ее (кислота) выливалось в пробирку *A*, где с помощью мешалки смешивалось с растворами KJ и $K_2Cr_2O_7$. Пробирка *B* вынималась, и отверстие пробирки *A* закрывалось пробкой, через которую наружу выходил конец мешалки на длину в 1 *см*. Перемешивание производилось часто и равномерно в течение первых 15 мин. опыта, а затем 2—3 раза в каждые 5 мин. Отсчеты продвижения ртути в капилляре производились через каждые 5 мин. Продолжительность опыта в среднем равнялась 55—75 мин.

Результаты измерений

Как показали опыты, при реакции между иодистым калием и бихроматом в присутствии кислот выделяется в среднем около 28 000 *кал* на грамм-атом иода. Реакция между иодистым калием и бихроматом в присутствии серной кислоты отлична от реакции в присутствии соляной кислоты. В первом случае на 1 грамм-атом иода выделяется в среднем около 28 000 *кал*, во втором случае около 26 000 *кал*. Константу скорости реакции мы вычисляли по формуле мономолекулярной реакции:

$$K = \frac{2{,}302}{t} \lg \frac{a}{a - x},$$

где t—время протекания реакции в минутах, a—продвижение ртути в капилляре по шкале в миллиметрах за время реакции, x — то же самое за промежуток времени t.

Результаты вычисления количества тепла в калориях и продвижение ртути в миллиметрах сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Взято для опытов: 10 *мл* 0,1 *N* раствора $K_2Cr_2O_7$; 5 *мл* 0,7 *N* раствора KJ; 10 *мл* 0,25 *N* раствора H_2SO_4

Время в мин.	I серия			II серия			III серия		
	a мм	*кал*	константа скорости	*a мм*	*кал*	константа скорости	*a мм*	*кал*	константа скорости
10	273,3	19,91	0,1250	284,0	20,79	0,1394	306,6	22,44	0,1661
20	356,3	26,08	0,1267	353,0	25,84	0,1363	365,4	26,75	0,1368
30	377,8	27,66	0,1246	369,5	27,05	0,1276	381,3	27,91	0,1243
40	—	—	—	375,0	27,45	0,1234	386,5	28,29	0,1128
50	386,8	28,31	0,1518	377,0	27,59	0,1258	388,7	28,45	0,1046
75	387,0	28,32	—	377,0	27,60	—	390,0	28,61	—
	Среднее 0,1322			0,1305			0,1289		

Scanned by TapScanner

Таблица 2

Взято для опытов: 10 *мл* 0,1 *N* раствора $K_2Cr_2O_7$; 5 *мл* 0,7 *N* раствора KJ; 3 *мл* 1 *N* раствора HCl

Время в мин.	II серия			III серия		
	$a_{мм}$	*кал*	константа скорости	$a_{мм}$	*кал*	константа скорости
5	174,3	12,76	0,1329	208,5	15,26	0,1746
15	314,8	23,04	0,1396	321,5	23,53	0,1533
25	341,3	24,98	0,1198	344,5	25,22	0,1332
35	350,6	25,66	0,1075	352,2	25,78	0,1218
45	354,8	25,97	0,0988	355,0	25,99	0,1130
55	356,8	26,12	0,0926	356,4	26,09	0,1109
65	357,6	24,18	0,0853	358,0	26,13	0,1152
75	358,6	26,25	0,0886	—	—	—
85	358,8	26,26	—	—	—	—

Как это видно из вычисленных констант скорости, реакция в присутствии серной кислоты идет по первому порядку, тогда как реакция в присутствии HCl не подчиняется типу реакций первого порядка. Это говорит за то, что в процессе окисления аниона иода бихроматом в кислой среде играют роль не только ионы водорода, но и природа и характер самой кислоты.

Выводы

1. В дифенилметановом калориметре определен тепловой эффект реакции между иодистым калием и бихроматом калия в присутствии серной и соляной кислот.

2. Тепловой эффект реакции $KJ + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ равен в среднем 28 000 *кал* на грамм-атом иода; тепловой эффект реакции $KJ + K_2Cr_2O_7 + HCl$ равен в среднем 26 000 *кал* на грамм-атом иода.

3. Вычислены константы скорости реакции между иодистым калием и бихроматом в присутствии H_2SO_4 и HCl.

4. Константы скорости показывают, что реакция $KJ + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ подчиняется уравнению реакции первого порядка, а реакция $KJ + K_2Cr_2O_7 + HCl$ не подчиняется уравнению реакции первого порядка.

Харьков
I Медицинский институт
Кафедра общей химии

Поступило в редакцию
8 июля 1938 г.

Scanned by TapScanner

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГОСТИ ПАРА $AlCl_3$ И ЕГО РАСПЛАВОВ С NaCl ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. И. Нарышкин

Изучение упругостей паров бинарных расплавов солей представляет большой практический интерес.

Упругость пара бинарной смеси $NaCl + AlCl_3$, в зависимости от состава при температуре 700° С, была определена Плотниковым и Голинкером [1]) по методу уноса инертным газом. Упругости паров NaCl и $AlCl_3$ достаточно изучены.

Методика эксперимента

Исследование упругости пара системы $NaCl — AlCl_3$ проводилось статическим методом.

Схема прибора для определения упругости пара приведена на рис. 1.

Исследуемое вещество вводилось в сосуд *b* через отросток *c*, запаиваемый после наполнения в месте *d*. Колено *a* играло роль жидкостного затвора. После заполнения прибора и подготовки к опыту трубка *b* запаивалась в месте *k*, а трубка *f* сообщалась с газом, компенсирующим давление паров исследуемого вещества на затвор.

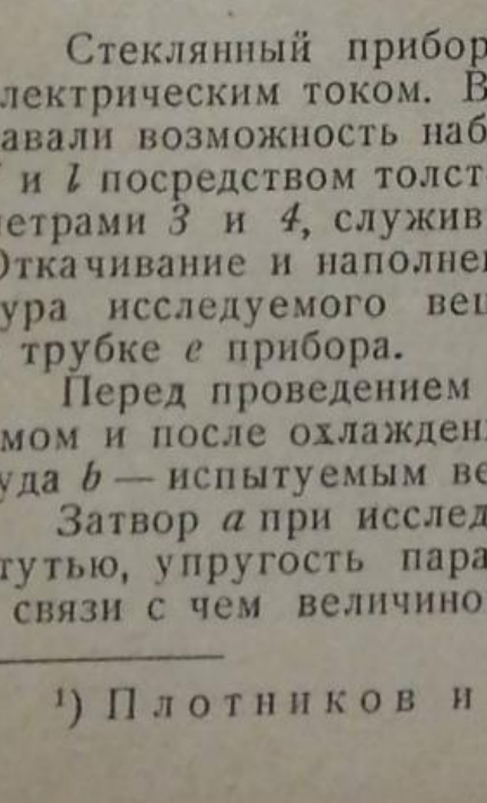


Рис. 1. Прибор для определения упругости пара

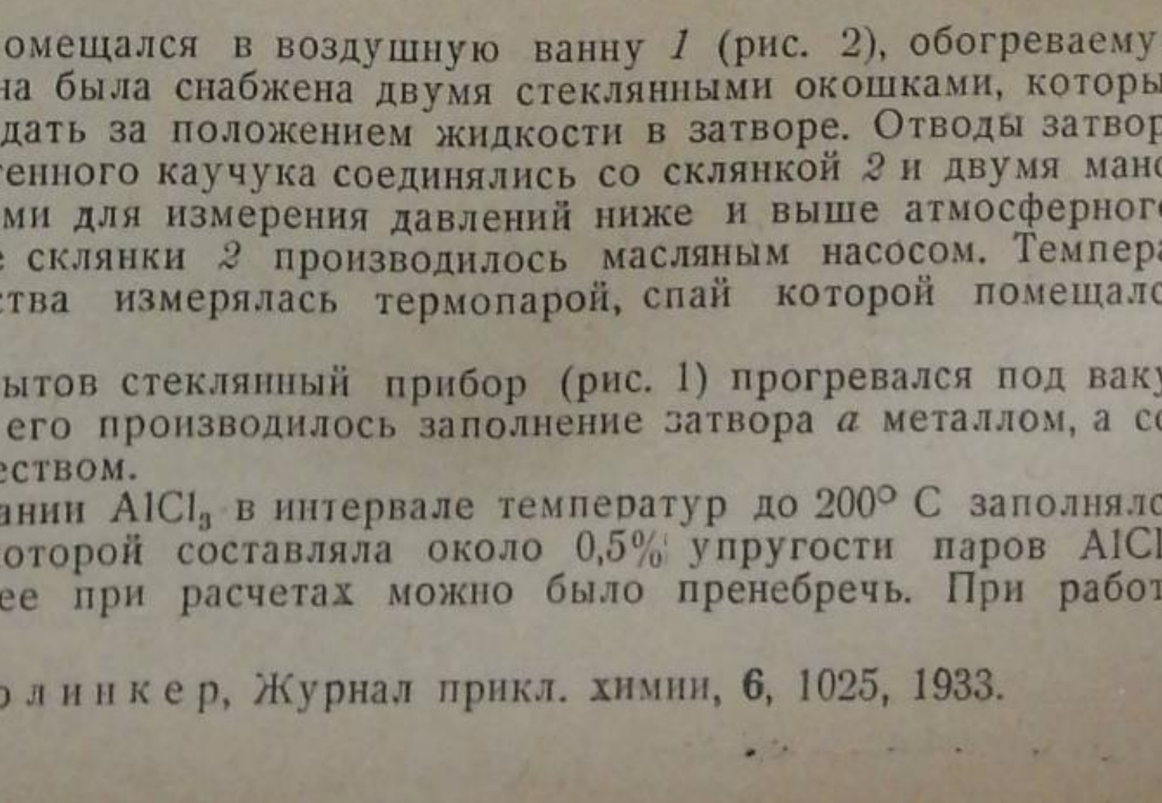


Рис. 2. Общий вид установки

Стеклянный прибор помещался в воздушную ванну *1* (рис. 2), обогреваемую электрическим током. Ванна была снабжена двумя стеклянными окошками, которые давали возможность наблюдать за положением жидкости в затворе. Отводы затвора *f* и *l* посредством толстостенного каучука соединялись со склянкой *2* и двумя манометрами *3* и *4*, служившими для измерения давлений ниже и выше атмосферного. Откачивание и наполнение склянки *2* производилось масляным насосом. Температура исследуемого вещества измерялась термопарой, спай которой помещался в трубке *e* прибора.

Перед проведением опытов стеклянный прибор (рис. 1) прогревался под вакуумом и после охлаждения его производилось заполнение затвора *a* металлом, а сосуда *b* — испытуемым веществом.

Затвор *a* при исследовании $AlCl_3$ в интервале температур до 200° С заполнялся ртутью, упругость пара которой составляла около 0,5% упругости паров $AlCl_3$, в связи с чем величиной ее при расчетах можно было пренебречь. При работе

---

[1]) Плотников и Голинкер, Журнал прикл. химии, **6**, 1025, 1933.

Scanned by TapScanner

с расплавом $AlCl_3$ с NaCl, упругость паров которого меньше, затвор заполнялся эвтектическим сплавом олова с висмутом, а при более высоких температурах — чистым оловом.

После заполнения сосуда *b* испытуемым веществом запаивалась трубка *c* и открывался зажим *5*, при этом сосуд *b* сообщался со склянкой *2*, из которой предварительно откачивался воздух. Вслед за этим трубка *l* запаивалась, и начиналось нагревание воздушной ванны. По мере нагрева соли росла упругость пара его, и металл в затворе перемещался в колено *f*. Для приведения металла в затворе в первоначальное положение открывался кран *6*, через который поступал воздух в склянку *2* и трубку *f*. После установления равновесия (положение уровней металла в затворе на одной горизонтали) и выдержки прибора в течение некоторого времени при установившейся температуре измерялось давление по манометру. Затем продолжалось медленное нагревание прибора, и при вновь установленной температуре измерялось то давление, которое необходимо для компенсации возросшей упругости пара.

Показания манометра (в момент равновесия металла в затворе) принимались за определяемую величину упругости паров соли.

Материалами для получения расплавов служили реактивы NaCl и $AlCl_3$ от Кальбаума. Для очистки $AlCl_3$ от хлористого железа соль подвергалась перегонке в запаянной стеклянной трубке, в присутствии алюминиевого порошка. Возгон имел вид совершенно чистых белых кристаллов и не давал реакции на железо.

Наполнение прибора хлористым алюминием и приготовление сплавов $AlCl_3$ с NaCl производилось с соблюдением ряда предосторожностей против попадания влаги воздуха в соль. Для определения состава сплава последний после эксперимента извлекался из прибора и подвергался анализу на Cl и Al. Хлор определялся объемным методом по Фольгарду. Алюминий определялся весовым методом, осаждением гидроокиси алюминия, прокаливанием и пересчетом Al_2O_3 на Al.

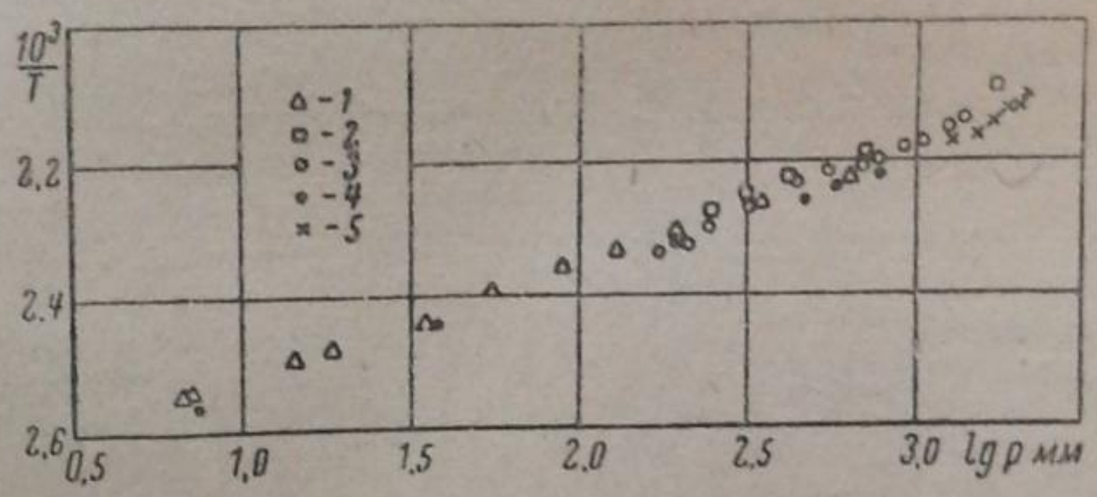


Рис. 3. Зависимость упругости пара $AlCl_3$ от температуры: *1* — данные Фишера; *2* — данные Фриделя; *3* — наши данные; *4* — данные Мейера; *5* — данные Смитса

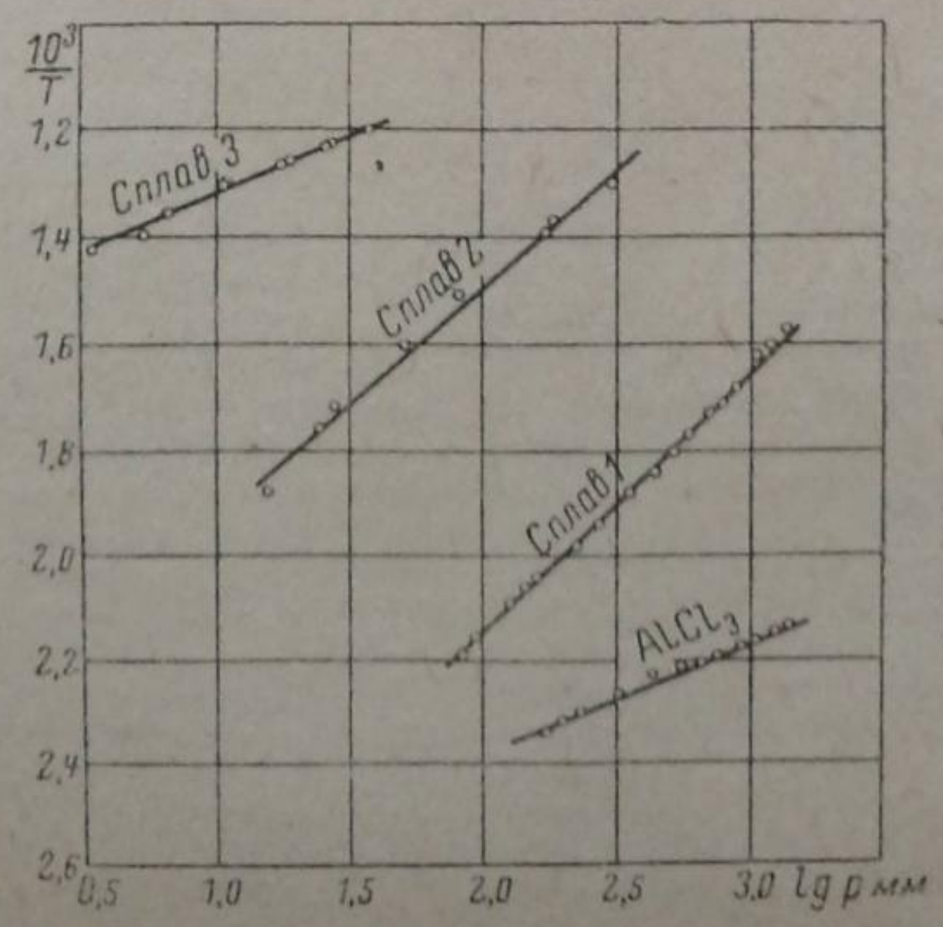


Рис. 4. Кривые упругости пара $AlCl_3$ и сплавов с NaCl

Scanned by TapScanner

Результаты опытов

На описанной установке были измерены упругости паров чистого $AlCl_3$ и трех сплавов его с NaCl следующего состава (в молекулярных процентах):

1 сплав: 65,5% $AlCl_3$ + 34,5% NaCl
2 сплав: 59,4% $AlCl_3$ + 40,6% NaCl
3 сплав: 51,8% $AlCl_3$ + 48,2% NaCl

С $AlCl_3$ проведено 12 измерений в интервале температур от 154 до 193° С, со сплавом 1 — 17 измерений от 183 до 362° С, со сплавом 2—8 измерений от 258 до 496° С и со сплавом 3—10 измерений от 427 до 562° С.

На рис. 3 сопоставлены данные наших экспериментов с данными других авторов для $AlCl_3$. На рис. 4 представлены все экспериментально найденные нами значения упругости паров $AlCl_3$ и трех его сплавов с NaCl. Зависимость упругости пара от температуры передается уравнениями:

$$\text{для } AlCl_3: \lg p = -\frac{4873}{T} + 13{,}602$$

$$\text{для сплава 1: } \lg p = -\frac{2004}{T} + 6{,}321$$

$$\text{для сплава 2: } \lg p = -\frac{2284}{T} + 5{,}416$$

$$\text{для сплава 3: } \lg p = -\frac{4673}{T} + 7{,}181$$

Ленинград
Индустриальный институт

Поступило в редакцию
28 августа 1938 г.

Scanned by TapScanner

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПОЛЯРОГРАФА

Г. А. Крюкова

Во многих случаях применение полярографа позволяет гораздо быстрее и более точно, чем другие методы, определять растворимость малорастворимых солей, не требуя при этом приготовления специальных электродов.

Определение растворимости с помощью полярографа [1]) может быть осуществлено в одних случаях простым измерением концентрации вещества в растворе после выпадения избытка малорастворимой соли в осадок, в других — растворимость может быть вычислена по величине потенциала анода.

Полярографический метод ограничивает определение растворимости веществ лишь случаями определений в среде какого-либо электролита. Для количественного определения требуется знание высот волн стандартных растворов, с которыми сравниваются высоты волн исследуемых растворов. На концентрации сопутствующего электролита сильно влияет на высоту волны определяемого вещества (работы Гохштейна [6], Дымова, Кубышкиной, Полиэктовой [7], Буркера и Михлина [8] и автора [9,10]). Зависимость между высотой волны и концентрацией определяемого вещества будет линейна только в том случае, когда концентрация фона остается постоянной в довольно узких пределах.

Заменить один электролит другим в большинстве случаев тоже нельзя, даже если брать их в эквивалентных концентрациях. Так, например, на фоне 1 *N* растворов разных электролитов нами получены для 0,01% раствора Pb следующие значения высот волн:

Таблица 1

Высоты волн 0,01% Pb на фоне разных 1 *N* электролитов

Электролит	KCl	KBr	KJ	KNO_3	KNO_3	$CaNO_3$	$BaNO_3$	$HCOONa$	Na_2SO_4
Высота волны	12	10	38	46	30	34	22	38	33

Благодаря этому, например, для определения растворимости $PbSO_4$ в серной кислоте должны быть приготовлены стандартные растворы, содержащие разное количество свинца на фоне серной кислоты соответствующей концентрации.

Для построения правильного графика h/c, где h — высота волны, а c — концентрация, должны быть сняты стандартные полярограммы как ненасыщенных, так и пересыщенных растворов. Сделать это можно, если воспользоваться свойством интегральных кривых кинетики кристаллизации. Многие авторы показали (Чепелевецкий [11, 12], Брунскус [13], Иенсен [14]), что латентный период кристаллизации тем больше, чем меньше пересыщение. В общем случае зависимость имеет логарифмический характер: $\lg \tau = a/A = b$, где τ — время латентного периода, A — степень пересыщения, a и b — константы.

Для проверки этой закономерности нами сняты с помощью полярографа [5]) кривые кинетики кристаллизации сернокислого свинца в 1 *N* серной кислоте и арсе-

---

[1]) Подробно о методе см. статьи Кемула [4], Парасовой [2], книги Гейровского [3], Гона [4], Беттгера [5] и др.

[2]) Полярограф конструкции и изготовления филиала Гипредмета в г. Одессе. Модель М-5. Гальванометр ЛФИ $2{,}2 \times 10^{-9}$ А, T полупериода качания 5,7 сек.; $R_{вн} = 200$ Ω; $R_{кр} = 800$ Ω.

Scanned by TapScanner

ната свинца в 1 *N* муравьиной кислоте (в присутствии арсената кальция). Латентные периоды кристаллизации этих солей невелики и не могут быть обнаружены обычными аналитическими методами.

Необходимые растворы приготовлялись смешением растворов нитрата свинца и серной кислоты, взятых с таким расчетом, чтобы после смешения концентрация H_2SO_4 была строго 1 *N*, а концентрация Pb — в зависимости от желаемой степени пересыщения.

Таблица 2

Изменение высоты волны свинца при кристаллизации его из пересыщенных растворов (конц. H_2SO_4 — 1 *N*)

Начальн. концентр. Pb в %	$t_{мин}$	h_{Pb}	Начальн. концентр. Pb в %	$t_{мин}$	h_{Pb}
0,01	1	135	0,0015	0	40
	5	55		1	40
	15	33		6	40
	35	25		16	39
	105	14		30	35
	1 050	11		67	23
	1 320	11		180	14
0,005	0	84	0,0010	0	29
	1	80		1	29
	5	65		2	29
	14	50		5	29
	25	40		12	29
	65	21		22	29
	85	18		45	27
	120	16		90	23
	1 200	11		105	21
				1 300	13
0,002	0	50	0,0008	0	24
	1	50		1	24
	5	50		15	24
	15	47		40	24
	30	40		85	22
	55	30			
	70	24			
	90	20			
	130	19			
	225	16			
	330	12			

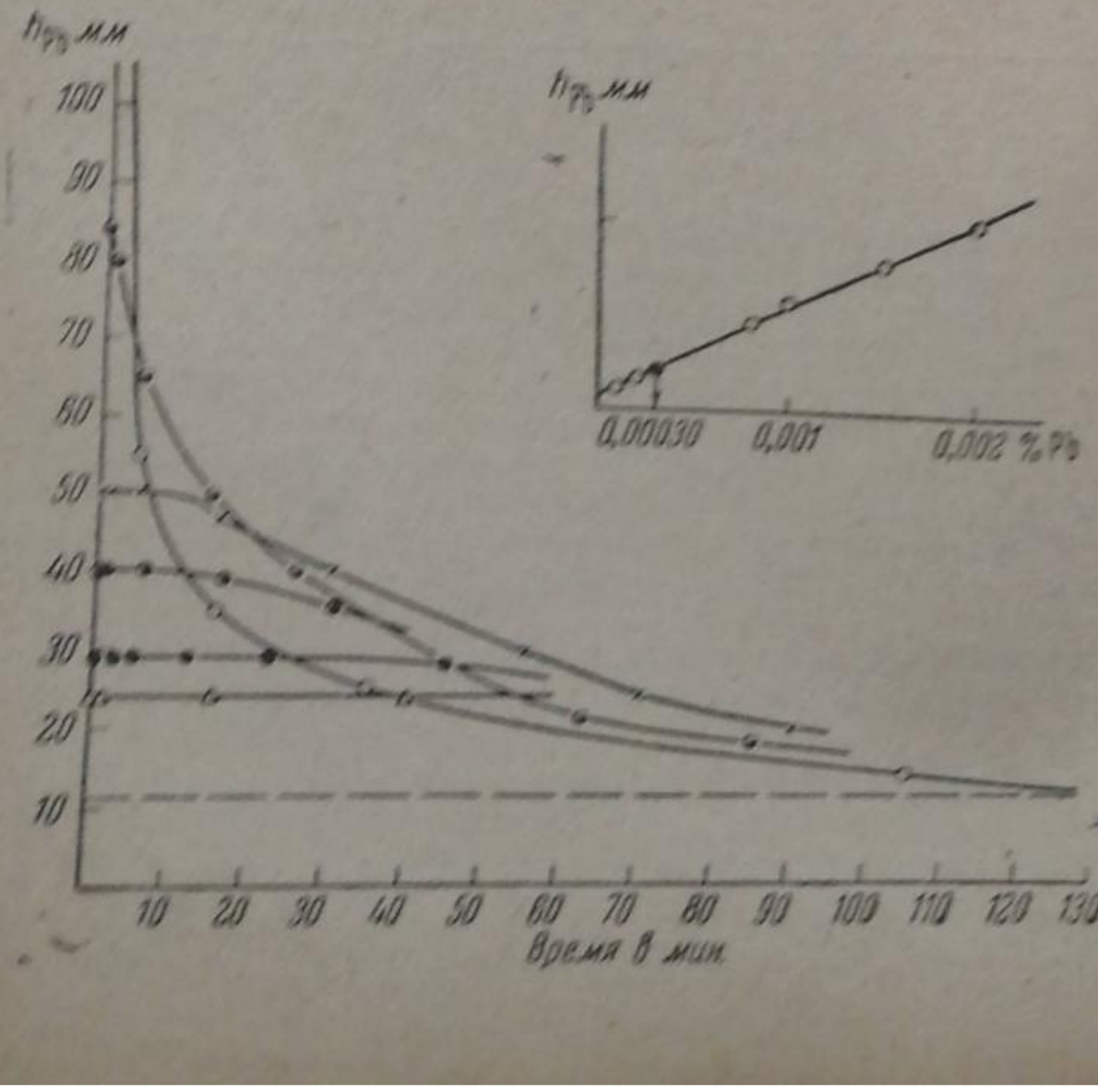


Рис. 1. Кинетика кристаллизации сернокислого свинца в 1 *N* серной кислоте

Scanned by TapScanner

Таблица 3

Кинетика кристаллизации $PbHAsO_4$ в 1 *N* HCOOH и 5,00% арсенате кальция

Начальн. концентр. Pb в %	$t_{мин}$	h_{Pb}	Начальн. концентр. Pb в %	$t_{мин}$	h_{Pb}
0,01	1	17,5	0,0015	0	60
	3	16		1	60
	6	15		2	60
	9	11		3,5	60
	15	10		5	58
	25	10			
	55	11			
	80	10			
	130	10			
0,005	1	150	0,001	1	40
	2,5	115		3	39
	6	60		5	40
	7	43		10	31
	9	26		16	25
	11	22		33	18
	18	16		36	18
	34	15		88	18
	66	14		131	18
	120	11		1 420	16
	1 380	9,5			
0,002	1	78			
	2	79			
	5	66			
	7	58			
	10	39			
	11	32			
	13	27			
	20	18			
	31	18			
	70	17,5			

Предварительно для удаления кислорода через раствор пропускался водород. Ток водорода пропускался через электролизеры и после каждого полярографирования в целях непрерывного перемешивания раствора.

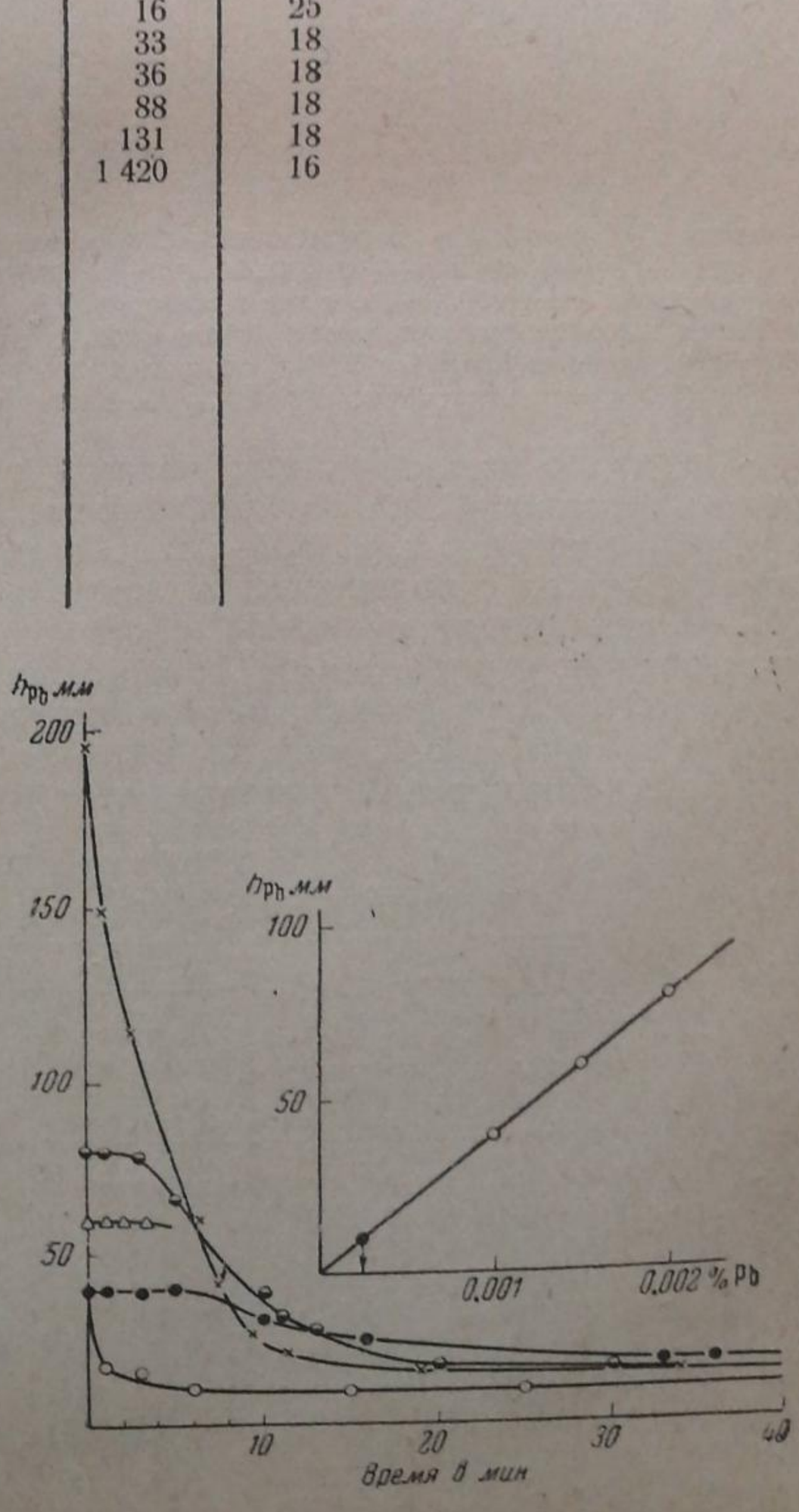


Рис. 2. Кинетика кристаллизации арсената свинца в 1 *N* муравьиной кислоте в присутствии арсената кальция

Scanned by TapScanner

Таблица 4

Определение растворимости $PbSO_4$ в серной кислоте

Концентрац. H_2SO_4	Нач. конц. Pb в %	$t_{мин}$	$h_{мм}$	Концентрац. H_2SO_4	Нач. конц. Pb в %	$t_{мин}$	$h_{мм}$	Концентрац. H_2SO_4	Нач. конц. Pb в %	$t_{мин}$	$h_{мм}$
0,01 *N*	0,01	113	17,5	0,005 *N*	0,1	105	27	0,001 *N*	0,01	80	50
		170	13			180	28			360	18
		230	11			230	27			1 200	16
		600	10			400	27			1 500	16
		1 000	10								
				0,005 *N*	0,003	1	149	0,001 *N*	0,003	1	40
0,01 *N*	0,002	1	55			3	149			5	39
		2	55			9	135			6	40
		3	55								
		5	50	0,005 *N*	0,002	1	95	0,001 *N*	0,002	1	37
						2	95			3	37
0,01 *N*	0,001	1	28			4	95				
		2	27					0,001 *N*	0,001	1	15
		3	27,5	0,005 *N*	0,001	1	49			2	16
		5	28			5	49			10	15
		18	27			7	49				
0,01 *N*	0,0005	1	14	0,005 *N*	0,0005	1	20				
		5	14			3	20				
		10	14			7	20				

Высота волны Pb в насыщенном растворе равна 10 *мм*. По точкам высоты волн (55 *мм* — 0,002%, 28 *мм* — 0,001%, 14 *мм* — 0,0005%) строим прямую; 10 *мм* соответствует конц. Pb 0,00036%, отсюда растворимость $PbSO_4$ 0,00526 *г/л*.

Таким же образом находим по стандартной прямой: Pb = 27 *мм* соответствует 0,00060% Pb, или 0,00894 *г* $PbSO_4$ на литр.

Pb = 16 *мм* соответствует 0,00106% Pb. Растворимость $PbSO_4$ 0,00155 *г/л*.

Как видно из приводимых данных (табл. 3 и 4), латентный период кристаллизации имеет порядок нескольких минут при 5—6-кратном пересыщении, т. е. при концентрациях Pb 0,002—0,0015%. Быстрота работы с полярографом позволяет снять кривую уже через 30—40 сек. после смешения растворов, поэтому для построения стандартной полярограммы можно воспользоваться высотами волн пересыщенных растворов, не меняющихся в течение 3—4 мин. Как видно из рис. 1 и 2, высоты волн стандартных полярограмм, как функция концентрации, укладываются на прямую.

Таблица 5

Растворимость $PbSO_4$ в серной кислоте

H_2SO_4 *г/л*	*N* кислоты	$PbSO_4$ *г/л*		
		Данные Плейсснера [15]	Данные Сеналя [16]	Данные, получ. полярографич. методом
0	0	0,0382	0,082	—
0,0049	0,0001	0,0333	—	—
0,0098	0,0002	0,0306	0,0501	—
0,0196	0,0004	—	0,025	—
0,0245	0,0005	0,0194	—	—
0,049	0,001	0,0130	—	0,0155
0,098	0,002	—	0,013	0,0125
0,245	0,005	—	—	0,0089
0,490	0,01	0,0052	0,0063	0,0053
4,90	0,1	—	—	0,0042
49,0	1,0	—	—	0,0045

Scanned by TapScanner

Высота волны в случае насыщенного раствора равна 11 *мм*, что соответствует по графику 0,00030% Pb или 0,0045 *г* $PbSO_4$ на литр. Для арсената свинца высота волны насыщенного раствора 10 *мм*, что соответствует 0,0022% Pb или 0,0036 *г* $PbHAsO_4$ в литре.

Описанным методом нами определена растворимость $PbSO_4$ при 18° в растворах серной кислоты других концентраций. В этих случаях нами не снимались полные кривые кристаллизации, а лишь полярограммы растворов метастабильных пересыщений, необходимые для вычисления растворимости (табл. 5). При концентрациях кислоты 0,005—0,001 *N*, чтобы не вводить относительно больших количеств нитрат-иона, к слабо пересыщенным растворам добавлялся сухой, чисто промытый $PbSO_4$ с целью вызвать все-таки достаточно быструю кристаллизацию соли.

Полученные данные сопоставлены с имеющимися в литературе в табл. 5 и на рис. 3.

Таблица 6

Растворимости солей закиси ртути

Соль	$\pi-\pi_0$	S				
		Наши данные	Данные Шеррилла	Данные Иммервара	Данные Бродского	Данные других авторов
Hg_2Cl_2	0,17	—	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	—
$Hg_2(JO_3)_2$ . . .	0,19	$6,0 \cdot 10^{-7}$	—	—	$1,1 \cdot 10^{-6}$	—
$Hg_2(PO_3)_2$ . . .	0,21	$3,5 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—
$Hg_2(CNS)_2$ . .	0,22	$2,7 \cdot 10^{-7}$	—	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	Кольтгоф [21]
Hg_2Br_2	0,28	—	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
$Hg_2(OH)_2$ . . .	0,37	$5,2 \cdot 10^{-9}$	—	—	$1,2 \cdot 10^{-8}$	Беннет [22]
Hg_2CO_3 . . .	0,23	$8.8 \cdot 10^{-9}$	—	—	$9,6 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Hg_2J_2	0,48	—	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	Аллман [23]
Hg_2SO_3 . . .	0,45	$1,5 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—
$Hg_2(CN)_2$ . . .	0,79	$8,1 \cdot 10^{-14}$	—	$6,7 \cdot 10^{-14}$	$8,0 \cdot 10^{-14}$	- -
$Hg_2S_2O_3$ . . .	0,62	$2,2 \cdot 10^{-15}$	—	—	—	Кольтгоф [21]
Hg_2S	1,08	$2,8 \cdot 10^{-23}$	—	$5,5 \cdot 10^{-23}$	$7,1 \cdot 10^{-23}$	$10^{-23,5}$

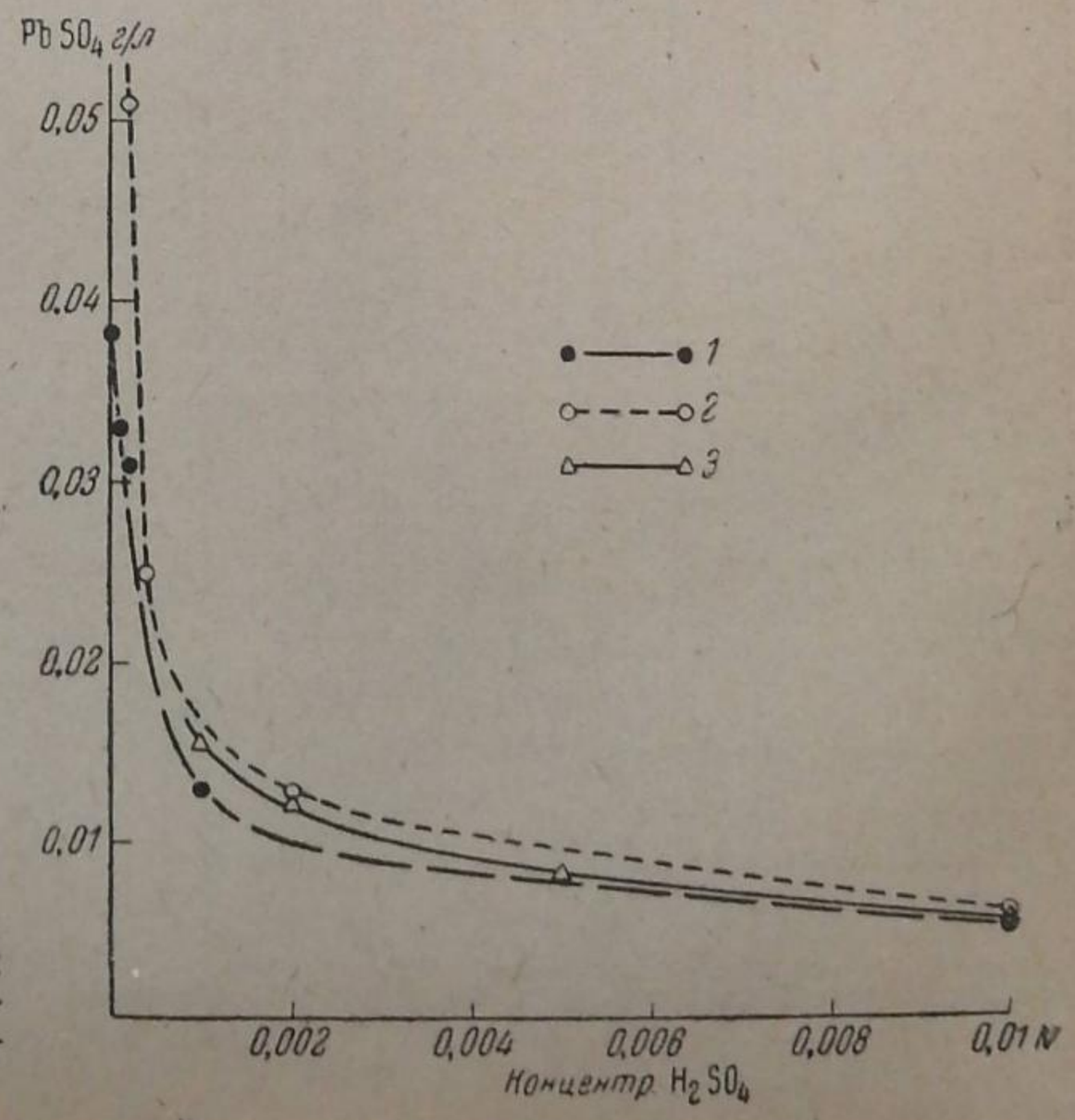


Рис. 3. Кривые растворимости сернокислого свинца в серной кислоте: *1* — данные Плейснера; *2* — данные Сеналя; *3* — наши данные

Scanned by TapScanner

Определение растворимости малорастворимых солей закиси ртути

Для определения растворимости малорастворимых солей закиси ртути может быть применена анодная поляризация капельного электрода. Ревенда [17] показал, что капельный ртутный анод способен поляризоваться и может служить для количественного определения анионов.

Нами найдено, что, дойдя до величины + 0,3 V, всякая полярографическая кривая в случае анодной поляризации будет иметь перегиб. Ртуть начнет реагировать с OH' воды с образованием, вероятно, твердых окислов.

Во всяком случае +0,3 V будет постоянной величиной, до которой, независимо от начальной величины потенциала, доходит каждая кривая.

Но первоначальный потенциал анода (начало кривой) выразится как:

$$\pi_a = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Hg} \cdot K'}{a_{Hg_2}^{\cdot\cdot}},$$

где $a_{Hg_2}^{\cdot\cdot}$ — активность ионов ртути.

Если в растворе есть ионы, дающие с ионами ртути малорастворимые соединения, то концентрация ионов ртути будет обусловлена растворимостью этой соли.

У поверхности электрода при наличии концентрационной поляризации концентрацию анионов можно в первом приближении считать равной концентрации ионов ртути, что и обусловливает постоянство тока насыщения (диффузионного тока). Тогда $a_{Hg_2}^{\cdot\cdot} = S$, где S — растворимость исследуемой соли, выраженная в молях на литр.

Тогда:

$$\pi_a = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Hg} \cdot K'}{S}.$$

При одинаковых условиях ведения процесса целый ряд постоянных может быть выделен в две константы K' и K''. (Туда же войдут постоянные, зависящие от прибора и фона).

Тогда:

$$\lg S = -\frac{(\pi_a + K'')}{K'}.$$

Практически величину π_a удобнее выражать не относительно 1 N каломельного электрода, условно принятого за нуль, а просто через длину отрезка полярографической кривой, измеряемой от точки полуволны до точки перегиба. Эта точка перегиба (конец кривой) является практически величиной постоянной и объясняется, повидимому, началом разряда OH' воды с образованием окисла ртути, причем концентрационной поляризации здесь не образуется.

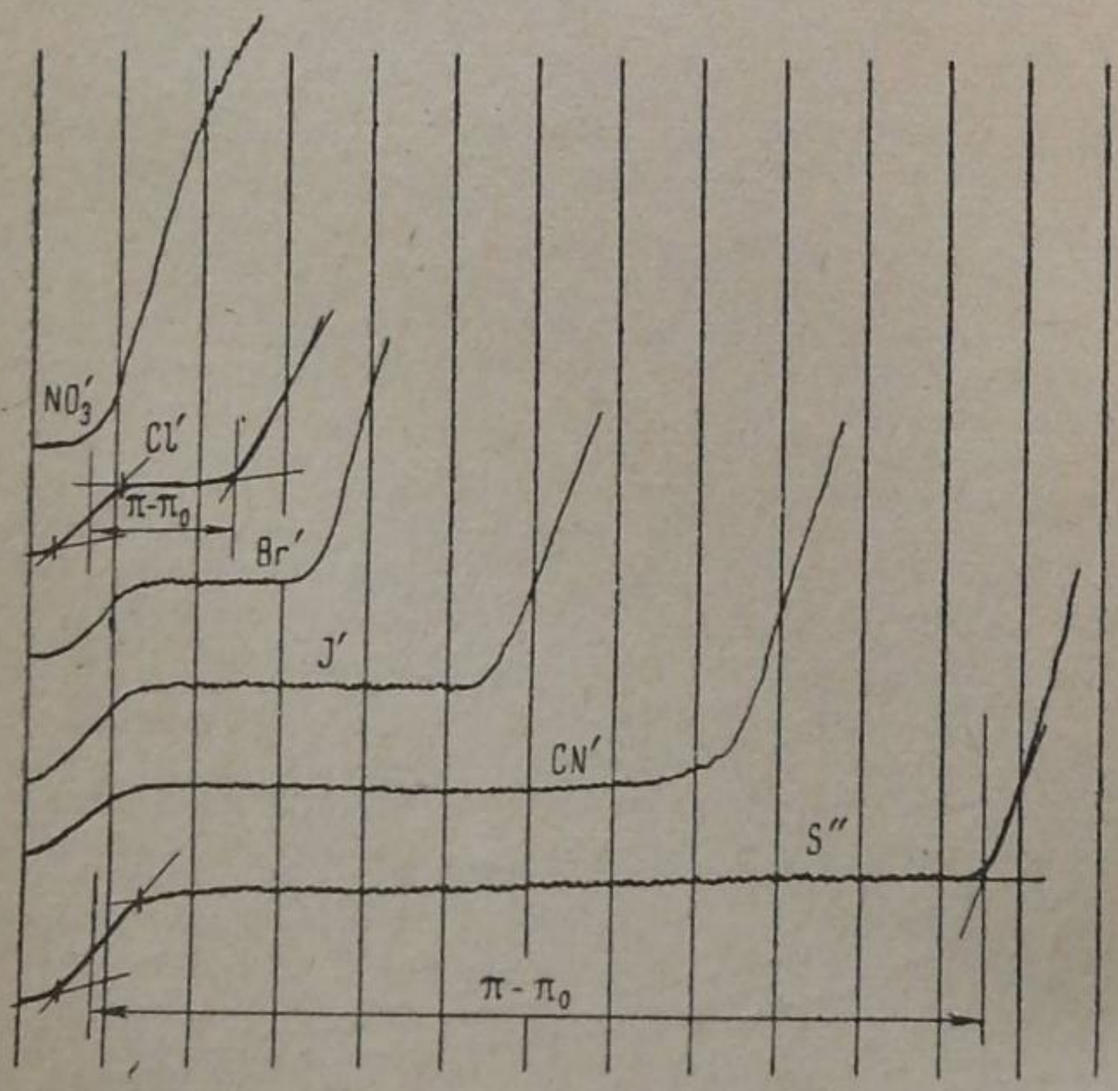


Рис. 4. Анодная поляризация капельного электрода. Полярограммы растворов 0,001 N KF, KCl, KBr, KOH, KJ, H_2S на фоне 0,1 N KNO_3

В нашей работе величину π_a мы выражаем в виде $\pi - \pi_0$. Для этого условно измеряем кривую, приняв за π_0 величину, соответствующую полуволне аниона, а за π — точку перегиба при + 0,3 V (рис. 4).

Полярографический метод требует знания величин S для каких-нибудь двух солей. Тогда могут быть определены величины K' и K'' и построена прямая $\lg S = f(\pi_a)$, охватывающая растворимости и всех других солей данного катиона.

От степени точности определения растворимости выбранных двух солей будет зависеть точность определения и всех остальных. Поэтому особенно важно выбрать эти начальные величины.

Scanned by TapScanner

Нами взяты данные Шеррилла[18], как достаточно достоверные и вошедшие во все справочники, а также данные Бродского[19], весьма близкие к данным Шеррилла.

Были приготовлены 0,001 *N* растворы анионов на фоне 0,2 *N* KNO_3, сняты полярографические кривые и измерены соответствующие величины $\pi - \pi_e$. Они равны для $Hg_2Cl_2 = 0{,}17$ V; $Hg_2Br_2 = 0{,}28$, и для $Hg_2J_2 = 0{,}48$ V. Прямая (рис. 5) построена по трем точкам: Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2. Все три точки хорошо укладываются на прямую.

Нами измерены при 25° величины $\pi - \pi_e$ для ряда солей одно- и двухвалентных анионов. Растворимость солей одновалентных анионов определялась по графику $\pi - \pi_e / \lg S$, двухвалентных — соответственно $^2/_2 (\pi - \pi_e)/\lg S$. Полученные величины проверялись по выведенному нами уравнению:

$$\lg S = -\frac{[(\pi - \pi_e) + K'']}{K'}.$$

Константы для этого уравнения при работе с данным полярографом найдены: $K' = -0{,}08757$, $K'' = +0{,}3554$.

В табл. 6 приведены $\pi - \pi_e$ и растворимости солей закиси ртути, определенные полярографически, и сопоставлены с данными Иммервара[20], Бродского[19] и др.[21,22,23] (см. рис. 5).

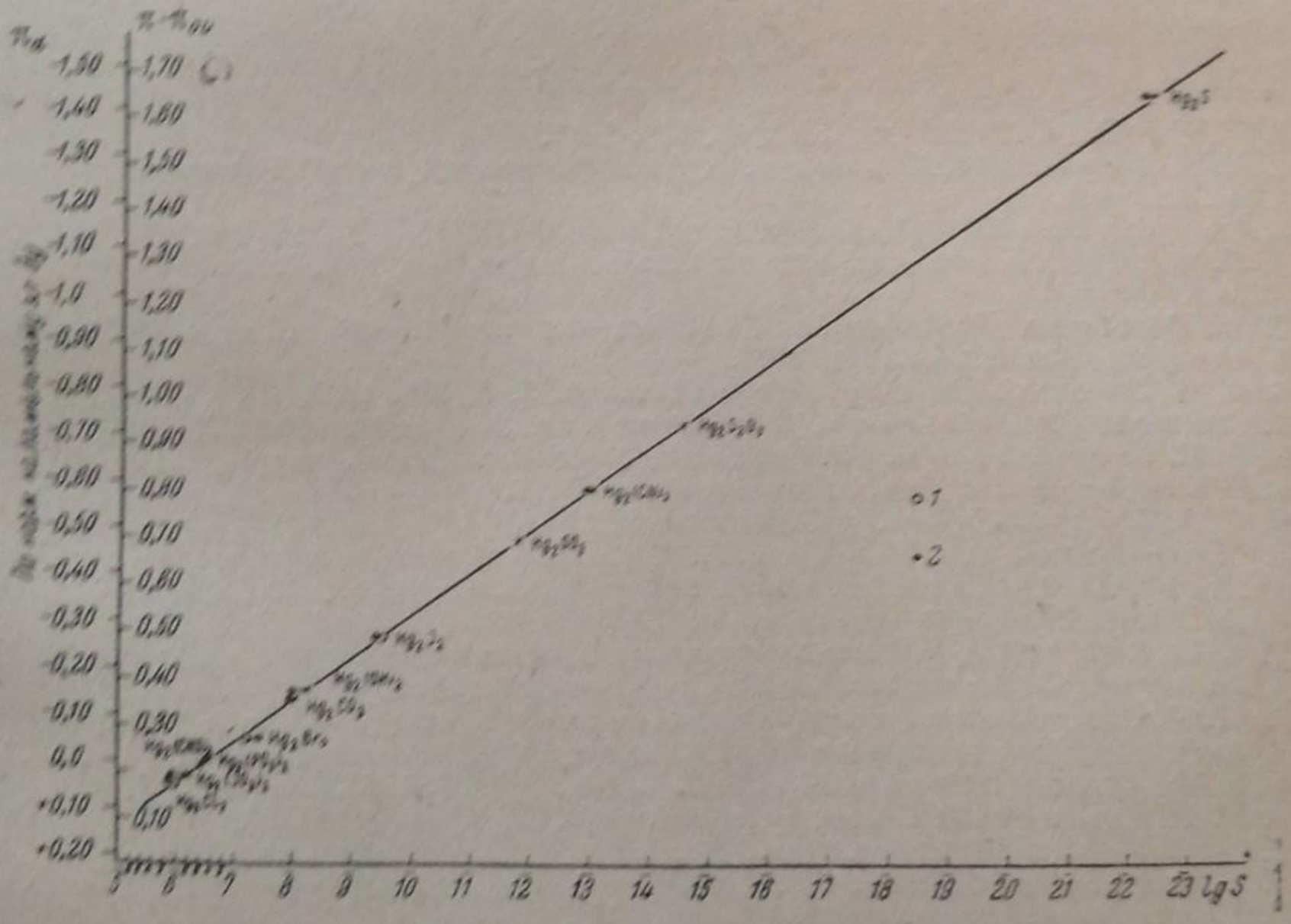


Рис. 5. Диаграмма для вычисления растворимости закисных солей ртути: *1* — данные Шеррилла; *2* — данные Бродского; × — наши данные

Следует заметить, что концентрация аниона и, следовательно, высота его волны не имеют значения при определении растворимости лишь до тех пор, пока волна аниона не станет двойной, (практически концентрация аниона не должна быть больше $2 \cdot 10^{-3}$). Достаточно удовлетворительного объяснения возникновения двойной волны, а также нарушения линейной закономерности нами пока не найдено. Возможно, что здесь имеет место образование соединения типа сулемы.

Scanned by TapScanner

Выводы

1. Определение растворимости малорастворимых солей может быть осуществлено путем прямого измерения концентрации катиона в растворе, насыщенном относительно данной соли.

Стандартная прямая «высота волны/концентрация», по которой вычисляется концентрация катиона, благодаря латентным периодам кристаллизации может быть построена на том же самом фоне (электролите), на котором производится определение растворимости.

2. Растворимость закисных солей ртути может быть вычислена по величине потенциала анода при анодной поляризации капельного электрода.

Время, необходимое для определения растворимости прямым измерением концентрации вещества в растворе, — 2 часа, для определения растворимости закисных солей ртути — 10 мин.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Б. Н. Кабанову за внимание, оказанное настоящей работе, и ценные советы.

Научный институт по удобрениям
и инсектофунгисидам
Лаборатория контроля производства

Поступило в редакцию
2 сентября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kemula, Z. Elektroch., **37**, 10, 779, 1931.
2. Е. Н. Варасова, Сборник «Современные методы физико-химического анализа», 2.
3. Гейровский, Полярографический метод, ОНТИ — Химтеорет., Л., 1937.
4. H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen, Verl. Julius Springer, Berlin 1937.
5. W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II Teil, Acad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1936.
6. Я. П. Гохштейн, Журнал общей химии, 7, 5, 789, 1937.
7. Дымов, Кубышкина, Полиэктова, Зав. лаборатория. 2, 1937.
8. Е. С. Бурксер и С. Г. Михлин, Украинск. Хемічн. журн., 12, 8, 369, 1937.
9. Т. А. Крюкова, Зав. лаборатория, 11, 1937.
10. Т. А. Крюкова, Зав. лаборатория, 3, 1938.
11. М. Л. Чепелевецкий и Т. А. Крюкова, Физико-химические методы исследования в области кислотной переработки фосфатов, 102, ОНТИ — Химтеорет. Л., 1937.
12. Е. Б. Бруцкус, Физико-химические методы исследования в области кислотной переработки фосфатов, 110, ОНТИ — Химтеорет., 1937.
13. М. Л. Чепелевецкий, Скрытые периоды кристаллизации и уравнение скорости образования зародышей кристаллов, Журнал физич. химии, **13**, 5, 1939.
14. A. Tovborg Jensen, Z. physik. Chem., **180**, 93, 1937.
15. M. Pleissner, Arb. Kais. Gesundkeitsamt, **26**, 384 — 443, 1907.
16. M. J. Sehnal, Comptes. rend., **148**, 1934, 1909.
17. J. Revenda, Collection, **6**, 453, 1934.
18. Sherrill, Z. physik. Chem., **43**, 705, 1903.
19. Brodsky, Z. Elektrochem., **35**, 833, 1929.
20. Immerwahr, Z. Elektrochem., **7**, 477, 1901.
21. Kolthoff, J. Phys. Chem., **35**, 2711, 1937.
22. Bennet, P. Phys. Chem., **38**, 577, 1934.
23. Allman, Z. Elektrochem., **16**, 263, 1910.

Scanned by TapScanner

ВЯЗКОСТЬ СМЕСЕЙ АММИАКА И ВОДЫ ПРИ 20°

В. А. Плесков и *И. Игамбердыев*

Изучена вязкость системы вода — аммиак при 20° С. Найдено, что кривая вязкости проходит через резко выраженный максимум при содержании воды около 72 мол. %.

Система H_2O—NH_3 служила предметом ряда исследований. Сюда относятся работы по термическому анализу, произведенные Эллиотом[1], Рупертом[2], Смитсом и Постма[3] и Курнаковым и Равич[4], доказавшие существование двух твердых соединений; $NH_3 \cdot H_2O$ и $2NH_3 \cdot H_2O$. Далее следует назвать работы по измерению теплот смешения жидкого аммиака с водой (см. обзор Циннера[5]), доказавшие наличие максимума, отвечающего составу $NH_3 \cdot H_2O$, и работу Кинга, Холла и Уера[6], посвященную плотности и поверхностному натяжению. Относительно вязкости этих растворов в литературе имеются лишь данные для растворов с малым содержанием аммиака. Работы Канитца[7] и Бланшара и Пуше[8], показали, что растворение аммиака сопровождается увеличением вязкости.

В этой статье излагаются результаты измерения вязкости раствора во всем интервале — от чистой воды до чистого жидкого аммиака.

Экспериментальная часть

Измерения были проведены при помощи капиллярного вискозиметра Моносзона и Плескова[9], выдерживающего давление до 15—20 *am*, причем для увеличения точности измерений и уменьшения величины поправки на кинетическую энергию протекающей жидкости (особенно сильно сказывающуюся при маловязких жидкостях) был увеличен объем протекающей жидкости (до 8 $см^3$) и уменьшен диаметр капилляра. Время истечения колебалось в пределах от 5 мин. (для жидкого аммиака) до 40 мин. (для наиболее вязких растворов), благодаря чему поправка на кинетическую энергию, вводившаяся во все измерения, даже для растворов с большим содержанием аммиака не превышала 1%. Константа вискозиметра, определенная путем измерения времени истечения воды, была равна $5{,}102 \cdot 10^{-6}$. Смеси жидкого аммиака и воды готовились путем конденсации синтетического жидкого аммиака (осушенного металлическим натрием) в пикнометрах с навесками дестиллированной воды и переливались в вискозиметр при помощи прибора из нержавеющей стали, описанного Шатенштейном[10]. Измерения вязкости производились в водяном термостате с температурой $20{,}0 \pm 0{,}02°$ С; вертикальное положение вискозиметра обеспечивалось специальным зажимом. Для увеличения точности отсчетов времени прохождение мениска мимо метки наблюдалось в горизонтальный микроскоп с 10-кратным увеличением. Каждая точка на кривой вязкости находилась путем измерений с двумя независимо приготовленными растворами как среднее из 4—6 измерений. Максимальное расхождение между параллельными измерениями не превышало 0,6%, обычно составляя не более 0,2—0,4%.

Результаты измерений

Полученные нами данные приведены в табл. 1 и на рис. 1. Значения плотности растворов, необходимые для расчета вязкости и помещенные в графе 2, были найдены интерполяцией данных Кинга, Холла и Уера[6]. Для сравнения с данными Канитца и Бланшара и Пуше (пунктирная кривая на рис. 1) нами была определена вязкость растворов с содержанием 88,90 и 96,40% воды также и при 25,0°; как видно из рисунка, совпадение наших данных с литературными вполне удовлетворительное.

Scanned by TapScanner

Таблица 1

Вязкость смесей воды с жидким аммиаком при 20,0°

Содержание H_2O в мол. %	Плотность в $г/см^3$	Вязкость в пуазах	
0	0,6103	0,00146	
7,40	0,6468	0,00184	
14,37	0,6817	0,00240	
20,38	0,7088	0,00305	
26,16	0,7344	0,00386	
31,68	0,7586	0,00503	
36,98	0,7828	0,00628	
42,35	0,8041	0,00763	
47,65	0,8240	0,00928	
52,25	0,8399	0,01055	
57,05	0,8556	0,01160	
61,86	0,8702	0,01249	
66,61	0,8844	0,01295	
71,23	0,8981	0,01303	
75,77	0,9116	0,01292	
80,17	0,9250	0,01267	
85,87	0,9432	0,01216	
88,90	0,9558	0,01166	0,01001 (25°)
92,27	0,9678	0,01120	
96,40	0,9835	0,01075	0,00931 (25°)
100,00	—	0,01009	

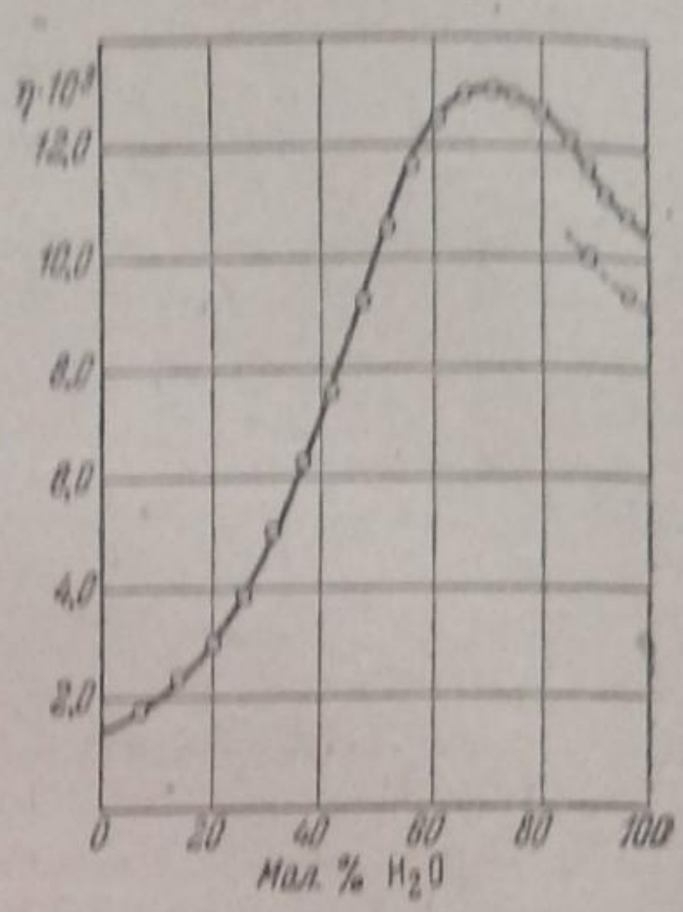


Рис. 1

Значение вязкости чистого жидкого аммиака (0,00146) несколько ниже результата, полученного ранее Моносзоном и Плесковым[9] (0,00148); различие, однако, невелико и, вероятно, объясняется сравнительно большой величиной поправки на кинетическую энергию протекающей жидкости в работе Моносзона и Плескова. Из кривой вязкости видно, что система $NH_3 - H_2O$ обладает ясно выраженным максимумом вязкости при содержании около 72% воды, что отвечает составу, промежуточному между $NH_3 \cdot 2H_2O$ и $NH_3 \cdot 3H_2O$. Возможность существования в растворе гидратов такого состава не исключена, однако, одно лишь наличие максимума кривой вязкости не может служить доказательством этого. Дальнейшее изучение системы $NH_3 - H_2O$, в особенности измерение температурного коэфициента вязкости, даст основания для более определенных выводов.

Москва
Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория сжиженных газов

Поступило в редакцию
25 сентября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. D. Elliot, J. Phys. Chem., **28**, 887, 1924.
2. F. F. Rupert, J. Am. Chem. Soc., **31**, 866, 1909; **32**, 748, 1910.
3. A. Smits und S. Postma, Z. anorg. Chem., **71**, 252, 1911.
4. Н. Курнаков и М. Равич, Известия института физико-химич. анализа, **6**, 182, 1933.
5. K. Zinner, Z. gesamte Kälte-Ind., **41**, 28, 1934.
6. H. King, J. Hall and G. Ware, J. Am. Chem. Soc., **52**, 5132, 1930.
7. A. Kanitz, Z. physik. Chem., **22**, 340, 1897.
8. A. Blanchard and H. Poushee, J. Am. Chem. Soc., **34**, 30, 1912.
9. А. Моносзон и В. Плесков, Журнал физич. химии, **3**, 236, 1932.
10. А. Шатенштейн и А. Моносзон, Журнал физич. химии, **3**, 3, 1932.

Scanned by TapScanner

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СЕРНИСТОГО АЛЮМИНИЯ

И. А. Коршунов

Теплота образования сульфида алюминия определена косвенным методом Сабатье[1], исходя из измерений величины теплового эффекта разложения сернистого алюминия водой. Методика этих измерений имеет недостатки, и поэтому полученные результаты следует считать ориентировочными.

Мы предприняли измерение величины теплового эффекта, развивающегося при взаимодействии металлического алюминия и серы прямым путем по методу, описанному в работах Капустинского и Коршунова[2].

Для измерений была использована пудра металлического алюминия состава: Al — 99,91%, Cu — 0,008%, Fe — 0,01%, Si — 0,008%. Реакция велась в атмосфере сухого и чистого водорода, зажигание смеси металла и порошка ромбической серы производилось с помощью алюминиевой проволоки.

Нужно заметить, что алюминий с большим трудом вступает в реакцию с серой. Часто начавшийся процесс не охватывает всю массу смеси, а ограничивается только небольшим участком ее, поэтому нам пришлось проделать большое число опытов для того, чтобы отобрать вполне надежные результаты (см. табл. 1).

Таблица 1

№ опытов	Константа Ньютона за ½ мин.	Подъем температуры с поправкой на радиацию	Водяное число калориметра	Всего выделилось тепла в *кал.*	Взято миллимолей	
					серы	алюминия
1	2	3	4	5	6	7
1	0,000211	0,4560	670,0	305,52	6,9424	4,7059
2	0,000203	0,4605	672,0	309,46	7,0044	4,8985
3	0,000221	0,7013	663,5	465,31	10,8921	7,4155
4	0,000189	0,7052	668,1	471,14	11,4480	7,4213
5	0,000195	0,6984	667,9	466,46	11,0024	7,9811
6	0,000198	0,6011	665,0	399,97	10,9056	7,8002

№ опытов	Образовалось миллимолей H_2S	Теплота образования H_2S в *кал*	Поправка на теплоту зажигания смеси	Теплота реакции серы с алюминием в *кал*	% перехода серы ромбич. в сульфидную	Теплота образования сульфида алюминия в *кал*
8	9	10	11	12	13	14
1	0,0400	0,19	29,03	276,30	98,51	121 905
2	0,0393	0,19	31,15	278,12	98,67	121 405
3	0,0375	0,18	31,88	433,25	98,27	121 849
4	0,0403	0,19	32,10	438,85	97,94	121 053
5	0,0368	0,18	29,23	436,96	98,54	121 316
6	0,0462	0,22	30,01	369,74	83,89	121 759
					Среднее . .	121 548

Scanned by TapScanner

Таким образом, при 25° С теплота образования кристаллического сернистого алюминия по реакции

$$2\,[Al]_{а} + 3\,[S]_{ромб} = [Al_2S_3]_{кристалл}$$

составляет

$$\Delta H = -121\,550 \pm 400\ кал/моль$$

Выводы

В настоящей работе определена теплота образования кристаллического сернистого алюминия прямым путем при 25° С ($\Delta H_{298,1} = -121\,550$ *кал*).

Автор выражает глубокую благодарность А. Ф. Капустинскому за интерес, проявленный им к этой работе.

Горький
Государственный университет

Поступило в редакцию
11 сентября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Sabatier, Annales de Chimie et de Physique, (5), 22, 22, 1881.
2. Капустинский и Коршунов, Журнал физич. химии, **11**, 211, 1938; **11**, 221, 1938.

Технический редактор **В. С. Григорьев**

Сдано в набор. 27/IV 1939 г. Подписано к печати 14/VII 1939 г. 9 п. л., уч-авт. 16. Тираж 2500. Бум. 70×108 Уполн. Главлита РСФСР № А-11818 АНИ № 1760 Зак. 557

18-я тип. треста «Полиграфкнига», Москва, Шубинский пер., 10

Scanned by TapScanner

О КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ [1)]

А. Абкин и С. Медведев

Настоящая работа имеет целью выяснение кинетических закономерностей реакции полимеризации 1,3-бутадиена, протекающей в присутствии металлического натрия. Эта реакция подробно исследована Циглером с сотрудниками[1], которые дали весьма наглядную и правдоподобную схему действия натрия и других щелочных металлов.

Работы же по полимеризации 1,3-бутадиена, в которых дана количественная трактовка процесса, относятся, главным образом, к термополимеризации[2] и к полимеризации в эмульсиях[3].

При предварительном исследовании выяснилось, что реакция полимеризации 1,3-бутадиена в присутствии металлического натрия весьма чувствительна к кислороду, что наряду с чувствительностью к свету определило условия экспериментальной работы. Изучение полимеризации бутадиена проводилось в жидкой и газовой фазах.

Аппаратура и методика

Исходным продуктом для получения бутадиена являлся тетрабромид (т. пл. 117° С) подвергнутый пятикратной перекристаллизации из этилового спирта. Восстановление тетрабромида производилось цинковой пылью в бензольном растворе по способу, описанному Шиловым и Смирновым[4]. Реакция проводилась на специально сконструированной установке, обеспечивающей получение бутадиена в атмосфере азота, тщательно освобожденного от кислорода (рис. 1). Аппаратура позволяла осуществить многократное фракционирование бутадиена в вакууме и распределение его по ампулам, из которых он в дальнейшем переводился в систему для изучения процесса полимеризации.

Пары бутадиена, освобожденные от паров бензола, спирта и воды, конденсировались в приемнике, охлаждаемом смесью твердой углекислоты с ацетоном. Фракционирование производилось после эвакуирования системы (приемник с бутадиеном охлаждался жидким воздухом), причем в последующий приемник переводилось около $^2/_3$ бутадиена, и установка перепаивалась. Аналогичным образом проводилась его дальнейшая разгонка и наполнение ампул. Показателем чистоты полученного продукта являлось отсутствие вымораживающихся из бутадиена при температуре —78° С примесей. Существующие методы[5] количественного определения дивинила не отличаются достаточной точностью и не являются достоверными для определения весьма малых количеств посторонних примесей.

Полимеризация 1,3-бутадиена в конденсированной фазе

Изучение жидкофазной полимеризации бутадиена проводилось в приборе, изображенном на рис. 2. Толстостенный реакционный сосуд, изготовленный из стекла „Дюран", и соединительные стеклянные трубки впаивались при помощи сплава Вуда в гайки, ввинчиваемые в металлический двусторонний вентиль *4*. Применение металлического вентиля делало возможным проведение опытов при повышенных давлениях, причем его устройство позволяло производить различные манипуляции, обеспечивающие проведение опытов в отсутствии кислорода, введение в реакционный сосуд кислорода и дивинила во время опыта или, наоборот, их удаление из системы.

---

1) Статья, напечатанная в Trans. Farad. Soc., 23, № 177, 286, 1936 г., переработана и дополнена новыми исследованиями по кинетике сорбции бутадиена полимером и определению коэффициента диффузии при различных температурах, что позволило сделать более точные расчеты некоторых кинетических величин.

Scanned by TapScanner

Введение в реакционный сосуд металлического натрия (25—40 *мг*) в виде проволоки диаметром 0,4 *мм* осуществлялось через специальный отросток *3* в токе чистого азота. Ввод бутадиена из ампулы *12* в реакционный сосуд, охлаждаемый жидким воздухом, производился в вакууме, причем о его количественной конденсации судили манометрически.

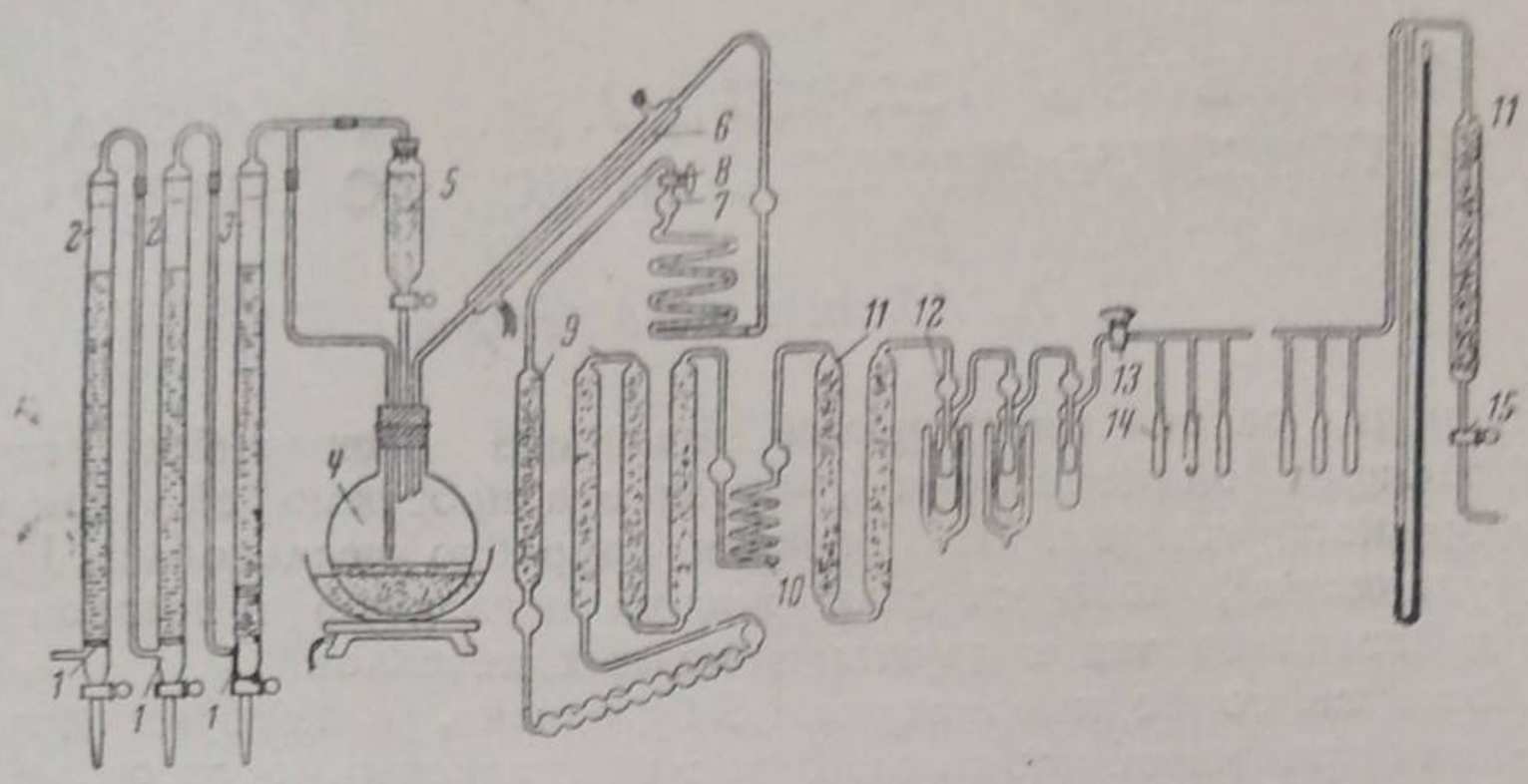


Рис. 1. Прибор для получения бутадиена.

1 — пористые стеклянные фильтры; *2* — колонки со щелочным раствором пирогаллола; *3* — колонка с крепкой серной кислотой; *4* — реакционный сосуд; *5* — воронка с этиловым спиртом; *6* — холодильник Либиха; *7* — промывалка с насыщенным раствором хлористого кальция; *9* — трубки с хлористым кальцием и парафином; *10* — промывалка с α-бромнафталином; *11* — трубка с едким кали; *12* — ловушки для 1,3-бутадиена; *13*, *8* — предохранительные краны; *14* — ампулы для бутадиена; *15* — кран, соединяющий установку с вакуумом.

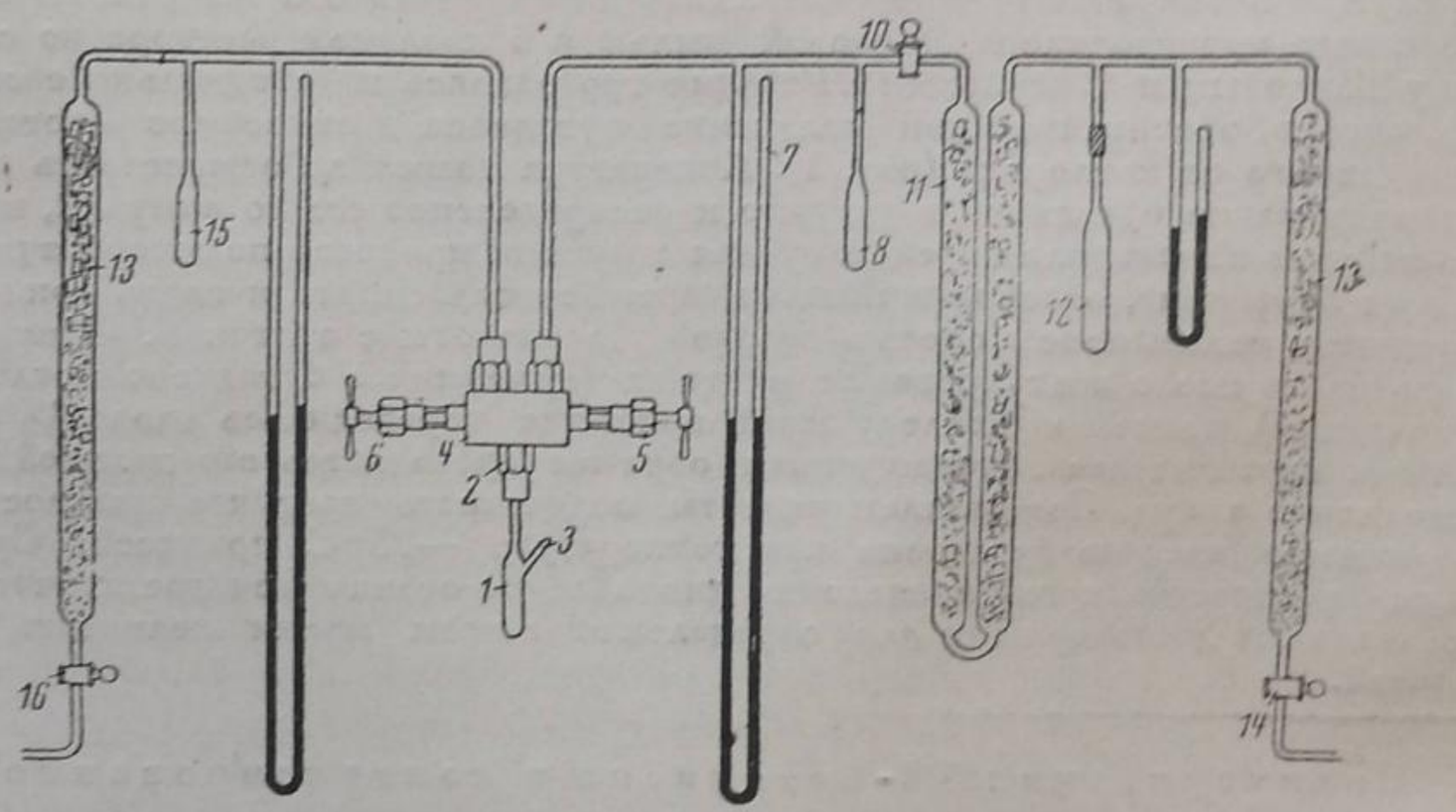


Рис. 2. Прибор для изучения жидкофазной полимеризации бутадиена.

1 — реакционный сосуд; *2* — металлическая гайка; *3* — отросток для ввода металлического натрия; *4* — металлический вентиль; *5*, *6* — затворы; *7* — ртутный манометр; *8*, *15*, *12* — ампулы для бутадиена; *10* — предохранительный кран; *11*, *13* — трубки с хлористым кальцием и едким кали; *14*, *16* — краны, соединяющие установку с вакуумом.

Реакция полимеризации проводилась в термостате (±0,25°). Прекращение опыта осуществлялось замораживанием реакционного сосуда смесью твердой углекислоты с ацетоном. Удаление непрореагировавшего бутадиена производилось при пониженной температуре в вакууме. В каждом опыте определялось количество натрия, бутадиена и

Scanned by TapScanner

количество полученного полимера. Воспроизводимость отдельных опытов, если пользоваться бутадиеном, полученным в один прием, вполне удовлетворительная; отклонения составляют не более 3% от веса взятого бутадиена.

Полимеризация бутадиена в паровой фазе

В процессе работы [1]) было сделано наблюдение, что газообразный бутадиен также полимеризуется в присутствии металлического натрия. Для изучения этой весьма своеобразной реакции была создана специальная установка, изображение которой дано на рис. 3.

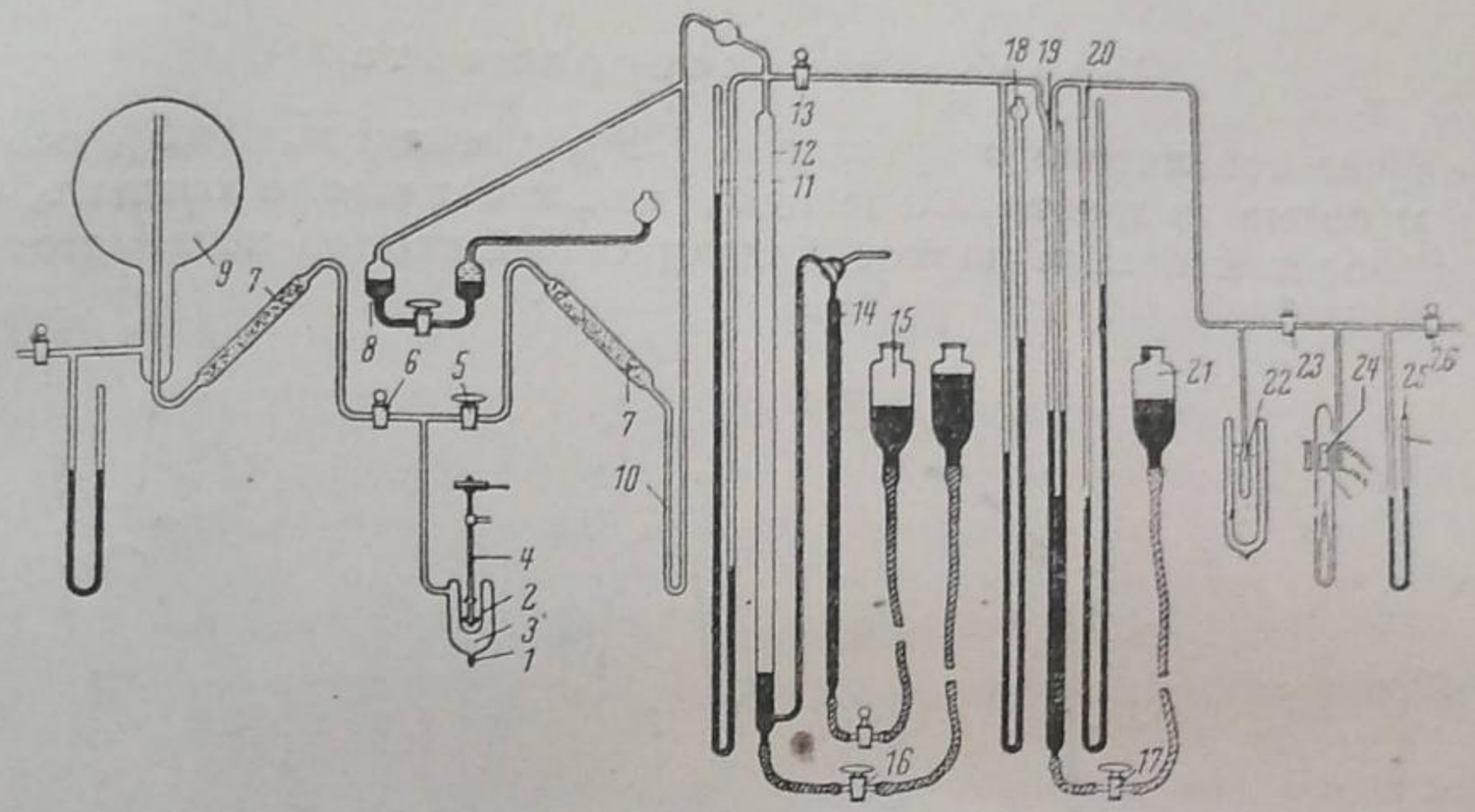


Рис. 3. Прибор для изучения газофазной полимеризации бутадиена.
1 — реакционный сосуд; *2* — слой металлического натрия; *3* — отросток для припаивания ампулы с Na; *4* — мешалка; *5*, *6*, *13*, *16*, *17*, *23* — предохранительные краны; *7* — трубки с золоченым асбестом; *8* — манометр Гюйгенса; *9* — запасной резервуар; *10* — трубка для улавливания паров ртути; *11*, *18*, *20* — ртутные манометры; *12* — бюретка для бутадиена; *14* — бюретка для кислорода; *15*, *21* — уравнители давления; *19* — бюретка с ртутным затвором; *22* — ампула с бутадиеном; *24* — электромагнитная разбивалка; *25* — укороченный манометр; *26* — кран, соединяющий установку с вакуумом.

Аппаратура для газовой полимеризации отличалась тем, что на ней можно было производить наблюдения над ходом полимеризациии волюметрически (при постоянном давлении) или манометрически (при постоянном объеме), причем опыты могли проводиться в значительном интервале давлений (от малых давлений до атмосферного) и при различных объемах системы. Первый способ обладает тем преимуществом, что константа получается в результате непосредственных измерений и поэтому для сравнения экспериментальных данных он оказывается более удобным, чем манометрический способ.

Реакционный сосуд *1* в этом случае представлял собой дьюаровский стаканчик, на внутреннюю поверхность *2* которого наносился слой металлического натрия желаемой толщины. Возгонка металлического натрия производилась в высоком вакууме, причем ампула с натрием и реакционный сосуд нагревались в тигельной печи до температуры 250—280° С, а вогнутая часть дьюаровского стаканчика охлаждалась твердой углекислотой. После возгонки ампулу *3* с остатками натрия отпаивали.

Для получения воспроизводимых результатов необходимы тщательная промывка всей системы чистым азотом и возможно полное эвакуирование, что достигалось ртутными насосами Ланг мюра. Необходимым также оказалось полное устранение паров ртути, дезактивирующих натрий, для чего в систему, между реакционным сосудом и всеми приборами со ртутью, впаивали трубки *7*, наполненные золоченым асбестом.

Реакционный сосуд соединялся с системой манометров, бюреток, уравнителей давления и других приспособлений, обеспечивающих необходимую точность измерений. Незначительные изменения давления (при атмосферном давлении) в реакционном сосуде регистрировались весьма чувствительным горизонтальным манометром *8* типа Гюйгенса. В опытах как при атмосферном, так и при пониженных давлениях постоянство давления достигалось поднятием ртути в бюретке *12*, причем соответствующее изменение объема характеризовало скорость процесса.

Бутадиен вводился в систему из ампулы, капиллярный конец которой разбивался (в высоком вакууме) электромагнитной разбивалкой *24*.

---

[1]) Наблюдения относятся к 1934 г.

Scanned by TapScanner

Аппаратура была сконструирована таким образом, что она позволяла вводить новые порции бутадиена в правую часть системы *23*, не прерывая полимеризации.

В систему была включена бюретка *14* для кислорода, действие которого было исследовано на процесс полимеризации. В известных случаях кислород применялся для полного отравления процесса.

Воспроизводимость результатов на одном и том же слое получается вполне удовлетворительная. На разных слоях достигнуть полной воспроизводимости не удается, что вполне понятно, так как скорость полимеризации сильно зависит от дисперсности и толщины слоя натрия, величины его поверхности, от объема сосуда и от других факторов, сохранение постоянства которых в различных опытах весьма затруднительно. Поэтому все сравнительные измерения были выполнены с одним и тем же слоем натрия

Результаты эксперимента

В случае технического бутадиена (79% бутадиена, 19,5% псевдобутилена и сотые процента альдегида), как и следовало ожидать, опыты воспроизводятся весьма плохо. Индукционный период колеблется от 20

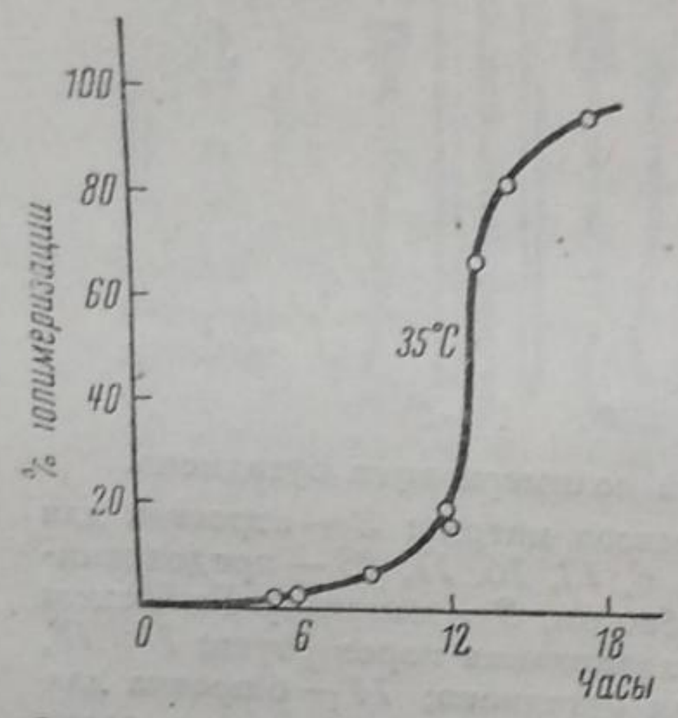


Рис. 4. Полимеризация в жидкой фазе. На оси ординат — процент полимеризации бутадиена; на оси абсцисс — время.

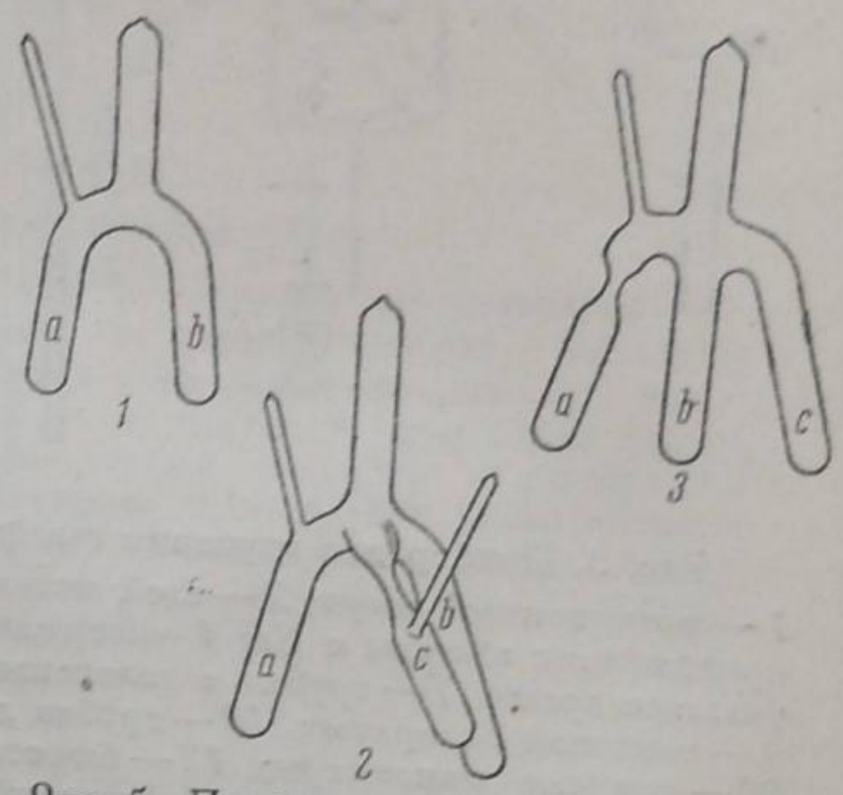


Рис. 5. Приборы для установления гетерогенности процесса полимеризации бутадиена.

до 100 час. Стадия заметной полимеризации в различных опытах имеет также различную продолжительность. Отсутствие воспроизводимости связано не столько с присутствием больших количеств псевдобутилена, который оказывает мало заметное действие, сколько с наличием небольших, иногда аналитически неопределимых, количеств других веществ, главным образом, альдегидов.

Однозначные результаты получаются только в случае тщательно очищенного бутадиена и при проведении опытов в отсутствии света и кислорода. Индукционного периода в этом случае вовсе не наблюдается (рис. 4).

Процесс сначала протекает с возрастанием скорости и по истечении некоторого периода становится стационарным. Форма кривой (см. рис. 4) процент полимеризации — время весьма походит на форму аналогичных кривых реакций, протекающих по механизму разветвляющихся цепей („вырожденные взрывы“). Сходство это, однако, исключительно внешнее. Действительно, в случае энергетических или материальных цепей, звеньями которых являются относительно неустойчивые соединения типа свободных радикалов, после перерыва процесса (например, быстрого охлаждения) и его дальнейшего возобновления должны были бы получиться результаты, не укладывающиеся в рамки кинетической непрерывности. Опыты, поставленные с замораживанием реакционной системы жидким воздухом, дали, однако, результаты, вполне тождественные с результатами, полученными за то же время без перерыва. То же

Scanned by TapScanner

самое, но в еще более наглядной форме наблюдается в случае полимеризации в газовой форме и является убедительным доказательством того, что в данном случае процесс полимеризации протекает через устойчивые химические соединения.

В связи с весьма правдоподобными представлениями Циглера о протекании процесса полимеризации диеновых углеводородов в присутствии щелочных металлов через металло-диеновые промежуточные соединения и в связи с предполагавшейся некоторыми исследователями гомогенностью изучаемого процесса,[6] нами были поставлены опыты в сосудах, изображенных на рис. 5. В сосуде *1* реакция вначале проводилась в колене *a*. После того как степень полимеризации достигала определенной величины, жидкость посредством наклона аппарата переливалась в *b*. При этом наблюдается весьма интересное явление: полимеризация продолжается в *a* и через некоторое время жидкость в *b* полностью исчезает. Скорость этой газовой полимеризации соответствует скорости полимеризации в жидкой фазе, т. е. при одинаковых давлениях скорости жидкофазной и парофазной полимеризации одинаковы.

Эти опыты, однако, не исключают возможности гомогенного процесса, так как скорость последнего, определяемая концентрацией натрий-бутадиеновых соединений, должна быть мала по сравнению со скоростью процесса, протекающего в присутствии натрия, где, следовательно, все время происходит образование новых натрий-бутадиеновых молекул. Отсутствие гомогенного процесса, однако, легко доказывается опытами в сосудах *2* и *3*.

В сосуде *2* колена расположены таким образом, что после переливания жидкости из *a* и *b* можно из *c*, в котором находится ртуть, перелить последнюю в *a* и, закрыв ртутью полимер, устранить возможность газовой полимеризации. Опыты в сосуде *3* отличались от опытов в сосуде *2* только тем, что после переливания колено *a* с натрием и полимером отпаивалось, и тем самым исключалась возможность отравления гомогенного процесса парами ртути. Опыты в сосудах *2* и *3* показали, что перелитая жидкость, даже после стояния, в течение многих месяцев не полимеризуется. Этим однозначно устанавливается гетерогенный характер полимеризации бутадиена в присутствии натрия.

При исследовании жидкофазной полимеризации было обнаружено отравляющее действие кислорода, легко объясняемое разрушением кислородом натрий-бутадиеновых соединений. Это явление, повидимому, весьма типично для полимеризации диеновых углеводородов, протекающей под влиянием щелочных металлов. В других случаях, особенно там, где в основе полимеризации лежит резко выраженный цепной механизм, как, например, при автополимеризации хлоропрена[7], кислород является положительным фактором для скорости процесса.

Выше было уже отмечено, что при одинаковых давлениях жидкофазная и парофазная полимеризация кинетически вполне тождественны. Поэтому при парофазной полимеризации наблюдаются те же особенности, только в еще более выпуклой и наглядной форме. Кроме того результаты, полученные при изучении парофазной полимеризации, дают возможность описать более подробно кинетику процесса.

Прежде всего здесь удается показать так же, как при полимеризации в жидкой фазе, что перерыв в проведении реакции (в этом случае удобнее не замораживать, а откачивать бутадиен из реакционного сосуда), не вызывает нарушения нормального хода процесса.

На рис. 6 приведена типичная кривая полимеризации на тонком слое натрия, полученная из опыта, проведенного при постоянном давлении ($p = 742$ *мм* Hg) и при 30° С. В отмеченных точках бутадиен был откачан и снова пущен в систему. Следует отметить, что после эвакуирования прежняя скорость восстанавливается только через некоторое

Scanned by TapScanner

время, так как после впуска бутадиена в эвакуированный сосуд всегда наблюдается повышенная скорость вследствие растворения мономера в полимере (на рис. 6 это время вычтено). Здесь также показан весь начальный нестационарный период, заключающийся в постепенном образовании натрий-бутадиеновых соединений, пока весь натрий в слое не прореагировал.

На рис. 7. приведен один из опытов, иллюстрирующих влияние кислорода. Кривой *1* выражается скорость реакции во времени до прибавления, а кривой *2* — после прибавления кислорода. Эти опыты были выполнены с толстым слоем полимера, поэтому накладывающиеся эффекты растворения здесь весьма велики. При значительном времени соприкосновения кислорода с натрий-бутадиеновым полимером полимеризация совсем прекращается. Существенная разница наблюдается между полимеризацией на толстых и тонких слоях натрия. Отличие заключается в том, что в случае толстослойного катализатора в системе всегда имеется металлический натрий,

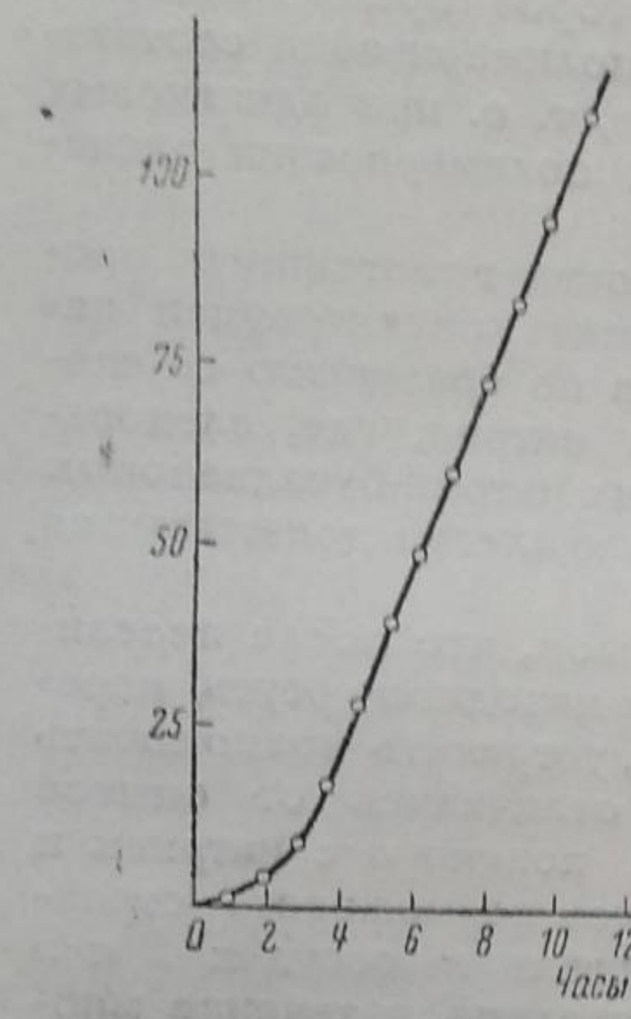


Рис. 6. Полимеризация в газовой фазе. На оси ординат — количество прореагировавшего бутадиена в $см^3$; на оси абсцисс — время.

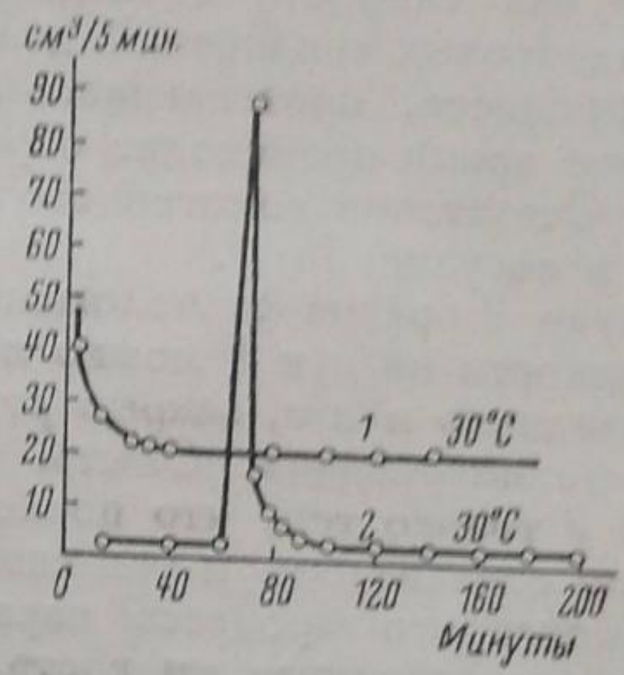


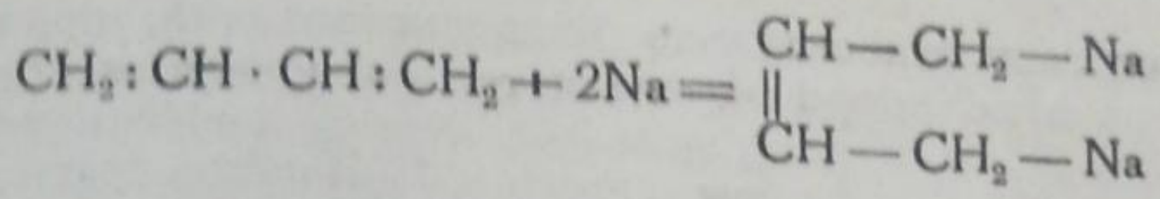
Рис. 7. Полимеризация на полимере, обработанном кислородом.

к которому диффундирует бутадиен, образуя новые натрий-бутадиеновые центры. Это является фактором, увеличивающим скорость. С другой стороны, увеличение толщины слоя полимера служит постепенно растущим препятствием для проникновения бутадиена к натрию. Кроме того при быстрой откачке, в случае толстых слоев, происходит отслаивание полимера, и обнажаются новые поверхности натрия, что влечет за собою увеличение скорости. В результате этих явлений получаются менее отчетливые результаты. Поэтому систематические опыты по полимеризации в газовой фазе были проведены на тонких слоях натрия. В этом случае вслед за некоторым периодом возрастающей скорости наступает вполне стационарная реакция.

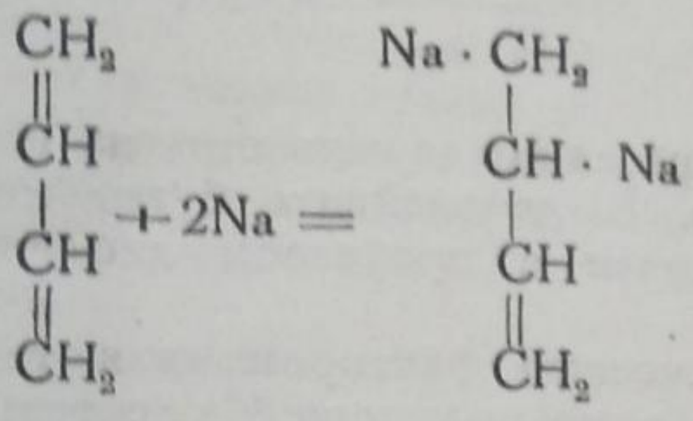
Механизм и кинетика полимеризации

Данные работы Циглера и результаты, полученные нами, приводят к следующей общей схеме механизма реакции полимеризации бутадиена в присутствии натрия. Бутадиен реагирует с натрием не только 1,4, но и 1,2 атомами углерода, образуя первичные динатровые соединения (реакции A и A′). Реакция полимеризации заключается в последовательном присоединении бутадиеновых молекул к этим соединениям (реакции B и B′).

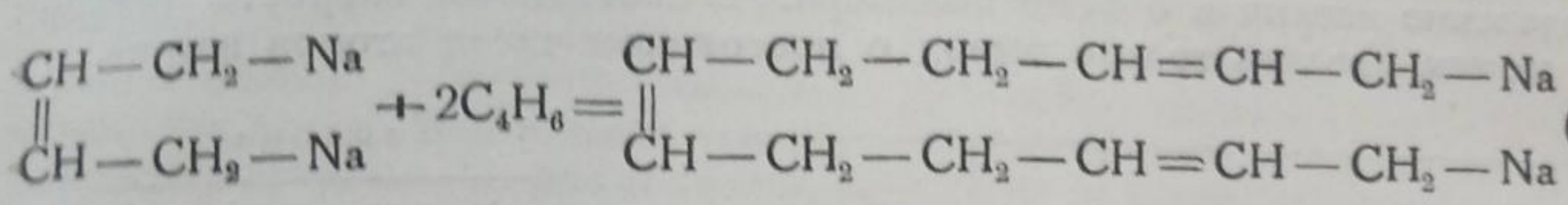
Scanned by TapScanner



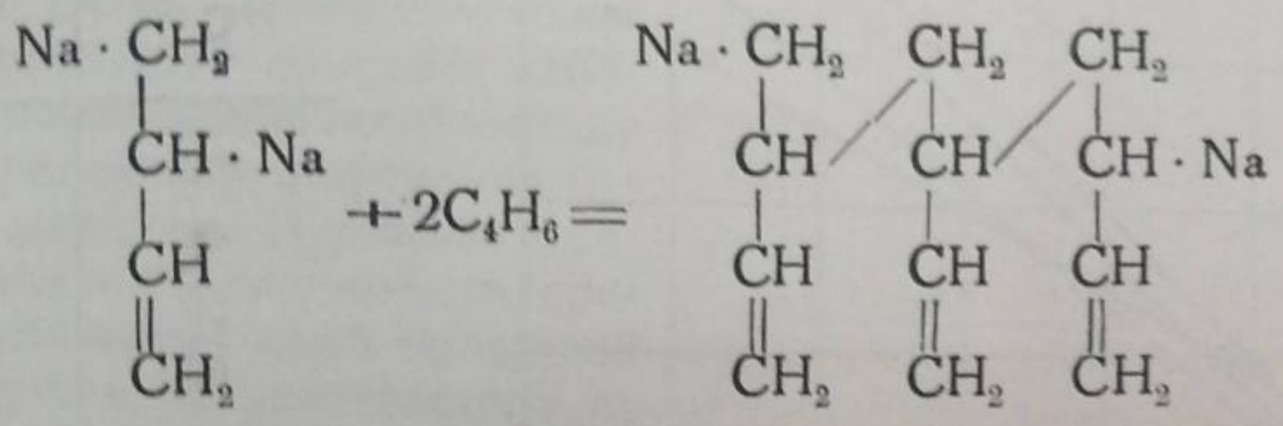
(A)



(A')



(B)



(B')

В обоих случаях процесс полимеризации можно представить как последовательное внедрение бутадиеновых молекул между углеродом и натрием натрий-органического соединения.

Представления Бергмана[8] об образовании мононатриевых соединений типа свободных радикалов мало вероятны и не отвечают опытным данным, которые подтверждают значительную устойчивость образующихся натрий-бутадиеновых молекул.

Исходя из предложенных выше схем, следует, что натрий все время как бы передвигается к периферическим частям и концентрирован на поверхности полимера, где он реагирует с предварительно адсорбированным бутадиеном, что могло бы объяснить гетерогенный характер полимеризации. Эта общая схема, за исключением чисто поверхностного характера процесса, как это будет показано далее, подтверждается кинетикой процесса. Формальное сходство с цепной кинетикой заключается в том, что в данном случае „активными центрами“ являются сами продукты реакции — натрий-бутадиеновые соединения, все время обладающие способностью реагировать с молекулами бутадиена. Как предполагает Циглер и подтверждается нашими исследованиями, скорость образования первичных натрий-бутадиеновых соединений из натрия и бутадиена значительно меньше скорости дальнейших актов присоединения бутадиена к готовым натрий-органическим соединениям; таким образом, появление в единицу времени небольшого числа первичных центров обусловливает реагирование громадного числа бутадиеновых молекул. Поэтому пока в системе имеется металлический натрий, наблюдается нестационарный период, аналогично явлениям „вырожденного взрыва“, где разветвление цепи осуществляется в результате медленно протекающей параллельной или последовательной реакции. В данном случае такой параллельной реакцией, ведущей к образованию нового „активного центра“, является реакция между бутадиеном и металлическим натрием.

В настоящее время мы обладаем данными, позволяющими произвести более строгую трактовку реакции, протекающей в объеме полимера. Изучение явлений растворений бутадиена в полимере, предварительно дезактивированном кислородом, показало, что содержание мономера

Scanned by TapScanner

в полимере достигает относительно больших величин, причем концентрация бутадиена в полимере определяется равновесным соотношением:

$$\frac{C_{газ}}{C^n_{полимер}} = \text{const} \qquad (1)$$

и в течение всего процесса поддерживается на постоянном или близком к постоянному уровню. В дальнейшем будет показано, что скорость реакции находится в связи с процессом диффузии бутадиена в слой полимера.

Следующим кинетическим фактором являются концентрация и распределение натрия в объеме полимера. Из постоянства скорости реакции мы можем сделать только вывод о постоянном числе атомов натрия.

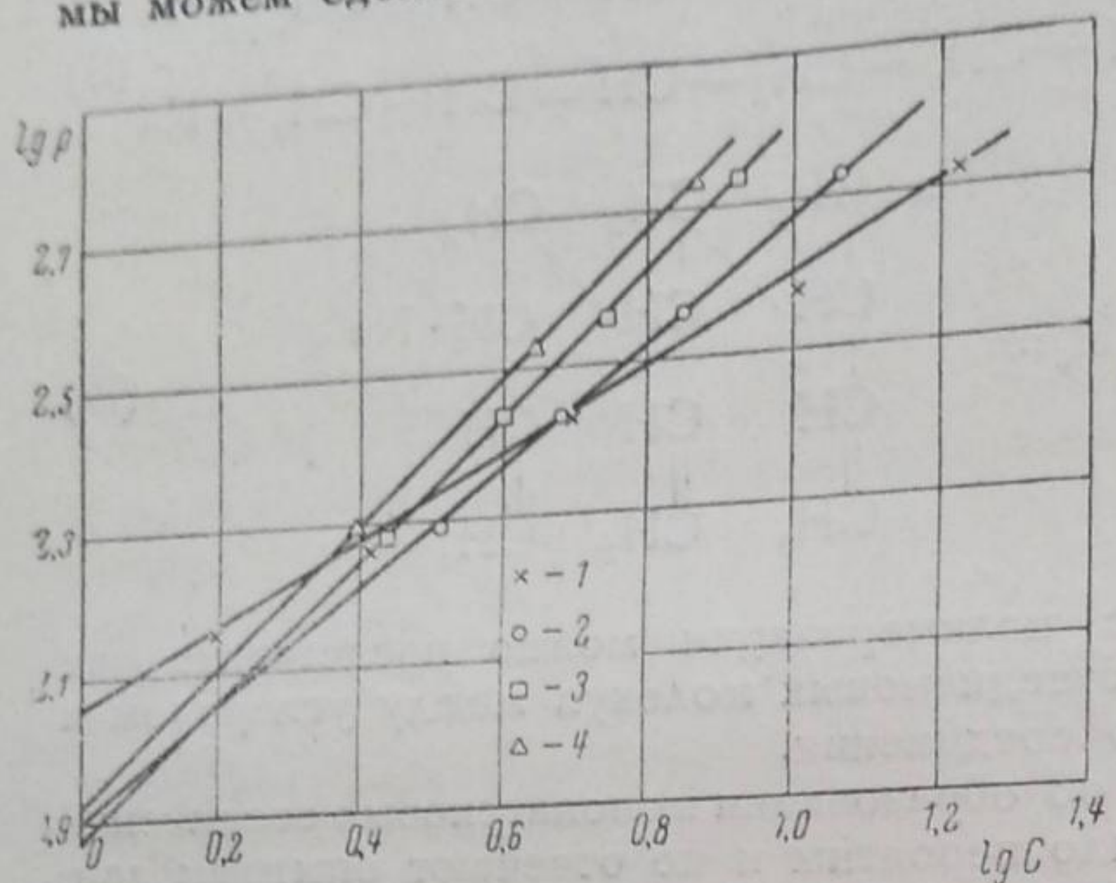


Рис. 8. Изотермы сорбции бутадиена на полимере. *1*—30° С; *2* — 40° С; *3*—50° С; *4*—60° С.

Таблица 1

$t°$ С	n
30	0,54
40	0,75
50	0,94
60	0,94

Однако, как было отмечено раньше, молекулы бутадиена реагируют с натрий-органическими соединениями не только по месту 1 и 4, но и по месту 1 и 2. Отсутствие нитевидных кристаллитов в растянутом бутадиеновом каучуке также говорит в пользу переплетенной сетчатой структуры.

Поэтому предположение о более или менее равномерном распределении атомов натрия в объеме полимера надо считать весьма правдоподобным, и в качестве средней величины для его концентрации можно принять величину, определяемую из анализа.

Если принять во внимание, что коэффициент распределения

$$a = \frac{p}{C^n}, \qquad (2)$$

то скорость полимеризации, которую мы измеряем манометрически определяется уравнением:

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{K}{a^{1/n}} \cdot p^{1/n}. \qquad (3)$$

(В коэффициент скорости входит также постоянная концентрация натрия). Для вычисления величины n напишем выражение (2) в виде логарифмического уравнения.

Из рис. 8, на котором представлены изотермы сорбции бутадиена при 30, 40, 50 и 60° С, видно, что, при графическом изображении $\lg C$ как функции $\lg p$, в измеренном интервале давлений получаются вполне удовлетворительные прямые линии (p — давление; C — равновесная концентрация бутадиена в 1 $см^3$ полимера). Значения величины n определяем из наклона прямых.

Scanned by TapScanner

Как видно из полученных данных (табл. 1), величина n растет и с повышением температуры стремится к единице.

Подставляя соответствующее значение величины n в уравнение (3), мы видим, что в изученной зоне температур порядок реакции полимеризации может меняться в зависимости от температуры, от первого до второго.

Действительно, для согласования уравнения (3), например, с бимолекулярным законом, необходимо, чтобы $n=0{,}5$. Как видно из табл. 1, $n=0{,}54$ при 30° С. Опытами было установлено, что скорость процесса при 30° С почти точно пропорциональна квадрату давления.

Из рис. 9, где приведена кривая, давление — время, вычисления по бимолекулярному закону [1]) при константе, равной $1{,}05\cdot10^{-6}$ *мм/мин* видно, что экспериментальные точки хорошо совпадают с вычисленной кривой. Для более точной трактовки кинетики изучаемого процесса необходимо установить зависимость между скоростью реакции и диффузией бутадиена в полимер. Принимая процесс стационарным, рассмотрим произвольно выбранный слой толщиной dx, находящийся на расстоянии x от поверхности. В этот слой диффундирует некоторое количество бутадиена, причем часть его расходуется на реакцию, а остальное количество диффундирует дальше в глубь пленки. Таким образом, скорость химической реакции мы можем связать с процессом диффузии следующим выражением:

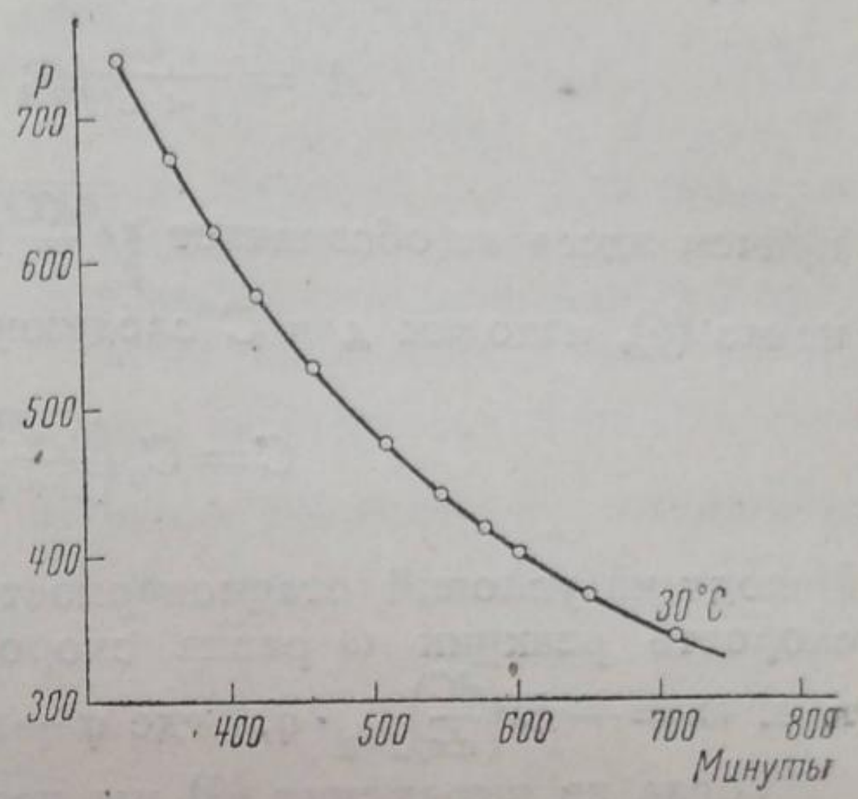


Рис. 9. Зависимость полимеризации от давления.

$$KCC'\,q\,dx\,dt=\left[-Dq\,\frac{dC}{dx}\,dt\right]-\left[-Dq\left(\frac{dC}{dx}+\frac{d^2C}{dx^2}\,dx\right)\right]dt,$$

или

$$KCC'=D\,\frac{d^2C}{dx^2}, \qquad (4)$$

где: D — константа диффузии, K — константа скорости реакции, C — концентрация бутадиена в полимере, C' — концентрация натрия в полимере, q — поверхность полимера, $\frac{dC}{dx}$ — градиент концентрации, x — произвольно выбранная толщина слоя. Принимая $C=e^{mx}$, уравнение (4) может быть представлено в следующем виде:

$$KC'\,e^{mx}=Dm^2\,e^{mx},$$

откуда

$$m=\pm\sqrt{\frac{KC'}{D}}. \qquad (5)$$

Исходя из этих частных решений величину C представляем так:

$$C=A_1e^{\sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot x}+A_2\,e^{-\sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot x}. \qquad (6)$$

В случае $x=0$ (на поверхности полимера), $C=C_0$, и уравнение (6) принимает следующий вид:

$$A_1+A_2=C_0. \qquad (7)$$

---

[1]) $p=\frac{p_0}{K_2\,t\,p_0+1}$; $p_0=809.5$ *мм* Hg, $K=1.05\cdot10^{-6}$.

Scanned by TapScanner

В случае $x=a$, где a — толщина слоя, $\frac{dC}{dx}=0$ (около поверхности стекла), и уравнение (6) после дифференцирования и преобразования принимает следующий вид:

$$A_1 e^{\sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot a} - A_2 e^{-\sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot a} = 0. \qquad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) находим значение величин

$$A_1 = \frac{C_0}{1+e^{2ma}}; \qquad A_2 = \frac{C_0}{1+e^{-2ma}},$$

причем здесь m обозначает $\sqrt{\frac{KC'}{D}}$; подставляя значения A_1 и A_2 в уравнение (6), находим для C следующее выражение:

$$C = C_0\left(\frac{e^{mx}}{1+e^{2ma}} + \frac{e^{-mx}}{1+e^{-2ma}}\right). \qquad (9)$$

Исходя из условий стационарности процесса, мы можем считать, что скорость реакции ω равна скорости поглощения бутадиена пленкой, т. е. $\omega = -D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0}\cdot q$, где q — поверхность полимера.

Тогда из выражения (9) мы получаем:

$$\omega = -D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0}\cdot q = -DC_0\left(\frac{m}{1+e^{2ma}} - \frac{m}{1+e^{-2ma}}\right), \qquad (10)$$

где

$$m = \sqrt{\frac{KC'}{D}}.$$

Выражение (10) может быть преобразовано:

$$\omega = C_0\sqrt{DKC'}\cdot q\left(\frac{1}{1+e^{-2ma}} - \frac{1}{1+e^{2ma}}\right) =$$

$$= C_0\sqrt{DKC'}\cdot q\left(\frac{e^{ma}-e^{-ma}}{e^{ma}+e^{-ma}}\right). \qquad (11)$$

Член $\frac{e^{ma}-e^{-ma}}{e^{ma}+e^{-ma}}$ представляет собой th ma, и тогда выражение (11) принимает вид:

$$\omega = C_0 q\sqrt{DKC'}\ \mathrm{th}\sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot a. \qquad (12)$$

Здесь возможны два случая: 1) если $\sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot a < 0,5$, то th $\sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot a \cong \sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot a$; 2) если $\sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot a > 2$, то th $\sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot a \cong 1$.

В первом случае выражение (12) имеет следующий вид:

$$\omega = C_0 q\sqrt{DKC'}\sqrt{\frac{KC'}{D}}\cdot a = C_0 qKC' a, \qquad (13)$$

т. е. скорость реакции не связана с процессом диффузии. Во втором случае выражение (12) преобразуется в уравнение (14):

$$\omega = C_0 q\sqrt{DKC'}. \qquad (14)$$

Scanned by TapScanner

Для вычисления константы диффузии воспользуемся выражением, выведенным Уордом[9] для начальной стадии процесса. Уорд применяет следующее уравнение к случаю сорбции водорода медью:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot q \sqrt{D}\, C_0 \sqrt{t}, \qquad (15)$$

где S — количество сорбированного вещества, C_0 — равновесная концентрация, t — время.

На рис. 10 приведены результаты измерений кинетики сорбции бутадиена при 30, 40 и 50° С и различных равновесных концентрациях, причем величина S выражена как функция $\sqrt{t}$. Как видно из графика, и в нашем случае в определенном промежутке времени наблюдается прямолинейная зависимость S от $\sqrt{t}$. Значение величины $\frac{S}{\sqrt{t}}$ находим из

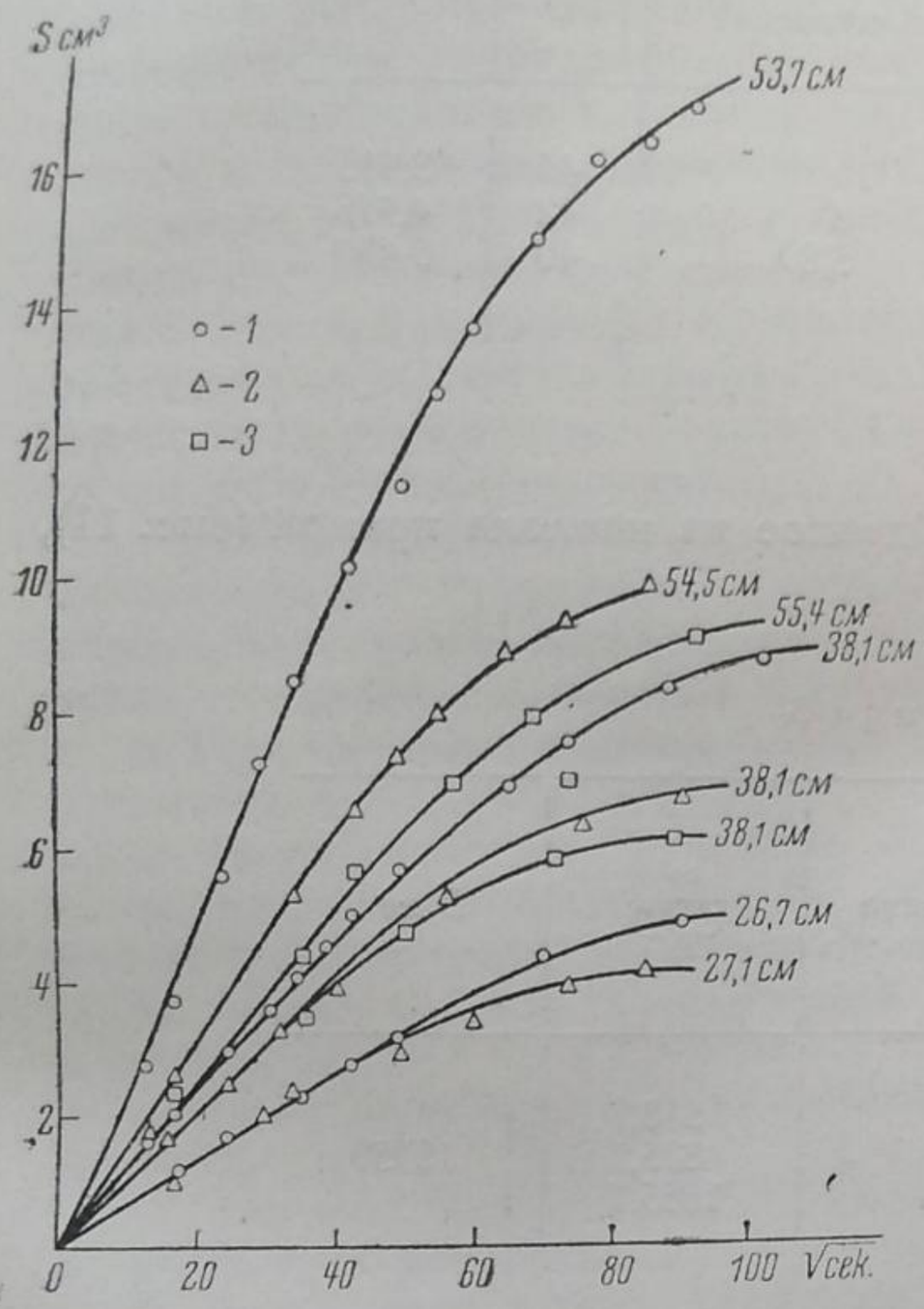


Рис. 10. Кинетика сорбции бутадиена на полимере. *1*—30° С; *2*—40° С; *3*—50° С.

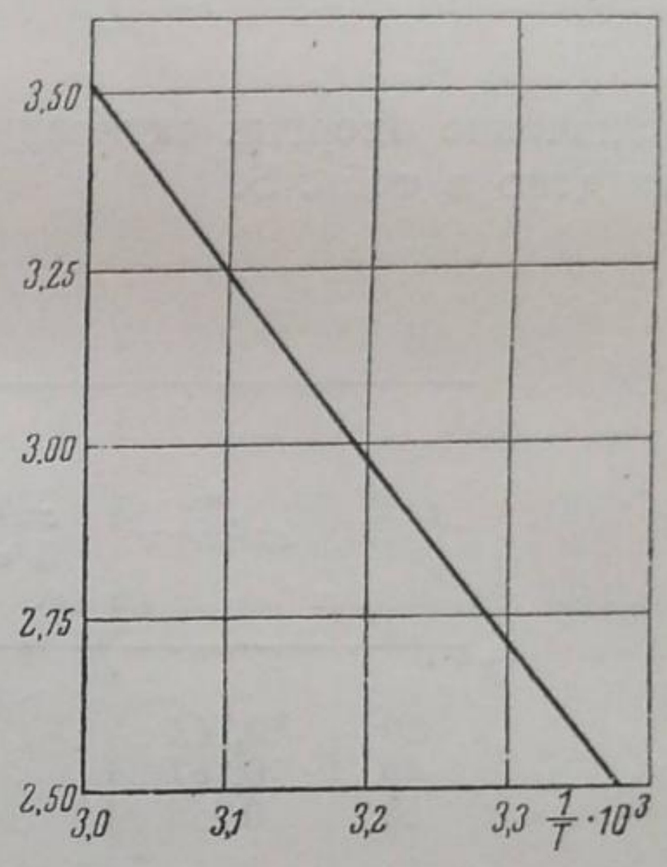


Рис. 11. Температурная зависимость скорости полимеризации

По оси ординат $\lg \frac{\omega^2}{C_0^2 D}$.

наклона прямых на рис. 10. Из табл. 2, где приведены значения коне стант диффузии, видно, что с повышением температуры их значение увеличивается, причем особенный скачок наблюдается при 50°, что видимо, связано с изменением свойств полимера при этой температуре.

Определяя величину $\sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a$, находим[1]), что в случае применения уравнения (13) ее значение $= 2{,}41$; в случае применения уравнения (14) — 5,82. В обоих случаях $\sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a > 2$, и, следовательно, для нашего случая справедливо уравнение (14), из которого видно, что скорость реакции пропорциональна $\sqrt{D}$. Существенный интерес представляет определение энергии активации, для вычисления которой необходимо, однако, учитывать температурную зависимость константы диффузии.

---

[1]) $a = 0{,}15$ *см* (толщина пленки); для вычисления KC' принимаем: $\omega = 2{,}382 \cdot 10^{-3}$ *см*³/*сек*; $C_0 = 10$ *см*³/*см*³; $q = 15{,}7$ *см*²; причем ω и C_0 взяты для $p = 381$ *мм* Hg.

Scanned by TapScanner

Из уравнения (14) следует, что K, константа скорости реакции, пропорциональна $\frac{\omega^2}{C_0^2 D}$ (q и C' — величины постоянные).

Таблица 2

$q = 15{,}7$ см^2 (поверхность полимера)

$t°$ C	S [1]) см^3 бутадиена в полимере ко времени t	C_0 см^3 бутадиена в 1 см^3 полимера (равновесие)	$\sqrt{t}$ сек$^{1/2}$	$D \times 10^7$ см$^2 \cdot$ сек$^{-1}$
30	5,1	10	46	3,915
40	4,2	8	42	4,976
50	4,0	5,80	40	9,460

Значение энергии активации, найденное из наклона прямой (рис. 11), приведено в табл. 3.

Таблица 3

$t°$ C	ω см^3/мин	C_0 см^3 бутадиена в 1 см^3 полимера	$\frac{\omega^2}{C_0^2 D}$	E кал
30	0,143	10,0	518,7	12150
40	0,167	8,0	875,7	
50	0,255	5,80	1885,7	

Полученная величина для энергии активации значительно меньше этих же величин для нормальных бимолекулярных реакций, однако, она превышает прежде вычисленную нами энергию активации без учета диффузионного процесса. В последнее время в нашей лаборатории О. М. Мамонтовой закончена работа по изучению кинетики полимеризации бутадиена в растворе в присутствии калий-органических соединений. Опытами установлено, что энергия активации в этом случае находится в пределах 7000 — 8000 *кал*. Несколько повышенное значение энергии активации в нашем случае может быть объяснено различной прочностью связи K—C и Na—C.

Выражаем благодарность М. И. Темкину за ценные указания и советы при выводе и решении уравнения (4), касающегося вопроса о роли диффузии в излагаемом процессе.

[1]) Величины S и C_0 взяты для $p = 381$ *мм* Hg, причем первая — ко времени t, вторая — для равновесного состояния.

Scanned by TapScanner

Выводы

1. Проведено исследование полимеризации бутадиена, протекающей под влиянием металлического натрия, в жидкой и газовой фазах. Изучение скорости процесса проводилось с тщательно очищенным бутадиеном и в отсутствии кислорода.

2. Было показано, что полимеризация в жидкой фазе протекает гетерогенно. Скорости парофазного и жидкофазного процессов одинаковы, если полимеризация в обоих случаях проводится при одинаковых давлениях.

3. Независимо от того, в какой фазе проводится полимеризация, — в жидкой или газовой, — вначале всегда наблюдается период, где скорость возрастает до определенного значения, после достижения которого становится постоянной. Было показано, что этот нестационарный период связан с образованием первичных натрий-бутадиеновых соединений и продолжается до тех пор, пока в системе находится металлический натрий. Скорость этой первичной реакции мала относительно скорости дальнейших актов присоединения бутадиеновых молекул к натрий-органическим соединениям, в итоге образующим конечный элемент полимера. Вследствие этого в кинетике полимеризации бутадиена наблюдается внешнее сходство с цепной кинетикой.

4. Доказано сильное ингибиционное действие кислорода на процесс полимеризации бутадиена, протекающий под влиянием металлического натрия, что вполне согласуется с представлением о роли натрий-бутадиеновых соединений в изучаемом процессе.

5. При изучении полимеризации оказалось, что первоначальное представление о полимеризации, как поверхностном процессе, не отвечает опытным результатам. Было показано, что процесс полимеризации, заключающийся в последовательном присоединении бутадиеновых молекул к натрий-органическим соединениям, происходит в объеме самого полимера.

6. Показано, что в изученной зоне температур порядок реакции в нашем случае может меняться с изменением температуры от первого до второго и находится в зависимости от величины n в уравнении распределения.

7. Изучена сорбция бутадиена полимером при 30, 40, 50 и 60° С и различных давлениях.

8. Выведено основное уравнение, показывающее зависимость между скоростью полимеризации и диффузией, и установлено значение диффузии в кинетике процесса.

9. Вычислены коэффициенты диффузии для 30, 40 и 50° С и определена энергия активации процесса полимеризации с учетом коэффициента диффузии.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория полимеризационных процессов

Поступило в редакцию
23 ноября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler u. Bähr, **71**, 253, 1938; Ziegler, Crössmann, Cleiner u. Schäfer, Ann. **473**, 1; Ziegler u. Cleiner, Ann., **473**, 57; Ziegler, Dersch u. Wollthan, Ann., **511**, 13, 1934; Ziegler, Jacob, Wollthan u. Nenz, Ann., **511**, 64, 1934.

Scanned by TapScanner

2. Лебедев, Хохловкин и др., Синтетич. каучук, 1, 1936; Кобляновский и Пиотровский, Синтетич. каучук, 3, 1936; Vogan, J. Am. Chem. Soc., 54, 3863, 1932.
3. Догадкин и др., Изв. Акад. Наук СССР, 2, 424, 1936.
4. Шилов и Смирнов, Синтетич. каучук, 2, 37, 1932.
5. H. Tropsch u. W. Mattox, Ind. and Eng. Chem. (Analyt.), 6, 104—106, 1934.
6. Зельманов и Шальников, Журнал физич. химии, 3, 353, 1933.
7. Williams, Ind. and Eng. Chem., 199, 1933.
8. Bergmann, Trans. Farad. Soc. 32, 177, 286, 1936.
9. A. Ward, Proc. Roy. Soc., A, 133, 524, 1931.

Scanned by TapScanner