

ТОРМОЗЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ИНГИБИТОРОВ ПРИ ТРАВЛЕНИИ  
МЕТАЛЛОВ

А. С. Фоменко и О. К. Скарре

Знание механизма действия ингибиторов при растворении металлов является весьма актуальным для вопросов кислотной коррозии.

Маху<sup>1-3</sup> и Шункерт<sup>4</sup> указывают, что ингибиторы адсорбируются анодными участками микроэлементов, имеющихся на поверхности металла, и благодаря наличию адсорбционной пленки предохраняют анодные участки металла от его растворения. Вальперт<sup>5</sup>, Сиверс и Люг<sup>6</sup> также объясняют торможение скорости растворения металлов образованием защитной адсорбционной пленки, экранирующей металл от действия кислоты.

Ряд авторов<sup>7-14</sup> объясняет тормозящее действие ингибиторов повышением перенапряжения водорода на катодных участках поверхности металла также благодаря наличию на них пленки ингибитора. Возникновение этой пленки различными авторами трактуется по-разному. Так, например, Енкель и Бреукер<sup>7</sup> полагают, что она появляется в результате электролитического осаждения ингибитора при работе микропар на поверхности металла. Манн, Лауер и Гелтин<sup>8</sup>, исследуя действие ароматических аминов, пришли к выводу, что в этом случае имеет место адсорбция последних на катодных участках поверхности. Такой же точки зрения придерживаются Тиль и Кайзер<sup>9</sup>, Чепель, Ретли и Мак-Карти<sup>10</sup>.

Несколько иных взглядов придерживаются Чуфаров<sup>15</sup> и Бек и Гессерт<sup>16</sup>. Первый считает, что органические ингибиторы, адсорбируясь на поверхности металла, понижают смачивание последнего кислотой, поэтому на катодных участках образуется защитный слой из пузырьков водорода. Эти представления Чуфаров подкрепляет экспериментальными данными, сводящимися к тому, что при сильном перемешивании ингибиторы резко уменьшают свое тормозящее действие, так как защитный газовый слой при этом устраняется.

Бек и Гессерт<sup>14</sup>, исследуя в качестве ингибиторов агар-агар, крахмал и желатину, пришли к выводу, что уменьшение скорости растворения металлов происходит не в результате адсорбции на них ингибиторов, а вследствие образования коллоидной пленки.

В недавно опубликованной работе Маху<sup>2,3</sup> подвергает резкой критике взгляды группы авторов, объясняющих действие ингибиторов повышением перенапряжения водорода, и пытается обосновать экспериментальными данными свою точку зрения по этому вопросу. Он полагает, что ингибиторы адсорбируются, главным образом, на анодных участках металла, образуя при этом слой, содержащий примерно 50% пор от общей поверхности адсорбционной пленки. Несмотря на обилие пор, скорость растворения металла в присутствии ингибиторов резко снижается, так как диффузия в порах чрезвычайно замедлена. Таким образом, по Маху, ингибиторы влияют только на анодный процесс, уменьшая растворимость металла на локальных анодах, и не влияют на катодный.

Из этого краткого обзора следует, что несмотря на обширный материал, имеющийся по вопросу выяснения механизма тормозящего действия ингибиторов, ни одна из предложенных теорий не может считаться окончательной и требует дополнительных исследований.

В связи с этим мы поставили задачу выяснить, оказывают ли ингибиторы влияние только на анодный или только на катодный участок локального элемента или их влиянию подвержены одновременно оба эти участка.

## Методика эксперимента и результаты измерений

Было исследовано влияние технического ингибитора травления (присадки) „антра“ (сульфированное антраценовое масло) на перенапряжение водорода и анодную поляризацию железа. Кроме того были поста-



влены опыты по измерению сил тока короткозамкнутой гальванической пары из железа и платины и изучено влияние присадки „антра“ на силу тока этой пары и потенциал железного электрода.

### а) Опыты по перенапряжению водорода

В качестве катода при изучении перенапряжения водорода применялся электрод из технического железа (кажущаяся поверхность  $1 \text{ см}^2$ ), торцы которого во всех опытах покрывались пидеином. Поляризующим анодом служила платиновая пластинка ( $20 \text{ см}^2$ ). Катодное и анодное пространства были разделены плотной стеклинной диафрагмой. Оба электрода вводились в сосуды на шлифах. Шлифы смазывались серной кислотой. Электролитом служила  $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ . Измерение перенапряжения водорода производилось прямым методом при  $t = 25^\circ$ . Сравнительным электродом служил обычный насыщенный каломельный полуэлемент. Устройство электролитической ячейки показано на рис. 1. Перед каждым опытом в течение 2 час. электролит продувался тщательно очищенным, электролитически полученным водородом. Продувание водорода продолжалось во все время опыта. Кривые перенапряжения водорода снимались как в чистой кислоте, так и в кислоте с различным содержанием присадки.

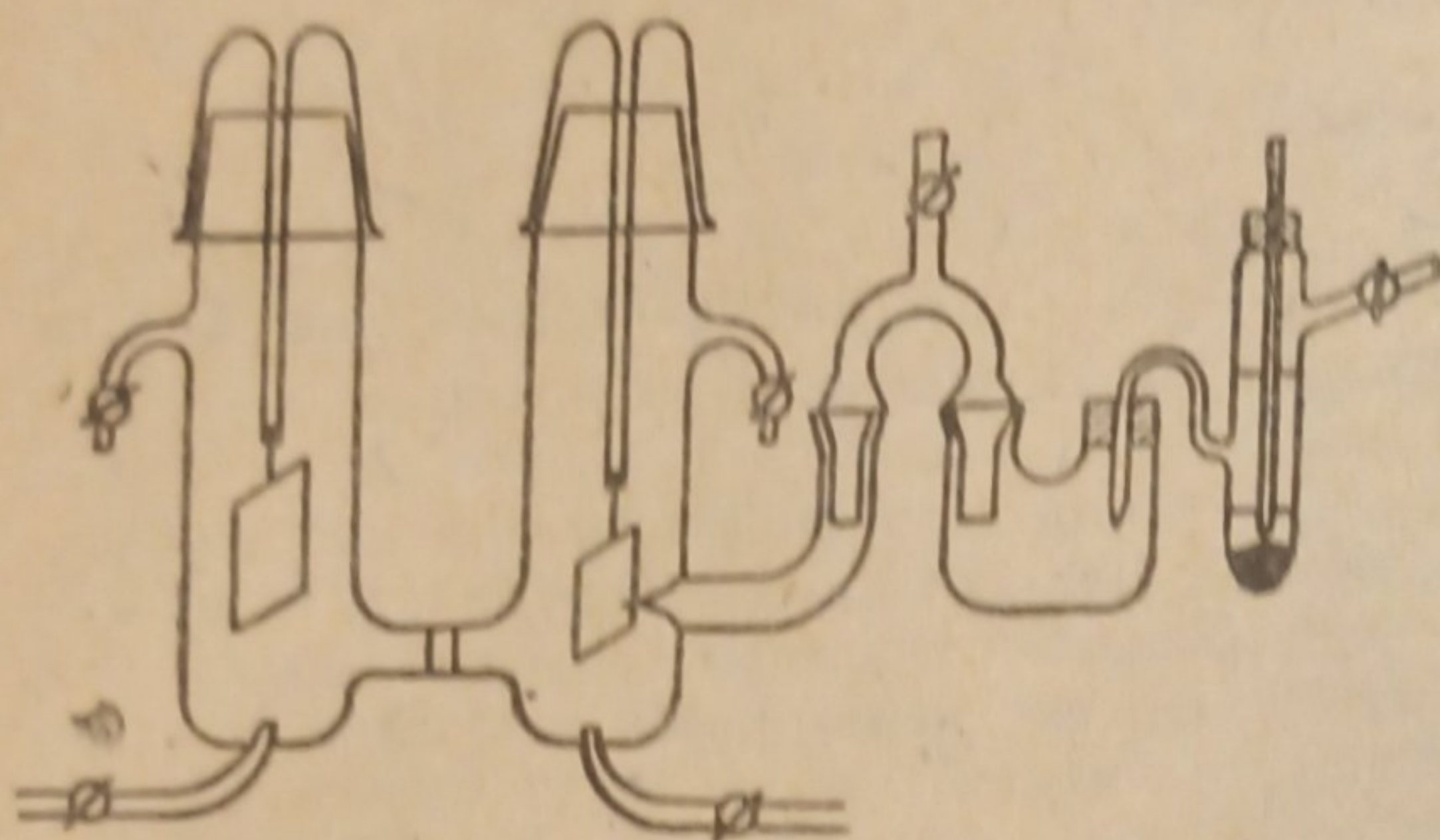


Рис. 1

Таблица 1

Зависимость между перенапряжением водорода и логарифмом силы тока

Опыт № 46 Кривая I		Опыт № 65 Кривая II		Опыт № 40 Кривая III		Опыт № 57 Кривая IV	
$\lg(I \cdot 10^4)$	$\eta$	$\lg(I \cdot 10^4)$	$\eta$	$\lg(I \cdot 10^4)$	$\eta$	$\lg(I \cdot 10^4)$	$\eta$
—	0,250	—	0,259	—	0,249	—	0,247
0,110	0,274	0,11	0,328	0,11	0,388	0,11	0,388
0,410	0,294	0,41	0,369	0,41	0,433	0,41	0,434
0,59	0,312	0,59	0,396	0,59	0,454	0,59	0,461
0,71	0,327	0,71	0,416	0,71	0,469	0,71	0,481
0,81	0,339	0,81	0,433	0,81	0,482	0,81	0,497
0,89	0,349	0,89	0,447	0,89	0,494	0,89	0,512
0,95	0,358	0,95	0,459	0,95	0,504	0,95	0,524
1,01	0,369	1,01	0,469	1,01	0,516	1,01	0,536
1,06	0,377	1,06	0,480	1,06	0,527	1,06	0,547
1,11	0,385	1,11	0,490	1,11	0,537	1,11	0,557
1,27	0,402	1,19	0,500	1,19	0,548	1,19	0,568
1,34	0,411	1,27	0,514	1,27	0,559	1,27	0,584
1,40	0,418	1,34	0,526	1,34	0,572	1,34	0,596
—	—	1,40	0,537	1,40	0,588	1,40	0,607
—	—	1,46	0,548	—	—	1,46	0,618

Результаты измерений перенапряжения водорода в чистой кислоте показали, что  $I-\eta$ -кривые укладываются в уравнение Тафеля:  $\eta = a + b \lg I$ . Наклон прямых, т. е. величина  $b$  колеблется в пределах  $0,11-0,13$  (рис. 2, кривая I, табл. 1).

Кривые перенапряжения водорода в кислоте, содержащей присадку, имеют также прямолинейный характер. Однако величина  $b$  в этом случае иная и колеблется в пределах  $0,16-0,18$  (см. рис. 2, кривые II, III, IV, табл. 1).

При сравнении величин перенапряжения водорода, полученных в чистой кислоте и кислоте с присадкой, оказалось, что для одной



и той же плотности тока перенапряжение водорода в кислоте с присадкой всегда больше, чем в чистой кислоте. Если нанести на график зависимость между перенапряжением водорода (средние значения  $\eta$ , полученные из нескольких опытов) для  $\lg(I \cdot 10^4) = 1$  в кислоте, содержащей различные концентрации присадки, против этих концентраций, получается картина, представленная на рис. 3.

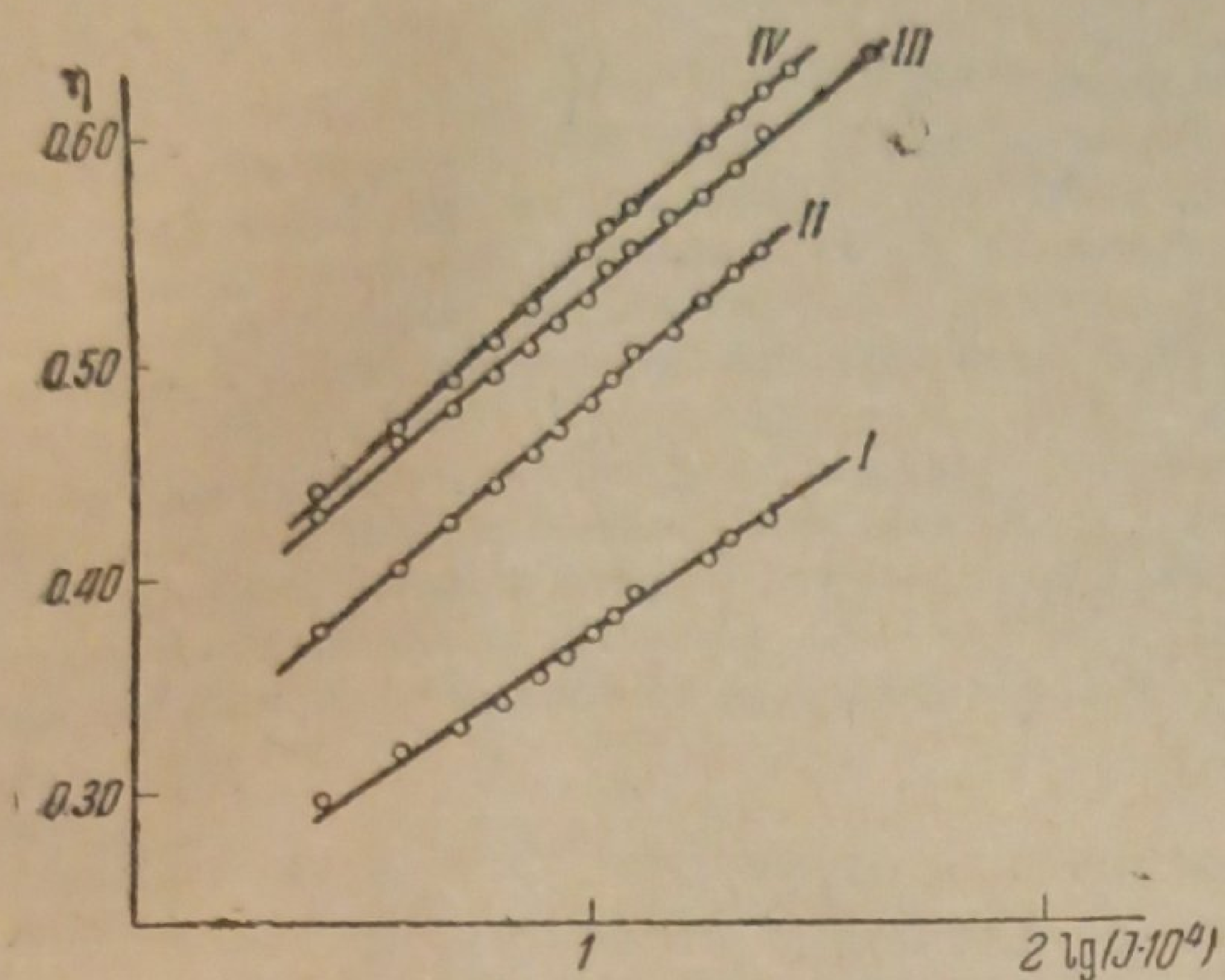


Рис. 2. I —  $H_2SO_4$ ; II —  $H_2SO_4 + 0,1\%$  присадки; III —  $H_2SO_4 + 0,5\%$  присадки; IV —  $H_2SO_4 + 2,0\%$  присадки

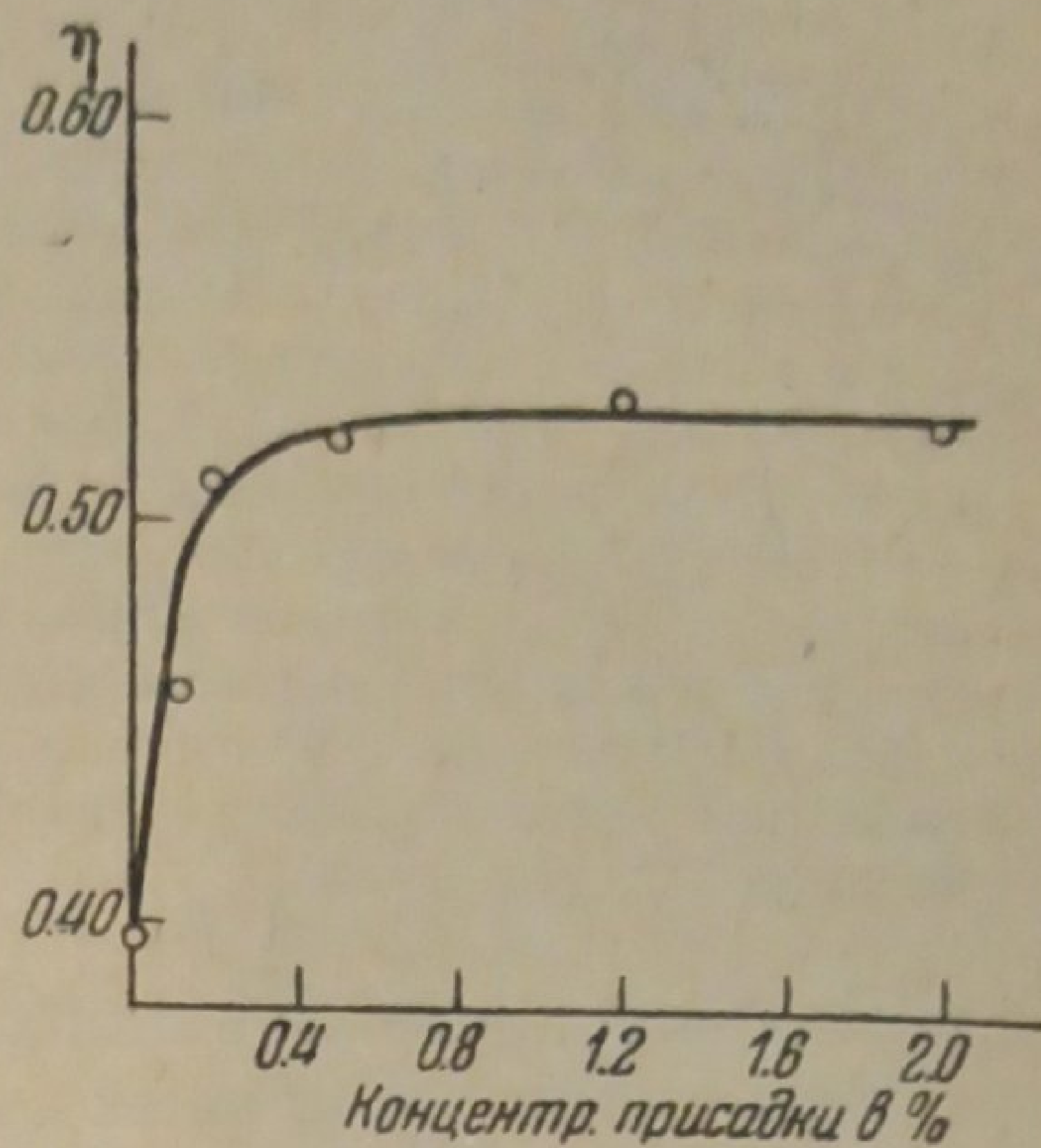


Рис. 3

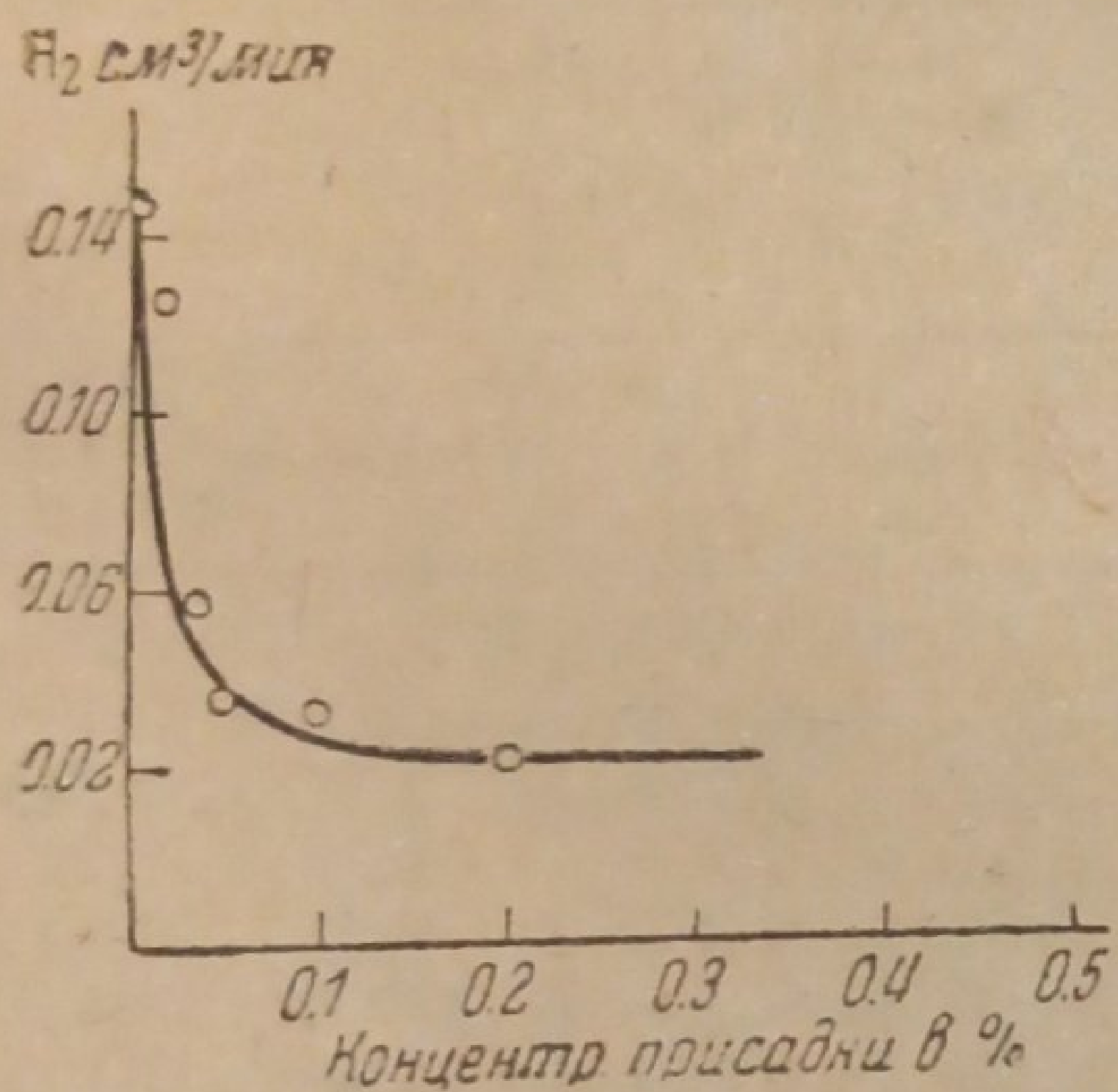


Рис. 4

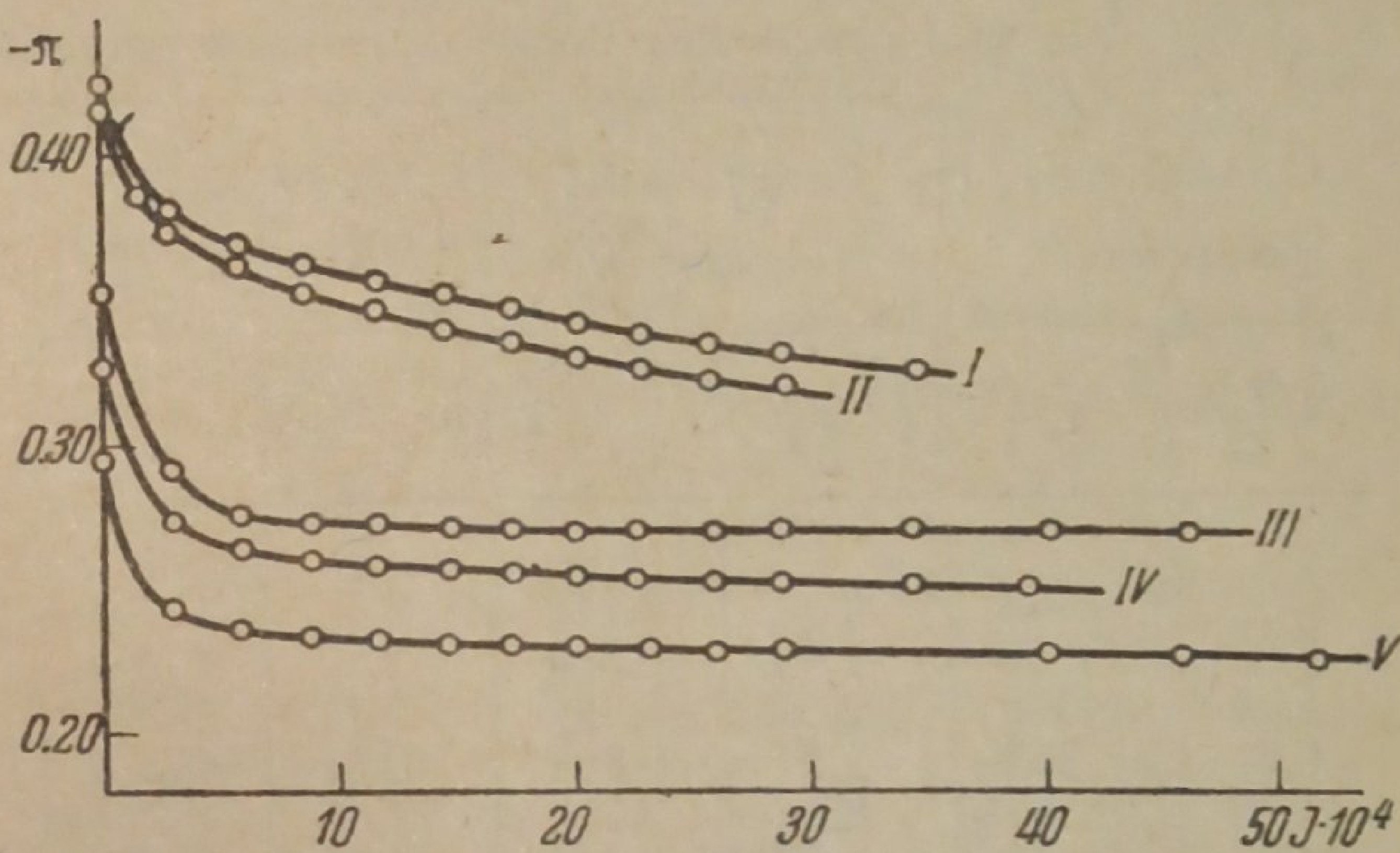


Рис. 5. I и II —  $FeSO_4$ ; III —  $FeSO_4 + 0,2\%$  присадки; IV —  $FeSO_4 + 0,3\%$  присадки; V —  $FeSO_4 + 1,0\%$  присадки

Из рис. 3 видно, что изменение перенапряжения водорода происходит лишь до концентрации присадки, равной  $0,2\%$ . Дальнейшее увеличение ее содержания в растворе не меняет перенапряжения водорода. Максимальное увеличение перенапряжения водорода в кислоте с присадкой по сравнению с таковым в чистой кислоте составляет  $0,13$  В [сравнение приведено для  $\lg(I \cdot 10^4) = 1$ ].

Одновременно с измерением перенапряжения водорода в нашей лаборатории Широ были поставлены опыты по растворению железа в  $25\%$   $H_2SO_4$  в присутствии присадки „антра“. Скорость растворения определялась по объему выделенного водорода, который отсчитывался измерительной бюреткой. Полученные данные представлены на рис. 4.



Если сравнить кривую перенапряжения водорода — концентрация присадки с кривой объем водорода — концентрация присадки при  $t = 25^\circ$  (рис. 3 и 4), то обращает на себя внимание тот факт, что ход этих кривых идентичен. Перегиб на обеих кривых отвечает 0,2% присадки, т. е. дальнейшее увеличение содержания присадки в растворе существенно не меняет ни перенапряжения водорода, ни объема водорода, выделяемого железом из раствора кислоты.

### в) Анодная поляризация железа

Изучение анодной поляризации железа производилось на техническом железе в растворе  $\text{FeSO}_4$  (концентрация равна 1 ион/л), приготовленном по методу, указанному в работе Ройтер и Юза<sup>17</sup>. Поляризующим катодом была платина. Анодное и катодное пространства разделялись стеклянным фильтром. Сравнительным электродом служил насыщенный каломельный электрод. Устройство электролитической ячейки такое же, как и в опытах по перенапряжению водорода.

Перед каждым опытом электролитическая ячейка продувалась водородом, после чего из колбы, в которой производилось приготовление раствора  $\text{FeSO}_4$ , давлением водорода в измерительную ячейку подавался электролит. Снятие кривых анодной поляризации производилось прямым методом при  $t = 25^\circ$ . Кривые анодной поляризации снимались как в чистом растворе  $\text{FeSO}_4$ , так и в растворе  $\text{FeSO}_4$  с различными концентрациями присадки.

Данные нескольких опытов представлены на рис. 5 и в табл. 2.

Как видно из кривых, начальные значения потенциалов железного электрода в растворах, содержащих присадку, облагораживаются и для разных концентраций колеблются в интервале 0,25—0,35 V вместо 0,41—0,42 V в чистом растворе  $\text{FeSO}_4$ . Из рис. 5 видно, что с увеличением концентраций присадки положение кривой  $I-\pi$  меняется, а именно: чем больше концентрация присадки, тем ниже ложится кривая.

Таблица 2

Зависимость между потенциалом железного электрода и силой тока

Опыт № 84 Кривая I		Опыт № 83 Кривая II		Опыт № 93 Кривая III		Опыт № 87 Кривая IV		Опыт № 94 Кривая V	
$I \cdot 10^4$ А	— $\pi$	$I \cdot 10^4$ А	— $\pi$	$I \cdot 10^4$ А	— $\pi$	$I \cdot 10^4$ А	— $\pi$	$I \cdot 10^4$ А	— $\pi$
0	0,424	0	0,415	0	0,353	0	0,328	0	0,296
2,87	0,380	1,44	0,386	2,87	0,292	2,87	0,275	2,87	0,243
5,74	0,370	2,87	0,374	5,74	0,277	5,74	0,265	5,74	0,238
8,61	0,363	5,74	0,362	8,61	0,275	8,61	0,260	8,61	0,235
11,48	0,357	8,61	0,353	11,48	0,274	11,48	0,257	11,48	0,233
14,35	0,351	11,48	0,347	14,35	0,272	14,35	0,256	14,35	0,232
17,22	0,347	14,35	0,342	17,22	0,271	17,22	0,255	17,22	0,232
20,09	0,343	17,22	0,337	20,09	0,271	20,09	0,254	20,09	0,231
22,96	0,339	20,09	0,331	22,96	0,271	22,96	0,254	22,96	0,231
25,83	0,336	22,96	0,326	25,83	0,271	25,83	0,253	25,83	0,230
28,70	0,332	25,83	0,324	28,70	0,271	28,70	0,253	28,70	0,230
34,37	0,326	28,70	0,322	34,37	0,271	34,37	0,251	34,37	0,230
40,10	0,324	—	—	40,10	0,271	40,10	0,251	40,10	0,230
45,82	0,321	—	—	45,82	0,271	—	—	45,82	0,229
—	—	—	—	—	—	—	—	51,55	0,229

Если нанести на график зависимость между значениями потенциалов железного электрода, взятых из кривых анодной поляризации, и концентрацией присадки, получим кривую, представленную на рис. 6 (кривая I).

Значения потенциалов железного электрода взяты для силы тока, равной  $1 \cdot 10^{-3}$  А. Из рис. 6 видно, что перегиб на кривой потенциал железного электрода — концентрация присадки лежит также в области 0,2%



присадки. Изменение потенциала железного электрода, вызванное присутствием в растворе 0,2% присадки, составляет примерно 70 мВ. Дальнейшее увеличение содержания присадки в растворе значительно меньше сказывается на величине потенциала железного электрода. С целью проверки этого положения нами были поставлены опыты по измерению потенциала железного электрода на модели локального элемента. Анодное и катодное пространства были разделены, и их электролиты сообщались агар-агаровым сифоном. Железный анод, погруженный либо в раствор  $\text{FeSO}_4$  (концентрация равна 1 г ион/л), либо в 1 N раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , замыкался накоротко через амперметр с платиновым катодом (внешнее сопротивление порядка 6 ом). Сифон, прижатый к электроду, соединял последний с каломельным электродом, против которого производились измерения потенциала железного электрода. Во время работы такой пары, после установления постоянного значения потенциала железного электрода, в анодное пространство (в сосуд с железным электродом) прибавлялась в различных концентрациях присадка.

Результаты измерений показали, что потенциал железного электрода меняется только от прибавления к раствору 0,2% присадки. Дальнейшее увеличение ее содержания в растворе почти не сказывается на потенциале железного электрода (рис. 6). Так, из кривой II рис. 6 видно, что прибавление 0,2% присадки к раствору  $\text{FeSO}_4$  облагораживает потенциал железного электрода примерно на 60 мВ, в то время, как изменение содержания присадки от 0,2 до 2% изменяет потенциал железного электрода примерно только на 20 мВ. Аналогичная зависимость наблюдается в серной кислоте (рис. 6, кривая III).

с) Измерение силы тока. Одновременно с измерением потенциала железного электрода при работе гальванической пары железо—платина измерялись силы тока этой пары в растворах  $\text{FeSO}_4$  (1,0 г ион/л) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 N), содержащих и не содержащих присадку. Электролиты в анодном и катодном пространствах во время опытов перемешивались стеклянными мешалками.

Порядок опытов был следующий: гальваническая пара железо—платина замыкалась через амперметр и выжидалось постоянство силы тока, после чего прибавлялась присадка. После установления постоянства силы тока гальванической пары в растворе в присутствии присадки концентрация последней увеличивалась, и снова выжидалось постоянство силы тока. Влияние концентрации присадки на силу тока было изучено в интервале 0—2% присадки. Результаты измерений, представленные на рис. 7, следующие: сила тока гальванической пары железо—платина уменьшается только от прибавления 0,2% присадки.

Дальнейшее увеличение ее содержания в растворе не изменяет силы тока.

Результаты опытов показали, что присадка „антра“ оказывает влияние как на анодную поляризацию железа, так и на перенапряжение водорода на нем. Это дает основание предположить, что аналогичная картина должна наблюдаться при работе микроэлементов на поверхности металла, т. е., что процессы растворения металла на аноде и выделения водорода на катоде локального элемента под влиянием присадки изменяют свои скорости. Это явление происходит, повидимому, вследствие того, что присадка адсорбируется поверхностью металла.

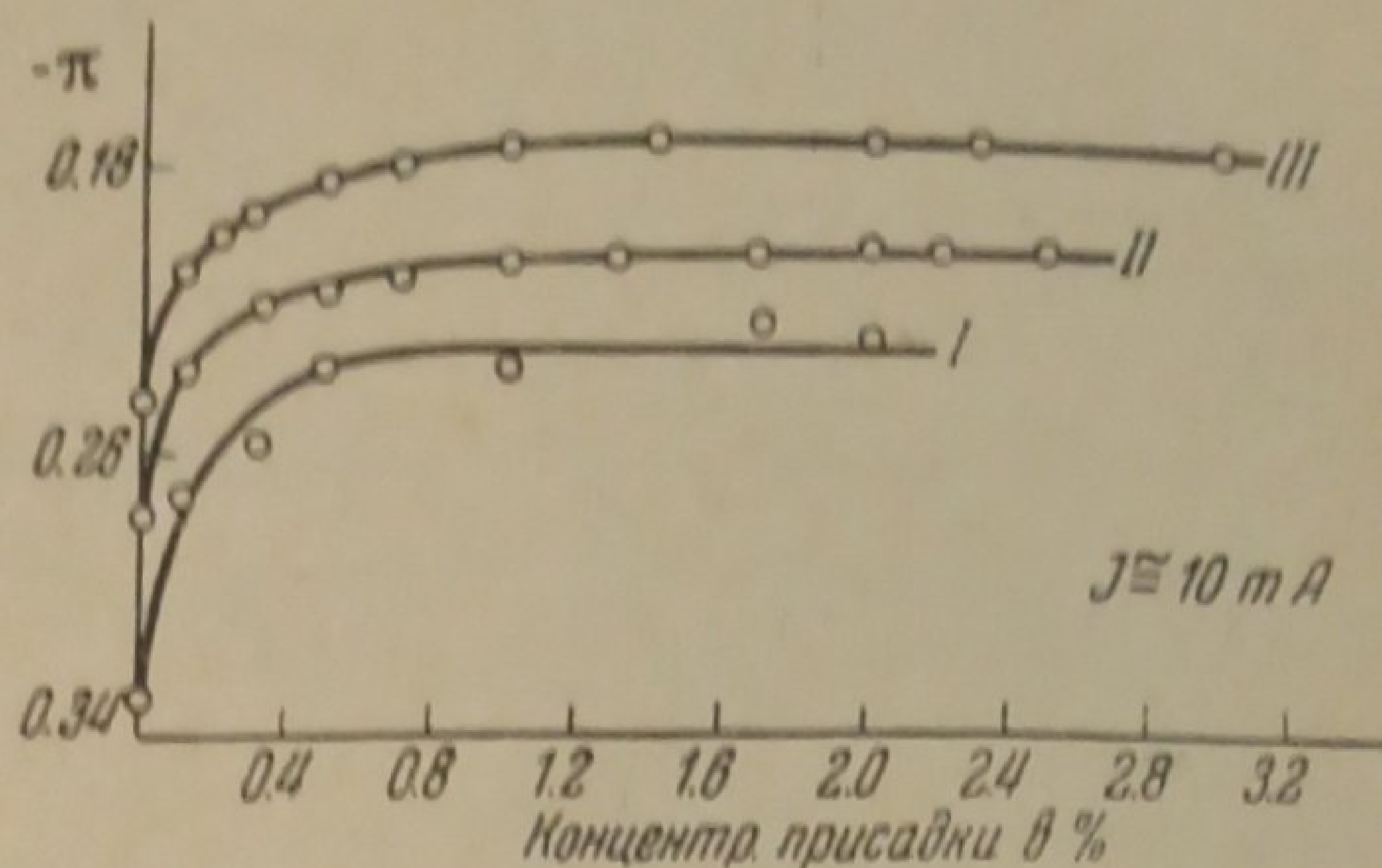


Рис. 6. I — данные взяты из кривых анодной поляризации железа



Наличие адсорбционного слоя ингибитора на поверхности металлов было уже констатировано рядом авторов. В случае присадки „антра“ существование адсорбционного слоя подтверждается следующими опытами. Образец металла, погруженный в кислоту, содержащую присадку „антра“, извлеченный из раствора кислоты с присадкой, просушенный

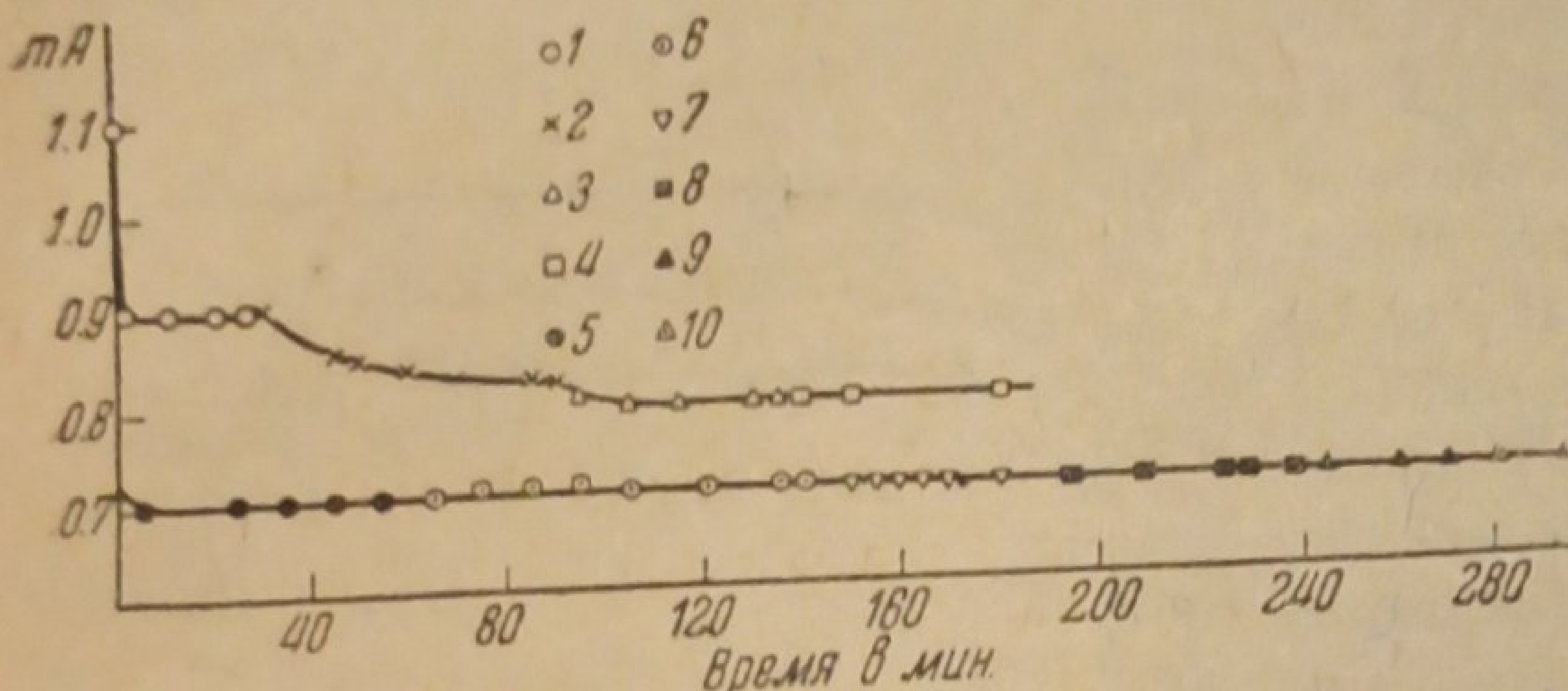


Рис. 7

Опыт № 104	{	1 — $H_2SO_4$	
		2 — $H_2SO_4 + 0,1\%$ присадки	
		3 — $H_2SO_4 + 0,2$	„
		4 — $H_2SO_4 + 0,3$	„
Опыт № 105	{	5 — $H_2SO_4 + 0,3\%$ присадки	
		6 — $H_2SO_4 + 0,4$	„
		7 — $H_2SO_4 + 0,7$	„
		8 — $H_2SO_4 + 1,0$	„
		9 — $H_2SO_4 + 1,5$	„
		10 — $H_2SO_4 + 2,0$	„

и погруженный затем в свежую кислоту, сохранял пассивность. Следствием адсорбции присадки является изменение величины перенапряжения водорода на железном электроде, потенциала железного электрода, а также степени его анодной поляризации.

Из опытов найдено, что содержание присадки в растворе свыше  $0,2\%$  не оказывает влияния на измеряемые величины. Это обстоятельство объясняется тем, что концентрация присадки, равная  $0,2\%$ , соответствует состоянию

насыщения в адсорбционном слое. Поэтому, дальнейшее увеличение ее процентного содержания в растворе не сказывается при измерениях.

Вопрос о том, тормозятся ли присадкой оба процесса, происходящие на электродах локального элемента, в одинаковой мере или один из них тормозится в большей степени и поэтому является ведущим, остается еще не решенным и должен служить предметом специальных исследований.

### Выводы

1. Измерено перенапряжение водорода на железном электроде в растворах  $H_2SO_4$ , содержащих и не содержащих присадку „антра“, при  $t = 25^\circ$ .

Найдено, что величина перенапряжения водорода в растворах, содержащих присадку, больше, чем в растворах без присадки. Показано, что перенапряжение водорода растет с концентрацией присадки только до  $0,2\%$  последней.

2. Сняты кривые анодной поляризации железа в растворах с присадкой и без присадки „антра“. Найдено, что кривые анодной поляризации в растворах с присадкой „антра“ смещаются в сторону положительных значений потенциалов железного электрода.

3. Изучено влияние присадки „антра“ на силу тока короткозамкнутой пары железо—платина.

Найдено, что сила тока этой пары так же, как и потенциал железного электрода, изменяются только до  $0,2\%$  присадки в растворе.

Днепропетровск  
АН УССР

Институт физической химии  
им. акад. Л. В. Писаржевского

Поступило в редакцию  
16 февраля 1939 г.



## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 W. Machu, *Korr. u. Metallsch.*, **10**, 277, 1934.
- 2 W. Machu, *Korr. u. Metallsch.*, **13**, 1, 1937; **13**, 20, 1937.
- 3 W. Machu, *Trans. Elektrochem. Soc.*, **72**, 233, 1937.
- 4 M. Schunkert, *Z. physik. Chem.*, **167**, 19, 1933.
- 5 G. Walpert, *Z. physik. Chem.*, **A 151**, 219, 1930.
- 6 A. Sieverts u. P. Lueg, *Z. anorg. Chem.*, **126**, 193, 1923.
- 7 E. Jenckel u. E. Bräuker, *Z. anorg. Chem.*, **221**, 249, 1935.
- 8 Ch. Mann, B. Lauer, C. Hultin, *Ind. a. Eng. Chem.*, **28**, 159, 1935; **28**, 1048, 1936.
- 9 A. Thiel u. C. Kayser, *Z. physik. Chem.*, **A 170**, 407, 1934.
- 10 E. Chappel, B. Roetheli u. B. Mc Carty, *Ind. a. Eng. Chem.*, **20**, 582, 1928.
- 11 J. Warner, *Trans. Am. Elektrochem. Soc.*, **55**, 221, 1929.
- 12 H. Munger, *Trans. Elektrochem. Soc.*, **69**, 453, 1936.
- 13 E. Jimeno, I. Grifoll u. T. Morral, *Trans. Elektrochem. Soc.*, **69**, 105, 1936.
- 14 E. Jenckel u. Woltmann, *Z. anorg. Chem.*, **223**, 236, 1937.
- 15 Г. И. Чуфаров, *Уральская металлургия*, № 1, 36, 1936.
- 16 W. Beck u. E. Hesser t, *Z. Elektrochem.*, **37**, 11, 1931.
- 17 В. А. Ройтер и В. А. Юза, *Журнал физич. химии*, **6**, 1252, 1935.



## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРИДА ТИТАНА

## II. СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИДА ТИТАНА

А. Х. Брегер

Одним из способов получения нитрида титана<sup>1</sup> является термическое разложение аминоклоридов титана, получаемых при взаимодействии  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{NH}_3$  при комнатной или несколько более низкой температуре.

В настоящей работе исследована структура тетрамина хлорида титана и продуктов его термического разложения<sup>1</sup>).

Рентгенографическое исследование производилось в обычной камере Дебая с диаметром кассеты 56,6 мм; излучение —  $\text{CuK}_\alpha$ . Препараты были запаяны в стеклянные капилляры, а некоторые синтезировались непосредственно в капиллярах ввиду неустойчивости исследуемых веществ на воздухе.

Дебаегаммы всех этих продуктов можно разделить на пять различных типов:

1. Дебаегаммы амина хлорида титана, полученного при температуре  $-30^\circ$  и нагретого до  $20^\circ$ . Состав —  $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Цвет — желтый или желто-красный. (В дальнейшем мы называем это вещество  $\beta\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  или  $\beta$ -фаза).

2. Дебаегаммы вещества, полученного в результате нагревания этого тетрамина хлорида титана до  $200\text{--}250^\circ$ .

Состав  $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Цвет — серо-зеленый. (В отличие от  $\beta$ -фазы мы называем это вещество  $\alpha\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  или  $\alpha$ -фаза.)

3. Дебаегаммы веществ, получающихся при дальнейшем нагревании  $\alpha$ -фазы до  $300\text{--}350^\circ$ . Состав различных препаратов непостоянен. Цвет зеленовато-коричневый.

4. Дебаегаммы продуктов дальнейшего нагревания при  $350\text{--}400^\circ$  в течение 2—3 час. Состав —  $\text{TiNCl}$ ; цвет — черный с фиолетовым оттенком.

5. Дебаегаммы нитрида титана, получающегося при дальнейшем нагревании при  $400^\circ$  в течение 6—8 час.

В данной работе мы излагаем результаты определения структуры веществ, дебаегаммы которых относятся к типам 1 и 2.

Структура  $\beta\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ 

## 1. Определение формы и размеров элементарной ячейки

Сравнение дебаегаммы  $\beta$ -фазы с дебаегаммой чистого хлористого аммония показывает, что дебаегамма  $\beta$ -фазы, кроме линий хлористого аммония, содержит ряд дополнительных линий. Индексирование этой дебаегаммы привело к кубической элементарной ячейке с ребром куба

<sup>1</sup>) Синтез и анализ всех препаратов были выполнены в лаборатории твердых соединений студентом МГУ Л. Е. Апельбаумом, которому автор выражает свою благодарность.



$a = 7,72 \text{ \AA}$  (т. е. в два раза больше длины ребра элементарной ячейки  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Результаты индицирования приведены в табл. 1 (колонки 1, 3 и 6<sup>1)</sup>).

Таблица 1

Индицирование рентгенограммы  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{TiCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 

$hkl$ $\beta\text{-TiCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$	$h'k'l'$ $\text{NH}_4\text{Cl}$ и $\alpha\text{-TiCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$	$10^3 \cdot \sin \vartheta_{\text{выч}}$	$10^3 \cdot \sin \vartheta_{\text{эксп}}$		
			$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\alpha\text{-TiCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$	$\beta\text{-TiCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$
1	2	3	4	5	6
110	—	141	—	—	—
200	100	199	198	201	200
112	—	244	—	—	—
220	110	282	280	278	288
130	—	316	—	—	312
222	111	346	345	343	346
123	—	373	—	—	378
400	200	400	395	395	396
330	—	424	—	—	416
420	210	446	442	439	440
332	—	469	—	—	463
422	211	488	485	482	485
510	—	510	—	—	510
521	—	542	—	—	537
440	220	565	560	558	560
442	221	600	593	592	593
260	130	632	630	628	628
226	113	663	659	657	—
444	222	693	682	680	—
460	230	720	714	712	—
246	123	748	742	738	740
800	400	800	802	805	—
820	410	824	820	814	—
660	330	848	840	836	—
662	331	870	875	880	—
840	420	894	900	904	—
842	421	916	920	926	—
664	332	938	937	936	—

Из сопоставления колонок 6 и 4 (экспериментальные  $\sin \vartheta$  для  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) видно, что дополнительные линии  $\beta\text{-TiCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$  являются сверхструктурными относительно элементарной ячейки  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Пикнометрическое определение (в толуоле) показало, что плотность  $\text{TiCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$  равна  $1,80 \text{ г/см}^3$ . Отсюда находим, что в элементарной ячейке содержится две молекулы  $\text{TiCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$ . При этом вычисленная плотность равна  $1,86 \text{ г/см}^3$ , что хорошо согласуется с найденной нами плотностью.

## 2. Выбор пространственной группы

Условия погасания приводят нас<sup>2</sup> к следующим пространственным группам:

$$O_h^9; T_d^3; T_h^5; T^3; T^3; D_{4h}^{17}; C_{4v}^9; D_{2d}^9; D_{2d}^{11}$$

1) Отсутствие ряда задних линий на дебаеграммах  $\beta\text{-TiCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$  объясняется тем, что стеклянные капилляры, в которых синтезировались препараты  $\beta$ -фазы, имели несколько более толстые стенки, чем капилляры, которые наполнялись препаратами  $\alpha$ -фазы или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



Для того чтобы разместить две молекулы  $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  в элементарной ячейке, необходимо иметь одно двукратное положение и два восьмикратных (или соответствующее число четырехкратных) положений.

Пространственные группы  $O_h^1$  и  $T_h^3$  имеют одно двукратное положение и лишь одно частное восьмикратное положение.

Группы  $T^2$  и  $T_d^3$  имеют общее восьмикратное положение и одно двукратное положение, причем в этом случае по диагонали куба должны расположиться два иона титана, две молекулы аммиака и два иона хлора. Длина этой диагонали равна  $\sqrt{3} \cdot 7,72 = 13,4 \text{ \AA}$ , в то время как сумма диаметров всех этих ионов и атомов равна  $15,52 \text{ \AA}$ . Следовательно, разместить эти ионы по диагонали куба невозможно. Группа  $T^2$  не имеет двукратного положения.

Таким образом, возможными пространственными группами являются  $D_{2d}^{11}$ ,  $D_{2d}^{12}$ ,  $C_{2v}^2$ ,  $D_{2h}^{14}$ .

### 3. Определение положения ионов титана

Возможны два расположения атомов (положения выбраны в пространственной группе  $D_{2d}^{11}$ ):

$$\begin{array}{l}
 \text{I} \left\{ \begin{array}{l}
 2\text{Ti в положении (a): } (0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \\
 4\text{N в положении (e): } (0, 0, \bar{z}); (0, 0, z); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z\right); \\
 \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z\right); \\
 4\text{N в положении (d): } \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right); \\
 8\text{Cl в положении (h): } (x\bar{x}0); (\bar{x}x0); (x\bar{x}0); (\bar{x}x0); \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}\right); \\
 \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}\right).
 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{II} \left\{ \begin{array}{l}
 2\text{Ti в положении (a),} \\
 4\text{Cl " " (e),} \\
 4\text{Cl " " (d),} \\
 8\text{N " " (h).}
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Таким образом, ионы титана находятся в центрах октаэдров, образованных либо (I) двумя молекулами аммиака и четырьмя ионами хлора, либо (II) двумя ионами хлора и четырьмя молекулами аммиака. Другими словами, если представить себе элементарную ячейку хлористого аммония, состоящую из ионов хлора, расположенных по вершинам куба, и атома азота стоящую в центре куба, то ионы титана могут занимать или середины ребер этого куба (случай I, см. рис. 1, а) или центры граней (случай II, см. рис. 1, б) или центры граней (случай I, см. рис. 1, а).

Для решения вопроса о том, какое из этих двух расположений осуществлено в решетке  $\beta\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ , мы приняли значения параметров  $x = 0,25$  и  $z = 0,25$  (т. е. неискаженную решетку хлористого аммония) и вычислили интенсивности для обоих вариантов. Расчет интенсивностей мы производили по формуле:

$$I \approx pL |F|^2, \quad (1)$$

где  $p$  — фактор повторяемости,  $L$  — фактор Лорентца,  $|F|^2$  — структурный фактор.

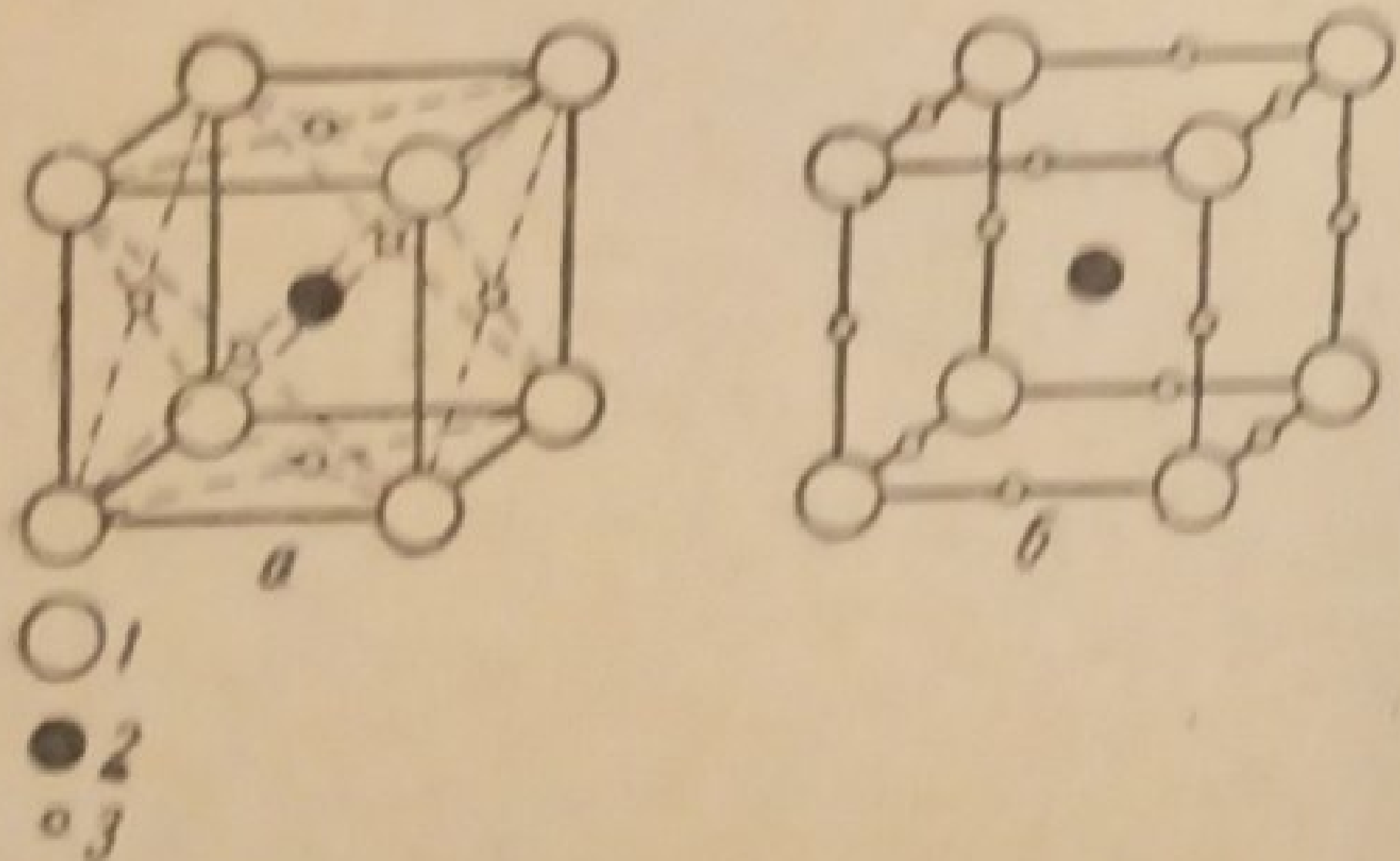


Рис. 1. 1 — Cl; 2 — N; 3 — возможные места для Ti



Таблица 2  
Расчет интенсивностей

hkl	$I_{\text{эксп}}$				$I_{\text{теор}}$ ( $x = 0,25; z = 0,25$ )									
	NH <sub>4</sub> Cl		$\alpha$ -TiCl <sub>4</sub> · 4NH <sub>3</sub>		$\beta$ -TiCl <sub>4</sub> · 4NH <sub>3</sub>		NH <sub>4</sub> Cl		$\alpha$ -TiCl <sub>4</sub> · 4NH <sub>3</sub>		$\beta$ -TiCl <sub>4</sub> · 4NH <sub>3</sub>		TiCl <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,6TiCl <sub>2</sub> · (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + + 0,4NH <sub>4</sub> Cl
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11				
1														
110	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
200	ср.	ср.	ср.	3,5	2,3	5,0	3,3	5,6	6,0	—	6,0	—	5,0	
112	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
220	о. о. с.	о. о. с.	о. о. с.	24,0	—	—	—	2,8	—	—	19,0	—	21,0	
130	—	—	—	—	—	—	—	21,6	—	—	—	—	—	
222	сл.	о. сл.	о. сл.	1,0	2,6	0,2	2,6	1,4	0,2	—	0,3	—	0,5	
123	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
400	ср.	с.	с.	3,3	—	—	—	1,6	—	—	7,0	—	5,5	
330	—	—	—	—	—	—	—	5,0	—	—	—	—	—	
420	сл.	ср.	о. о. сл.	1,5	1,0	2,0	1,4	0,3	2,4	—	2,4	—	2,0	
332	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
422	с.	с.	о. сл.	5,9	—	—	—	4,9	—	—	2,4	—	3,8	
510	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
521	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
440	ср.	ср.	ср.	1,7	0,4	0,8	0,5	2,5	0,7	—	2,0	—	1,9	
442	сл.	сл.	ср.	0,7	1,1	1,3	—	1,8	—	—	1,0	—	0,9	
260	ср.	ср.	ср.	2,4	—	—	—	—	—	—	1,6	—	1,9	
226	о. о. сл.	о. сл.	—	0,5	—	—	—	—	—	—	1,4	—	0,9	
444	о. о. сл.	о. сл.	—	0,6	—	—	—	—	—	—	1,1	—	0,9	
460	о. о. сл.	о. сл.	—	0,5	0,3	0,6	—	0,9	—	—	0,7	—	0,6	
246	ср.	с.	ср.	3,0	—	—	—	3,8	—	—	3,4	—	3,3	
800	о. о. сл.	о. о. сл.	—	0,4	—	—	—	0,5	—	—	0,6	—	0,5	
820	о. о. сл.	о. сл.	—	0,5	0,3	0,6	—	0,6	—	—	0,5	—	0,5	
660	о. о. сл.	о. о. сл.	—	0,4	—	—	—	—	—	—	0,7	—	0,6	
662	о. сл.	о. о. сл.	—	0,5	0,9	0,2	—	—	—	—	0,3	—	0,4	
840	о. сл.	о. о. сл.	—	1,5	—	—	—	—	—	—	3,0	—	2,4	
842	о. сл.	о. о. сл.	—	1,1	1,6	0,9	—	2,5	—	—	0,8	—	0,9	
664	о. сл.	о. о. сл.	—	2,0	—	—	—	1,8	—	—	1,6	—	1,8	



Структурная амплитуда для  $\beta\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  имеет вид:

$$F(hkl) = 2A \cos \frac{\pi l}{2} (\cos \pi k + \cos \pi h + 2) + 8B \cos \frac{\pi h}{2} \cos \frac{\pi k}{2} + 2M. \quad (2)$$

Здесь  $A$  — атомный фактор для атомов, находящихся в положениях  $(d)$  и  $(e)$ ;  $B$  — атомный фактор для атомов, помещенных в положении  $(h)$ ;  $M$  — атомный фактор иона титана.

Из формулы (2) видно, что для отражений со смешанными индексами (т. е. для сверхструктурных линий)  $F(hkl) = 2M$ ; это означает, что появление сверхструктурных линий вызвано исключительно наличием ионов титана, расположенных во всех элементарных ячейках в одних и тех же местах.

Вычисленные по уравнению (1) и экспериментальные интенсивности приведены в табл. 2 (колонки 1, 4, 8, 9). Для сравнения приведены вычисленные и экспериментальные интенсивности  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (колонки 2 и 5).

Сопоставим отношения интенсивностей отражений  $(200)$  и  $(220)$ ,  $(222)$  и  $(420)$ ,  $(820)$  и  $(662)$ . Для первого варианта:  $I_{200} > I_{220}$ , для второго варианта (и фактически на рентгенограмме):  $I_{200} \gg I_{220}$ . Для первого варианта:  $I_{222} > I_{420}$ , фактически же (и по второму варианту):  $I_{420} > I_{222}$ ; для первого варианта:  $I_{820} < I_{662}$ , для второго варианта (и на дебаеграмме):  $I_{662} < I_{820}$ . Интенсивность остальных линий мало зависит от расположения ионов титана, и по ней нельзя сделать какое-либо заключение. Таким образом, мы приходим к выводу, что ионы титана в  $\beta$ -фазе расположены по второму варианту (рис. 1, б).

#### 4. Определение параметров $x_{\text{N}}$ и $z_{\text{Cl}}$

При  $z = 0,25$  расстояние между центрами тяжести соседних ионов хлора равно  $3,86 \text{ \AA}$ ; принимая во внимание, что радиус иона хлора равен  $1,81 \text{ \AA}$ , мы находим, что размер свободного пространства между

Таблица 3

$hkl$	Вычисленные интенсивности				
	$x = 0,25$		$z = 0,25$		$z = 0,265$
	$z = 0,265$	$z = 0,29$	$x = 0,20$	$x = 0,30$	$x = 0,30$
110	4,4	2,6	12,4	3,3	2,8
200	5,9	5,9	7,0	7,0	7,0
112	2,2	2,1	2,7	5,0	4,2
220	20,8	16,0	18,0	18,0	19,0
130	1,7	2,7	1,2	2,5	2,5
222	0,2	0,1	0,9	0,9	0,5
123	2,0	3,6	3,5	1,1	1,7
400	4,9	4,5	3,9	3,9	3,8
330	0,5	1,0	0,3	0,5	0,7
420	2,3	1,8	3,5	3,5	4,2
332	0,6	1,2	1,2	0,4	0,5
422	5,2	3,2	5,5	5,5	5,3
510	0,2	0,2	0,8	0,3	0,2
521	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2
440	2,5	2,1	1,7	1,7	1,7
442	0,7	0,7	2,0	2,0	2,1
260	2,1	1,4	1,0	1,2	1,1
246	2,5	1,5	2,5	2,5	1,3



этими ионами равен  $0,24 \text{ \AA}$ , т. е. значительно меньше, чем радиус иона титана ( $0,64 \text{ \AA}$ ), который находится в этом пространстве. Поэтому естественно предположить, что ионы хлора сдвигаются до соприкосновения друг с другом, т. е. принять  $z=0,265$ .

Совпадение вычисленных интенсивностей с экспериментальными в этом случае (см. табл. 3, колонка 2) для некоторых сверхструктурных линий стало несколько лучшим, а для большинства линий не изменилось. В колонке 3 табл. 3 приведены интенсивности, вычисленные при  $z=0,29$ , что соответствует еще большему сближению центров тяжести ионов хлора. В этом случае мы получаем значительно худшее совпадение интенсивностей ряда линий [например (330), (332), (123)]. Таким образом, мы останавливаемся на  $z=0,265$ . До сих пор мы предполагали, что параметр атомов азота равен  $0,25$ , т. е. что эти атомы не смещены по сравнению с решеткой хлористого аммония. В колонках 4 и 5 табл. 3 приведены результаты расчета интенсивностей для  $z=0,25$ ;  $x=0,20$  и  $x=0,30$  (большие смещения атомов азота невозможны по геометрическим соображениям).

Таблица 4<sup>1)</sup>

$x \backslash z$	0,25	0,265	0,29
0,20		—	—
0,25		←	←
0,30		←	—

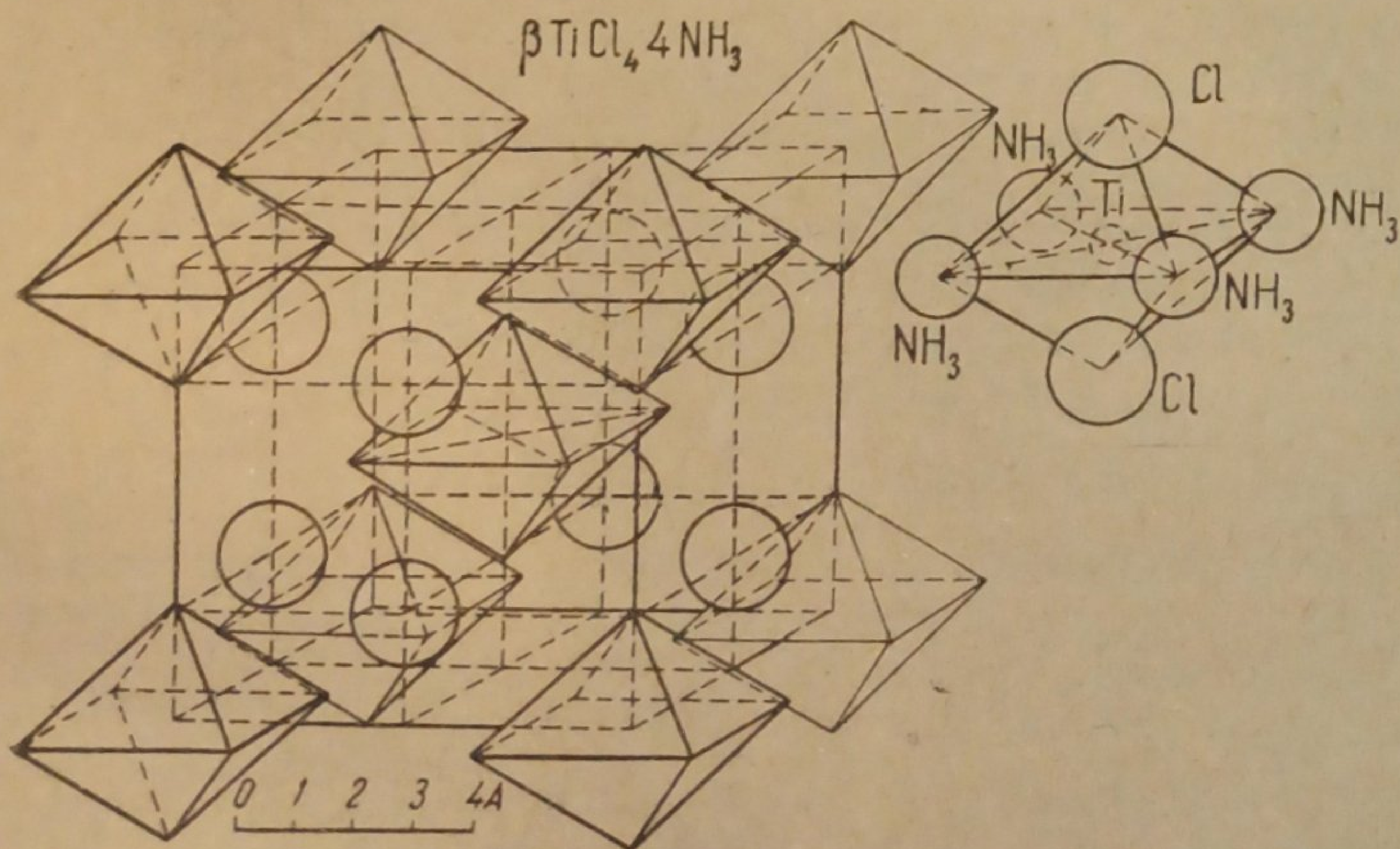


Рис. 2

Мы видим, что  $x=0,20$  приводит к значительно худшему совпадению интенсивностей, тогда как при  $x=0,30$  устраняются последние существовавшие до сих пор в наших расчетах расхождения с экспериментом, а именно отношение  $I_{130}/I_{123}$  становится больше единицы (как это и имеет место на рентгенограмме), в то время как при всех прежних расчетах  $\frac{I_{130}}{I_{123}} < 1$ , и отношение  $\frac{I_{440}}{I_{442}}$  стало близким к единице (как и должно быть), тогда как раньше оно было близко к 4. В табл. 4 изображен ход расчета интенсивностей для определения параметров. Из этой таблицы следует, что наилучшее совпадение интенсивностей должно получиться

<sup>1)</sup> Стрелками показаны направления в которых нужно изменить параметры для лучшего совпадения интенсивностей.



при  $z = 0,265$  и  $x = 0,30$ . Расчет для этого случая, приведенный в последней колонке табл. 3, показывает, что это действительно имеет место.

Тот факт, что в структуре  $\beta\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  параметры хлора и азота отличны от 0,25, т. е. что решетка хлористого аммония искажена, подтверждает правильность выбора тетрагональных пространственных групп для нашей структуры, несмотря на то, что геометрически элементарная ячейка представляет собой куб. Общий вид структуры  $\beta\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  изображен на рис. 2.

### Структура $\alpha\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$

#### 1. Определение формы и размеров элементарной ячейки

Табл. 1 содержит результаты индирования рентгенограммы  $\alpha$ -фазы (колонки 2 и 5). Очевидно, что эта дeбаeграмма по расположению линий совершенно идентична дeбаeграмме хлористого аммония. Таким образом, мы приходим к кубической элементарной ячейке, аналогичной элементарной ячейке низкотемпературной модификации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (тип  $\text{CsCl}$ ) с длиной ребра  $a = 3,86 \text{ \AA}$ . Пространственные группы те же, что для структуры  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Из плотности  $\alpha$ -фазы, равной  $1,80 \text{ г/см}^3$ , мы находим, что такая элементарная ячейка содержит  $1/4$  молекулы  $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ , т. е. один ион хлора, один атом азота и  $1/4$  иона титана. (Другими словами, в четырех таких ячейках в среднем имеется один ион титана.)

#### 2. Определение положения ионов титана

Ввиду отсутствия сверхструктурных линий на рентгенограмме  $\alpha$ -фазы мы предположили, что ионы титана в этом веществе находятся в статистическом беспорядке, т. е. в различных элементарных ячейках они занимают не одни и те же места (как в  $\beta$ -фазе), а различные.

Из рис. 1 видно, что как в случае (а), так и в (б) на элементарную ячейку  $\alpha$ -фазы приходится три места, которые могут быть заняты ионами титана. Координаты этих мест следующие:

в случае I (рис. 1, а):  $1/2, 1/2, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2;$

в случае II (рис. 1, б):  $1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2.$

Так как в элементарной ячейке содержится  $1/4$  иона титана, то на каждое такое место в среднем приходится лишь  $1/12$  иона титана, что и следует учесть при вычислении интенсивностей.

Структурная амплитуда в этом случае имеет вид:

$$F(hkl) = A + B \cos \pi (h' + k' + l') + \frac{1}{12} M [\cos \pi (h' + k') + \cos \pi (k' + l') + \cos \pi (l' + h')], \quad (3)$$

здесь  $A$  — атомный фактор для атома, находящегося в вершине куба;  $B$  — атомный фактор для атома, находящегося в центре куба;  $M$  — атомный фактор для иона титана;  $h', k', l'$  — индексы отражений в решетке  $\alpha\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .

Из уравнения (3) следует, что рентгенограмма  $\alpha$ -фазы не должна содержать сверхструктурных линий. Если исходить из рис. 1, а, то, подставляя вместо  $A$  хлор, а вместо  $B$  азот, мы осуществляем первый вариант расположения ионов титана, а при подстановке вместо  $A$  азот и вместо  $B$  — хлор — второй вариант. В колонках 6 и 7 табл. 2 приведены результаты вычисления интенсивностей для обоих вариантов расположения ионов титана в  $\alpha$ -фазе. Сопоставляя эти цифры с экспериментальными интенсивностями (колонка 3 табл. 2) и анализируя их аналогично тому, как это было сделано выше для  $\beta$ -фазы, мы приходим к выводу, что и в этой структуре ионы титана расположены по второму варианту, т. е. между двумя ионами хлора и четырьмя атомами азота. Таким



образом, мы приходим к элементарной ячейке  $\alpha$ -фазы с координатами атомов:

$$\text{Cl: } (0, 0, 0);$$

$$\text{N: } (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2});$$

$$\frac{1}{4} \text{ Ti: } (\frac{1}{2}, 0, 0); (0, \frac{1}{2}, 0); (0, 0, \frac{1}{2}).$$

Общий вид структуры  $\alpha$ -фазы изображен на рис. 3.

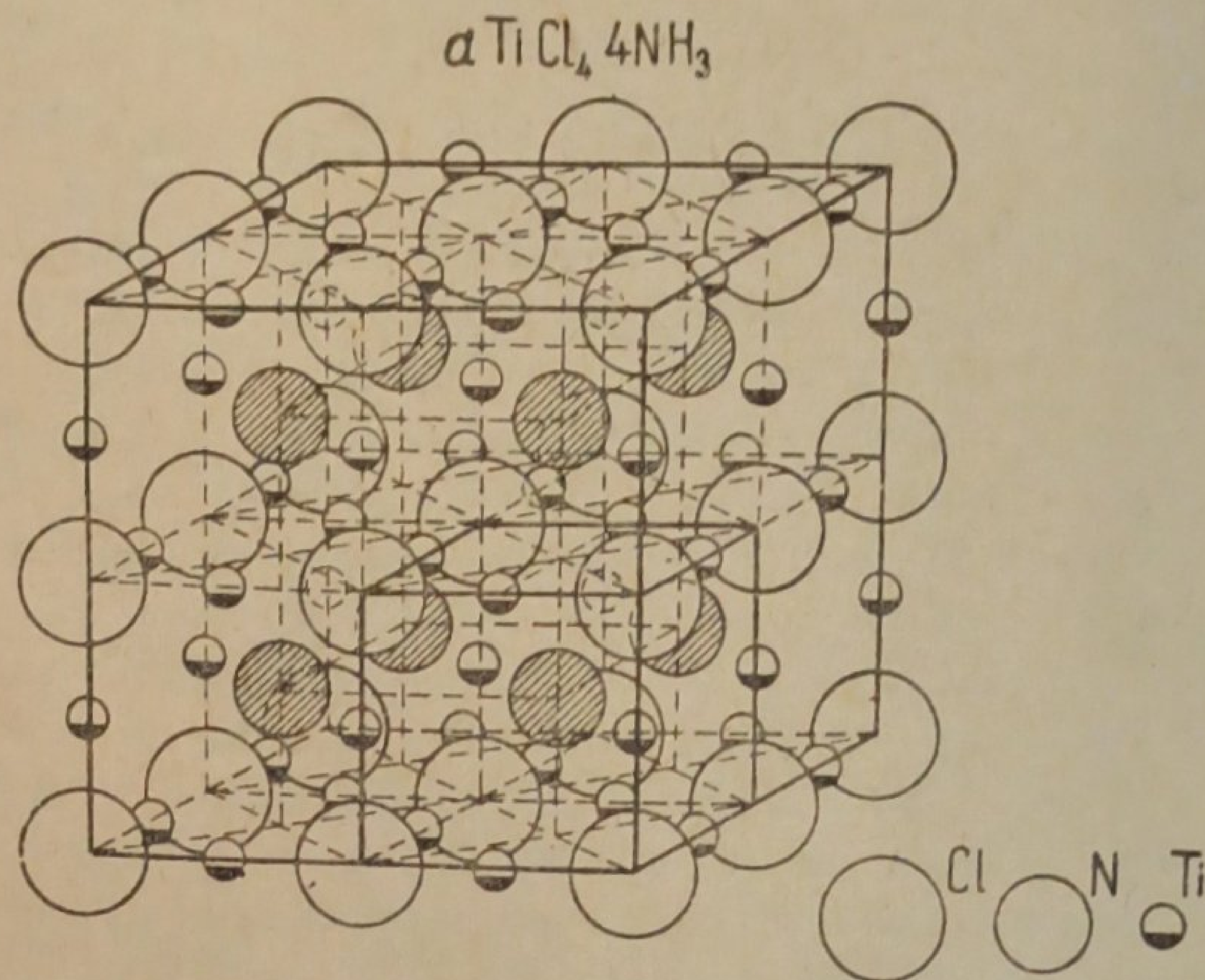


Рис. 3

### 3. Возможное превращение в $\alpha$ -фазе

Вообще говоря, можно ожидать, что при нагревании тетрамина хлорида титана до температуры  $200^\circ$  будет иметь место более глубокое взаимодействие  $\text{TiCl}_4$  с  $\text{NH}_3$ , ведущее к протеканию реакции аммонолиза с образованием продуктов реакции, содержащих связи  $\text{Ti} - \text{NH}_2$  и  $\text{Ti} - \text{NH}$ . Весьма вероятно, что такая реакция будет протекать по ступеням. В этом случае можно предполагать, что реакция пройдет через такой продукт, например, как  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>1)</sup>.

Очевидно, что в этом случае стехиометрический состав препарата не изменится по сравнению с  $\alpha\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)_2$  отличается от  $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  тем, что на один ион титана здесь приходится не четыре, а два иона хлора и не четыре, а два атома азота. В соответствии с этим мы предположили, что в структуре  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)_2$  хлор и азот расположены так же, как в структуре хлористого аммония, но концентрация статистически распределенных ионов титана здесь в два раза больше, чем в  $\alpha$ -фазе, т. е. на те же места, что и раньше, на элементарную ячейку приходится  $\frac{1}{2}$  иона титана. Очевидно, что индицирование в этом случае по сравнению с  $\alpha$ -фазой не изменится (см. табл. 1). Плотность смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)_2$  также совпадает с плотностью  $\alpha$ -фазы.

Структурная амплитуда для  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)_2$  отличается от формулы (3) лишь тем, что при члене, содержащем  $M$ , множитель будет не  $\frac{1}{12}$ , а  $\frac{1}{6}$ . Вычисленные интенсивности для этого случая приведены в колонке 10 табл. 2. Отделить  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)_2$  от примешанного к нему  $\text{NH}_4\text{Cl}$  нам не удалось, поэтому сравнить этот расчет с экспериментом мы не могли. Приняв во внимание, что в смеси  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  имеется 41%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 59%  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)_2$ , мы вычислили интенсивности линий для такой смеси, воспользовавшись данными по интенсивности линий для  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

<sup>1)</sup> Возможность такого протекания реакции была высказана Б. Ф. Ормонтом.



приведенными в табл. 2 (колонка 5). Результаты этого расчета приведены в колонке 11 табл. 2. Эти цифры очень близки к интенсивности  $\alpha\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Таким образом, на основании вышеприведенных рентгенографических данных нельзя сказать, что представляет собой  $\alpha$ -фаза  $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  или  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Однако тот факт, что расстояние между титаном и азотом в  $\alpha$ -фазе несколько меньше, чем в  $\beta$ -фазе, свидетельствует о наличии  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_3)_2$  в  $\alpha$ -фазе, так как атомы азота, потерявшие один атом водорода, должны несколько приблизиться к иону титана вследствие образования химической связи между азотом и титаном.

### Обсуждение результатов

$\beta$ - и  $\alpha\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  представляют собой соответственно низко- и высокотемпературную модификацию вещества с одним и тем же химическим составом. Существенным различием структур этих веществ является то, что в  $\beta$ -модификации ионы титана во всех элементарных ячейках занимают строго одни и те же положения, хотя в решетке хлористого аммония, в которую эти ионы внедряются, число таких положений, в которых эти ионы могли бы поместиться, значительно больше, чем число ионов, а в высокотемпературной  $\alpha$ -модификации ионы титана расположены по тем же местам, что и в  $\beta$ -фазе, но в статистическом беспорядке, т. е. в различных элементарных ячейках они занимают различные положения. Таким образом, повышение температуры, сопровождающееся усилением колебаний атомов в решетке, приводит к переходу упорядоченного расположения ионов титана в беспорядочное.

За последнее время рядом авторов наблюдалось аналогичное явление нарушения идеальной решетки, когда некоторой части ионов нельзя приписать какие-нибудь определенные места, а они оказываются статистически распределенными по значительно большему числу положений.

Исследование<sup>3,4</sup>  $\alpha$ - и  $\beta\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$  показало, что тогда как в  $\beta\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$  (низкотемпературная модификация) ионы серебра и ртути занимают определенные пустые места в решетке, образованной ионами иода, в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$  (модификация, образующаяся при нагревании  $\beta$ -фазы до  $50^\circ$ ) два иона серебра в один ион ртути распределены в статистическом беспорядке по четырем местам в элементарной ячейке. Аналогичное явление было найдено<sup>3,4</sup> в структурах  $\alpha$ - и  $\beta\text{-Cu}_2\text{HgJ}_4$ . Структура  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{CuBr}_4 \\ 2\text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right] 2\text{NH}_4$  представляет собой решетку бромистого аммония, в пустых местах которой статистически распределены ионы меди (один ион приходится на 12 мест), а в структуре  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{CuCl}_4 \\ 2\text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right] 2\text{NH}_4$  имеет место<sup>6</sup> комбинация распределения  $\frac{1}{3}$  ионов меди в определенных местах и  $\frac{2}{3}$  ионов меди в статистическом беспорядке в пустых местах решетки хлористого аммония. Было обнаружено<sup>7</sup> также статистическое распределение ионов меди в решетках  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$  и  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  и ионов серебра в  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  и  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ . Структура  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  содержит в элементарной ячейке  $\frac{2}{3}$  ионов алюминия, распределенных статистически в 12 положениях<sup>8</sup>. В структуре  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  найдено<sup>9</sup> статистическое распределение ионов ртути в пустых местах решетки хлористого аммония, причем один ион приходится на шесть положений. Предельным до сих пор найденным случаем такого нарушения решетки является структура  $\alpha\text{-AgJ}$ <sup>10,11</sup>, в элементарной ячейке которой в 42 положениях объемноцентрированной решетки, построенной из ионов иода, статистически<sup>1)</sup> распределены 2 иона серебра<sup>13</sup>.

1) В работе<sup>13</sup> изложены полный обзор и классификация структур с различными нарушениями решетки.



Таблица 5

Структуры внедрения металлов в решетку галогенидов аммония

Вещество	Длины ребер элементарной ячейки			Исследователь	
	a	b	c		
Упорядоченное расположение ионов металла	$\beta\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	7,72	7,72	7,72	Автор Зильберштейн <sup>6</sup> Мак-Гиллаври <sup>6</sup> Он же <sup>9</sup> " " <sup>12</sup> " " <sup>9</sup>
	$\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_4$ . . . . .	7,74	7,74	7,92	
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . . . . .	7,78	8,50	8,08	
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . . . . .	8,18	8,29	3,96	
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ . . . . .	8,12	8,81	8,41	
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ . . . . .	8,55	8,55	4,13	
Статистическое распределение ионов ме- талла	$\alpha\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . . . . .	3,86	3,86	3,86	Автор Мак-Гиллаври <sup>9</sup> Зильберштейн <sup>5</sup> Мак-Гиллаври <sup>9</sup>
	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . . . . .	4,06	4,06	4,06	
	$\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_4$ . . . . .	8,14	8,14	8,14	
	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ . . . . .	4,23	4,23	4,23	
$\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	3,86	3,86	3,86	Приведены для сравнения	
$\text{NH}_4\text{Br}$ . . . . .	4,05	4,05	4,05		

Исследованные нами и рядом других авторов структуры можно рассматривать как своеобразные структуры внедрения ионов металла в решетку хлористого аммония или бромистого аммония. В табл. 5 приведены размеры элементарных ячеек таких структур. Мы видим, что в структурах веществ, в решетке которых ионы металла занимают определенные места, т. е. в упорядоченных структурах, с увеличением радиуса иона металла, внедряющегося в решетку галогенида аммония, изменение размеров элементарной ячейки делается все более заметным, причем различные ребра увеличиваются в большинстве случаев по-разному, и структура становится тетрагональной или ромбической.

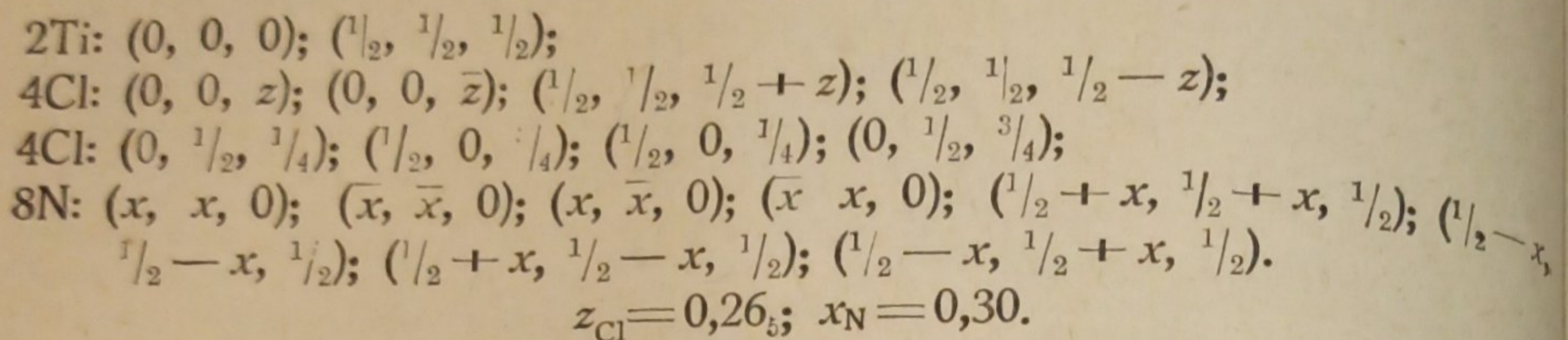
В структурах, в которых имеет место статистическое распределение ионов металла в решетке, при внедрении ионов металла все три ребра элементарной ячейки в среднем увеличиваются равномерно, и структура в целом остается кубической. Внедрение ионов титана ( $r=0,64 \text{ \AA}$ ) не приводит к изменению размеров элементарной ячейки, внедрение ионов меди ( $r=0,96 \text{ \AA}$ ) вызывает очень незначительное увеличение этих размеров, а при внедрении ионов ртути ( $r=1,55 \text{ \AA}$ ) эти размеры увеличиваются на 5%. При этом интересно заметить, что тогда как четырехвалентные ионы титана в  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  занимают места между двумя ионами хлора и четырьмя молекулами  $\text{NH}_3$  (рис. 1б), двухвалентные ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ , значительно большие по размерам, чем ион титана, занимают положения между четырьмя ионами хлора и двумя молекулами аммиака (рис. 1а). Это обстоятельство находится в связи как с зарядом ионов и строением координационной сферы, так и с тем, что свободное пространство между двумя молекулами аммиака в решетке хлористого аммония значительно больше, чем между двумя ионами хлора.

## Выводы

1. Установлена структура  $\beta\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  (низкотемпературная модификация). Возможные пространственные группы:  $D_{2d}^9$ ,  $D_{2d}^{11}$ ,  $C_{4v}^9$ ,  $D_{4h}^{17}$ . Геометрически элементарная ячейка представляет собой куб. Длина ребра куба  $a=7,72 \text{ \AA}$ , число молекул в элементарной ячейке,  $Z=2$ .

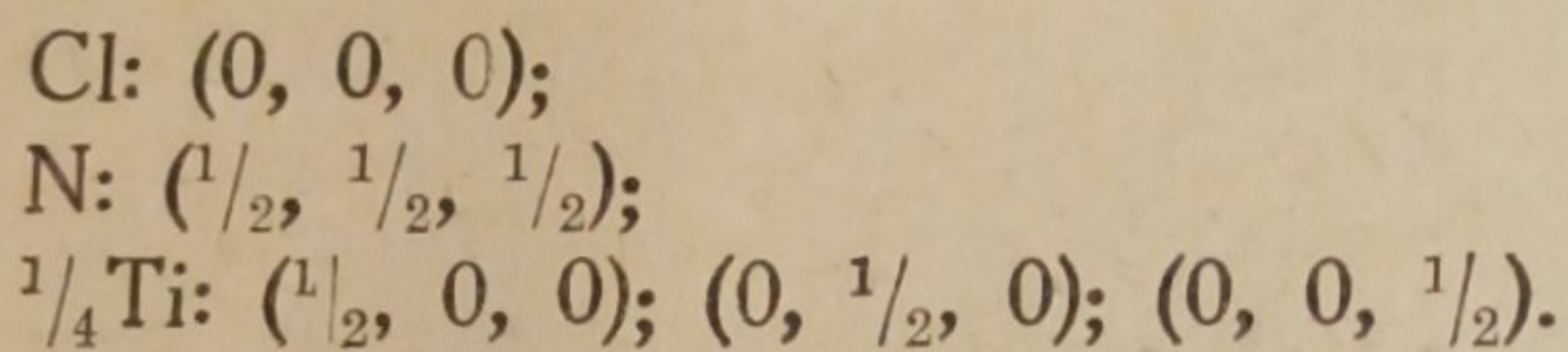


Координаты атомов:



2. Установлена структура  $\alpha\text{-TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  (высокотемпературная модификация). Элементарная ячейка кубическая,  $a = 3,86 \text{ \AA}$ , число молекул в элементарной ячейке,  $Z = \frac{1}{4}$ .

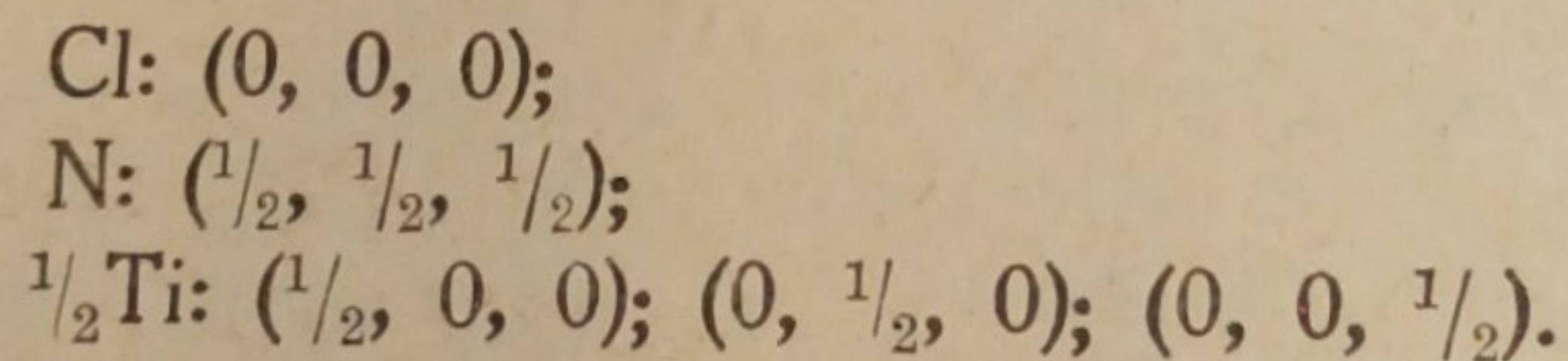
Координаты атомов:



Ионы титана распределены статистически, причем один ион титана приходится на 12 мест.

3. Обсуждена структура возможного продукта аммонолиза  $\text{TiCl}_2(\text{NH}_2)_2$ . Элементарная ячейка — кубическая;  $a = 3,86 \text{ \AA}$ ,  $Z = \frac{1}{2}$ .

Координаты атомов:



В этой структуре ионы титана распределены статистически, так, что один ион приходится на шесть мест в решетке.

4. Найденные в работе структуры сопоставлены с исследованиями других авторов. Указаны некоторые закономерности, присущие структурам внедрения ионов металла в решетку хлорида и бромиды аммония.

В заключение автор выражает благодарность Г. С. Жданову, давшему ряд ценных указаний в процессе этой работы.

Москва  
Физико-химический институт  
им. Карпова  
Рентгеновская лаборатория  
и лаборатория твердых соединений

Поступило в редакцию  
28 февраля 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. O. Ruff, F. Eisner, Ber. Deutsch. Ges., **41**, 2250, 1908; **42**, 900, 1909.
2. Intern. Tab. for the determ. of Crystal Structures, 381 и след.
3. J. A. A. Ketelaar, Z. Kristall., **A 80**, 190, 1931.
4. J. A. A. Ketelaar, Z. Kristall., **A 87**, 436, 1934.
5. A. Silberstein, C. R., **206**, 1490, 1933.
6. A. Silberstein, C. R., **206**, 1737, 1938.
7. P. Rahlfs, Z. physik. Chem., **B 31**, 157, 1936.
8. E. J. W. Verwey, J. Chem. Phys., **3**, 592, 1935.
9. C. H. Mac-Gillavry, J. M. Bijvoet, Z. Kristall., **A 94**, 231, 1936.
10. L. W. Strock, Z. physik. Chem., **B 25**, 441, 1936.
11. L. W. Strock, Z. physik. Chem., **B 31**, 132, 1936.
12. C. H. Mac-Gillavry, J. M. Bijvoet, Z. Kristall., **A 94**, 245, 1936.
13. F. Laves, Z. Elektrochem., **45**, 2, 1939



## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И УДЕЛЬНЫЙ ВЕС СИСТЕМЫ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{NaCl}$

С. И. Скляренко и И. Э. Краузе

В связи с успешным применением электрохимического метода для получения некоторых редких металлов<sup>1</sup> из их окислов, растворенных в расплавленных смесях пирофосфорнокислого и хлористого натрия, возникла необходимость изучения физико-химических свойств системы  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{NaCl}$ , в первую очередь ее электропроводности и удельного веса.

Диаграмма плавкости этой системы была нами изучена ранее<sup>2</sup>.

### Электропроводность

Определение электропроводности расплавов производилось по методу Кольрауша с помощью прецизионного магазина сопротивлений.

В качестве источника переменного тока нами применялся ламповый генератор на 10 фиксированных частот завода № 9 НКС.

Помимо свойств, присущих всем ламповым генераторам — отсутствия первичного шума и надежности действия, данный прибор отличался большой чистотой генерируемого звука<sup>1</sup> и возможностью легко регулировать частоту колебаний в диапазоне от 200 до 5000 периодов в секунду.

Сосуд для измерения электропроводности изготовлялся из кварца по типу капиллярного электрода Лоренца<sup>3</sup> с небольшими видоизменениями. На рис. 1 приведена схема электрода, которым мы пользовались.

Емкость сопротивления такого сосуда определялась по расплаву химически чистого  $\text{KNO}_3$  и равнялась 120—180.

Значение удельной электропроводности калиевой селитры бралось из данных Егера и Капма<sup>4</sup>.

Поправка на тепловое расширение кварца при подсчете удельной электропроводности расплавов не вводилась.

Затухание (минимум) звука при свежеплатинированных электродах происходило на протяжении 0,5 мм.

Введение в ветвь телефона лампового усилителя еще несколько сблизило границы затухания<sup>2</sup>.

Измерение удельной электропроводности расплава производилось при каждой температуре не меньше чем на 2—3 различных сопротивлениях.

При температуре выше  $950^\circ$  наблюдалось небольшое изменение электролитической емкости сосуда, обусловленное, повидимому, щелочным свойством расплава; однако это изменение не превышало 2—2,5% ее первоначальной величины и при расчетах учитывалось.

Расстояние электрода от стенок и дна тигля, в котором находилась расплавленная соль, было во всех опытах постоянным.

Те мостом для высоких температур служила электрическая печь сопротивления с обмоткой из платиновой проволоки. Регулировка температуры производилась с помощью реостата Рустрата. Колебания температуры при определении электропроводности не превышали  $3^\circ$ .

Измерение температуры расплава производилось платино-платинородиевой термопарой, проградуированной по точкам плавления химически чистых солей  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

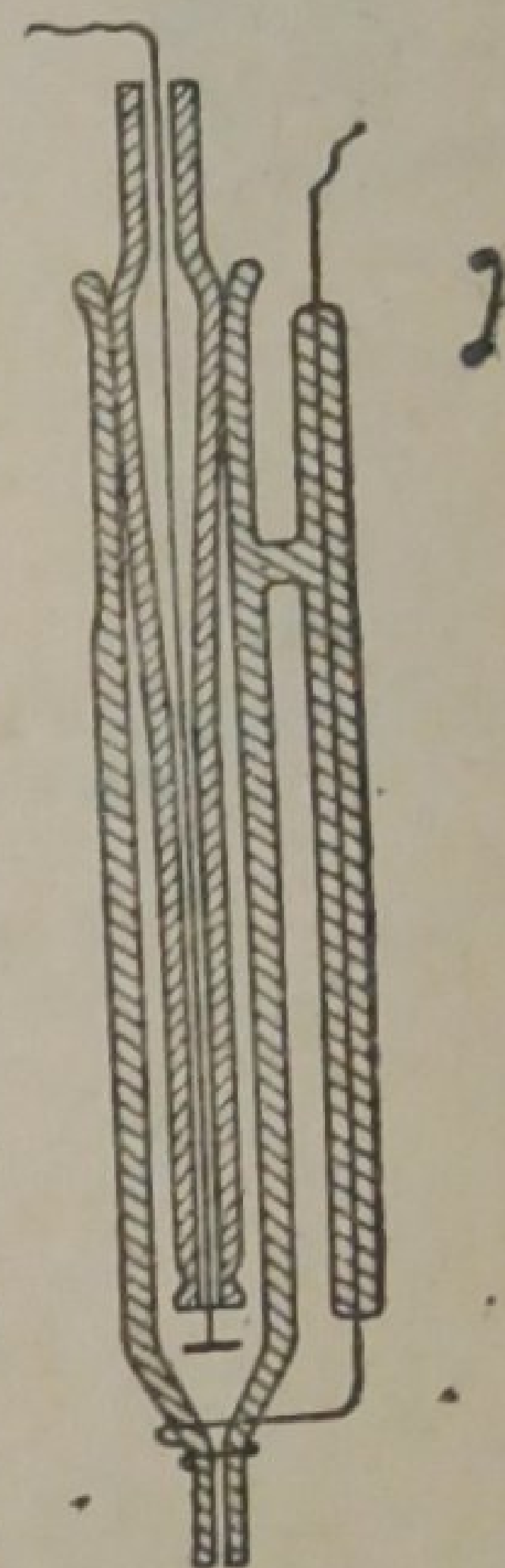


Рис. 1

1) Кларфактор — величина, характеризующая загрязнение основной частоты звука обертонами, равнялся 1,5—2%.

2) Попытка применения платиновых электродов малой электролитической емкости типа Спицина и Черепнева<sup>5</sup> не увенчалась успехом: отчетливого минимума звука получить не удалось. Затухание происходило в интервале 8—10 мм, несмотря на компенсацию индуктивных и емкостных сопротивлений в ветвях мостика.



Термопара при всех измерениях погружалась в расплав без чехла, в непосредственной близости от капиллярной части электрода. Повторные градуировки термопары не дали каких-либо отклонений от первоначальной.

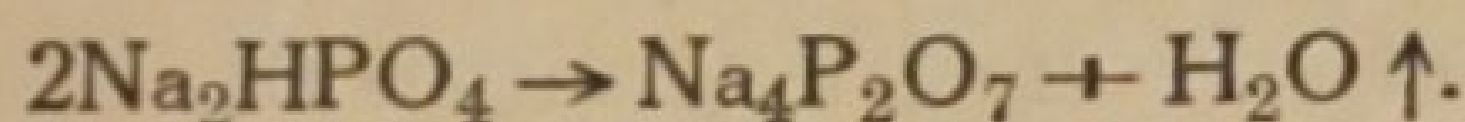
Градуировка реохорда производилась по прецизионным сопротивлениям.

Расплавленные соли находились в платиновом тигле емкостью 25 см<sup>3</sup>. Для получения более точных результатов генератор был удален от остальной части установки на 2 м; при несоблюдении этой предосторожности, вследствие асимметрии в схеме, могли возникнуть вредные токи.

Монтаж отдельных частей схемы производился оцинкованным проводом для защиты от влияния внешних электромагнитных полей.

Применяемые для исследования соли имели следующую спецификацию: NaCl — Союзлаборреактива, чистый для анализа; Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — приготовлялся из чистого для анализа Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> завода им. Карпова по методу Баларева<sup>6</sup> путем прокаливании соли при температуре 450—550°.

Процесс превращения можно изобразить так:



Окончание процесса контролировалось реакцией с азотнокислым серебром: осадок ортофосфата окрашен в желтый цвет, а пирофосфата — в белый.

Смесь солей готовилась в количестве 40—45 г, причем компоненты предварительно сплавлялись и измельчались.

По окончании опыта, для того чтобы убедиться, что состав системы не изменился производился анализ расплава. Фосфат-ион определялся осаждением магниезиальной смесью, хлор-ион — методом осаждения в слабо азотнокислой среде. Как показали результаты анализа, состав смеси по окончании опыта изменялся по сравнению с первоначальным в пределах 0,3—0,5%.

Методика определения электропроводности жидких веществ и в особенности растворов разработана весьма тщательно и исчерпывающе.

Для расплавленных же солей положение несколько иное. Экспериментальные трудности, возникающие при проведении работ при высоких температурах, привели к тому, что и в количественном отношении опубликованные работы значительно уступают таковым для водных растворов.

При проведении данной работы, поскольку имелся генератор на 10 различных звуковых частот, представилась возможность проверки зависимости электропроводности расплавленных солей от частоты применяемого переменного тока.

Для водных растворов аналогичные исследования были проведены Тейлором<sup>1</sup> с сотрудниками. На основании полученных данных авторы пришли к выводу, что при применении платинированных электродов величина сопротивления раствора не зависит от частоты переменного тока, для гладких же электродов имеет место влияние частоты.

Используя эти указания, мы в своей работе применяли исключительно платинированные электроды. Платинировка производилась после измерения каждой политермы электропроводности.

В качестве объекта исследования служил расплав калиевой селитры.

Таблица 1

Частота переменного тока (периоды/сек.)	Протяженность затухания (минимум) звука в мм	Температура расплава в °С
200	6	389
300	5	389
500	3	389
1400	0,8	390
2000	0,5	390
2400	0,5	390
3000	0,5	339
4000	0,5	389
5000	1,2	389

В табл. 1 приведены полученные результаты.

На рис. 2 те же данные приведены в виде кривой. Как видно из этого рисунка, при низких частотах наблюдается значительная расплывчатость минимума, с увеличением числа колебаний минимум сужается и на некотором протяжении не зависит от частоты применяемого тока.



При дальнейшем увеличении частоты границы затухания звука вновь несколько расходятся.

Объяснение этих результатов, повидимому, следует искать в неодинаковости восприятия органами слуха звуков различной частоты. Звуки малой частоты — низкие

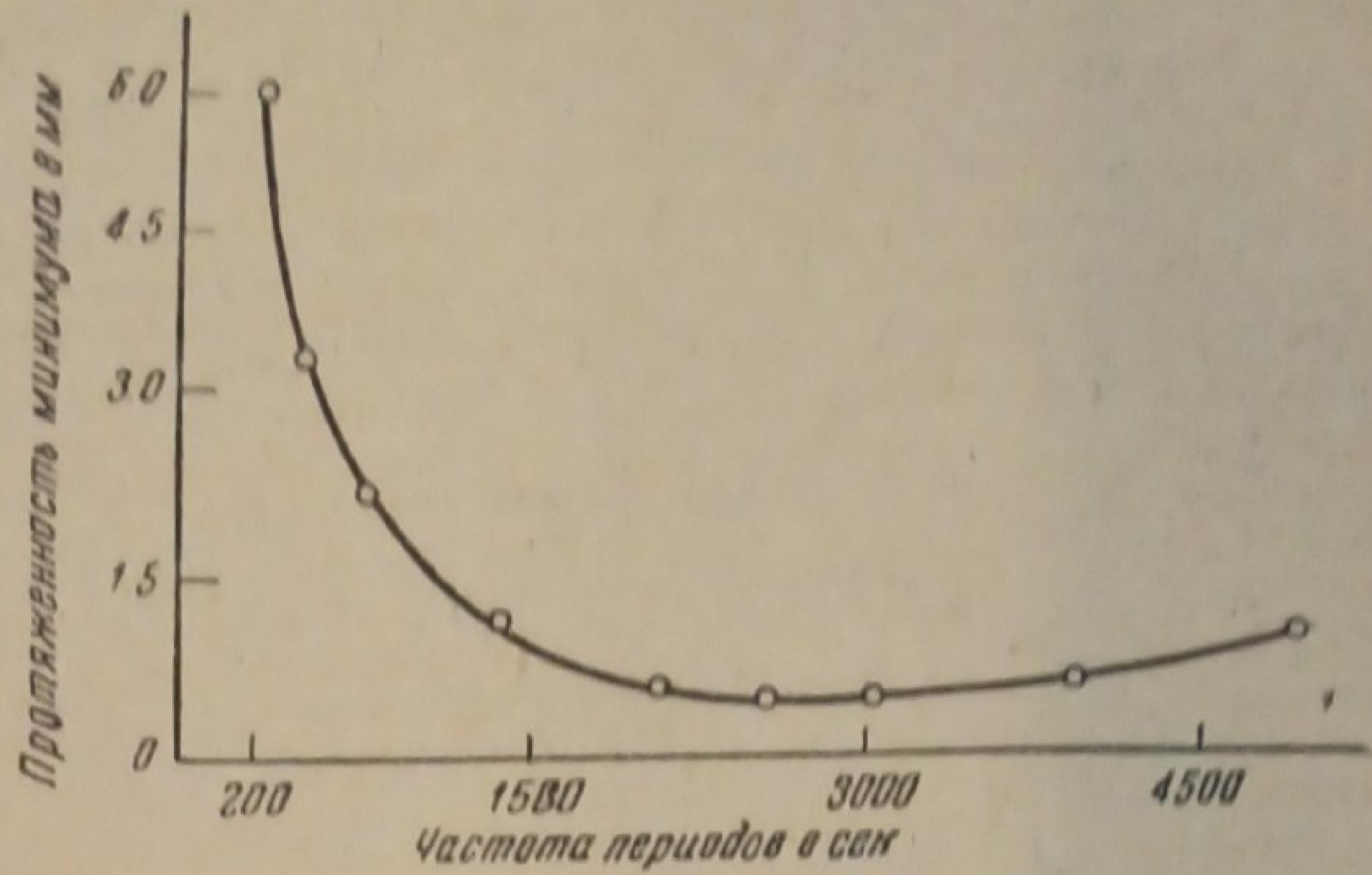


Рис. 2. Влияние частоты переменного тока на измерение электропроводности расплавленной  $\text{KNO}_3$

Таблица 2

Температура в °С	Удельная электропроводность $\text{NaCl}$ в $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$				
	Ардт <sup>8</sup>	Бильц и Клемм <sup>9</sup>	Сандонини <sup>10</sup>	Барзаковский <sup>11</sup>	Наши данные
800	3,34	3,54	—	3,57	3,58
850	3,50	3,66	3,57	—	3,67
900	3,66	3,77	—	3,79	3,77
950	3,82	3,88	3,89	—	3,86
1000	—	—	—	4,00	3,96
1050	—	—	—	—	4,05
1100	—	—	—	4,24	—

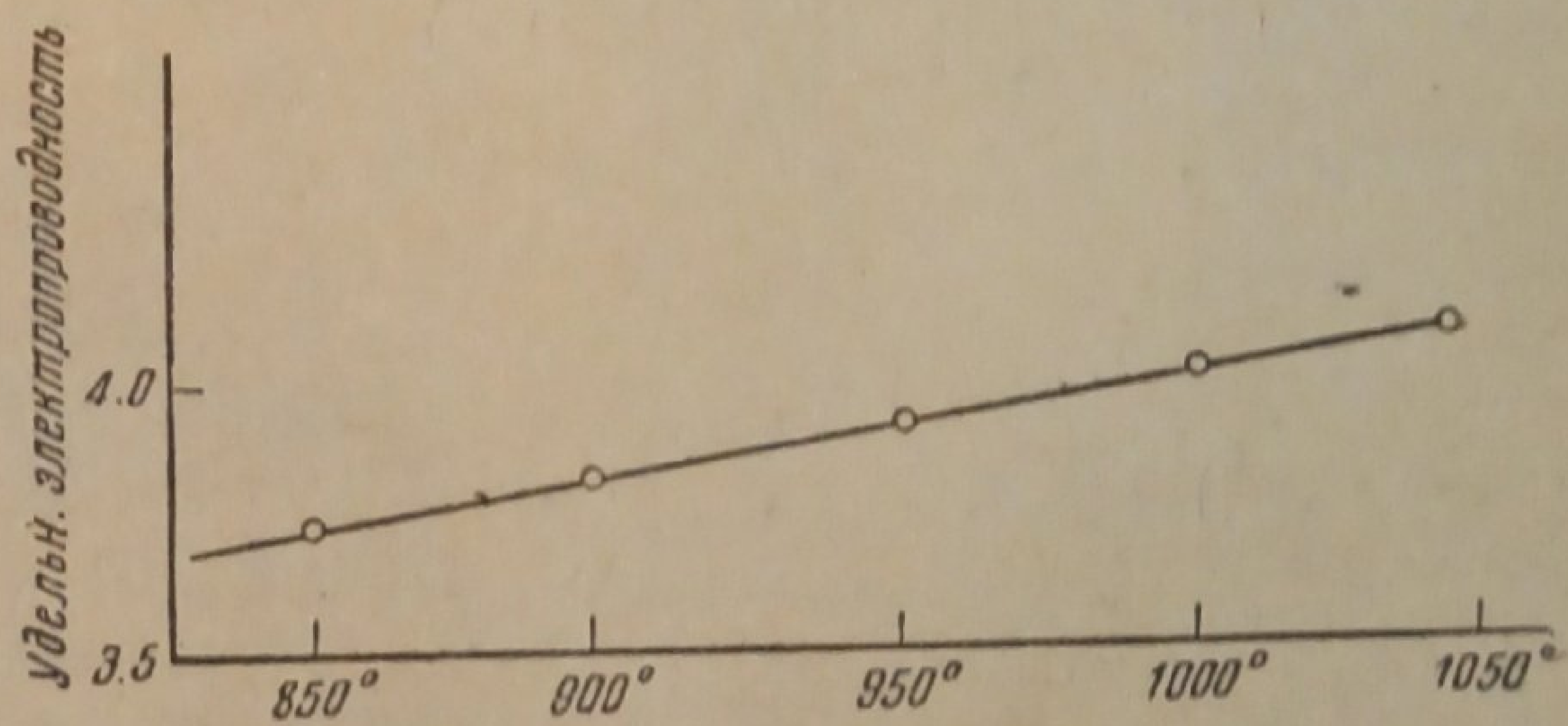


Рис. 3. Электропроводность  $\text{NaCl}$

тона — воспринимаются не столь остро, как звуки частоты от 1500—4000 периодов в секунду. Частота же, равная 5000 периодам, находится на границе звуковой частоты и в силу этого вообще плохо воспринимаема.

Хотя в литературе и имеются данные по электропроводности расплавленного хлористого натрия, но поскольку эта соль входит постоянным компонентом в наши смеси, а также для контроля освоения методики измерения электропроводности, нами была определена политерма электропроводности указанной соли. Исследуемая соль имела спецификацию: чистая для анализа и плавилась при  $799^\circ$ .

В табл. 2 полученные результаты сопоставлены с литературными данными.

Из таблицы видно, что значения удельной электропроводности, полученные нами, вполне удовлетворительно совпадая с литературными, ближе всего подходят к данным Бильца и Клемма, а также Барзаковского.



Как показывает рис. 3, построенный на основании наших результатов, электропроводность расплавленного хлористого натрия является линейной функцией температуры.

Судя по литературным данным, электропроводность второго компонента нашей системы  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  никем еще не определялась. Поскольку температура плавления пирофосфата натрия равна  $990^\circ$ , а максимальная температура, даваемая печью, —  $1100^\circ$ , электропроводность  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  удалось измерить лишь в интервале  $1000-1070^\circ$ . Результаты таковы (табл. 3).

Таблица 3

Температура в $^\circ\text{C}$	1000	1050	1070
Удельная электропроводность $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в $\Omega^{-1}\text{см}^{-1}$ . . .	2,24	2,44	2,53

Сводка результатов, полученных при измерении электропроводности смесей  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , приведена в табл. 4.

Таблица 4

Состав смеси в % (молекулярных)		Удельная электропроводность в $\Omega^{-1}\text{см}^{-1}$ при температуре						
$\text{NaCl}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$800^\circ$	$850^\circ$	$900^\circ$	$950^\circ$	$1000^\circ$	$1050^\circ$	$1070^\circ$
100	0	3,58	3,67	3,77	3,86	3,96	4,05	—
95,5	4,5	—	3,27	3,40	3,52	3,67	3,80	—
90,1	9,9	2,78	2,96	3,14	3,32	3,50	—	—
80,9	19,1	2,38	2,56	2,74	2,92	3,10	3,28	—
68,4	31,6	2,07	2,26	2,44	2,64	2,82	3,01	—
60,3	39,7	—	2,08	2,30	2,53	2,77	—	—
39,8	60,2	—	—	—	2,26	2,51	2,76	—
20,3	79,7	—	—	—	—	2,36	2,60	2,70
0	100	—	—	—	—	2,24	2,44	2,53

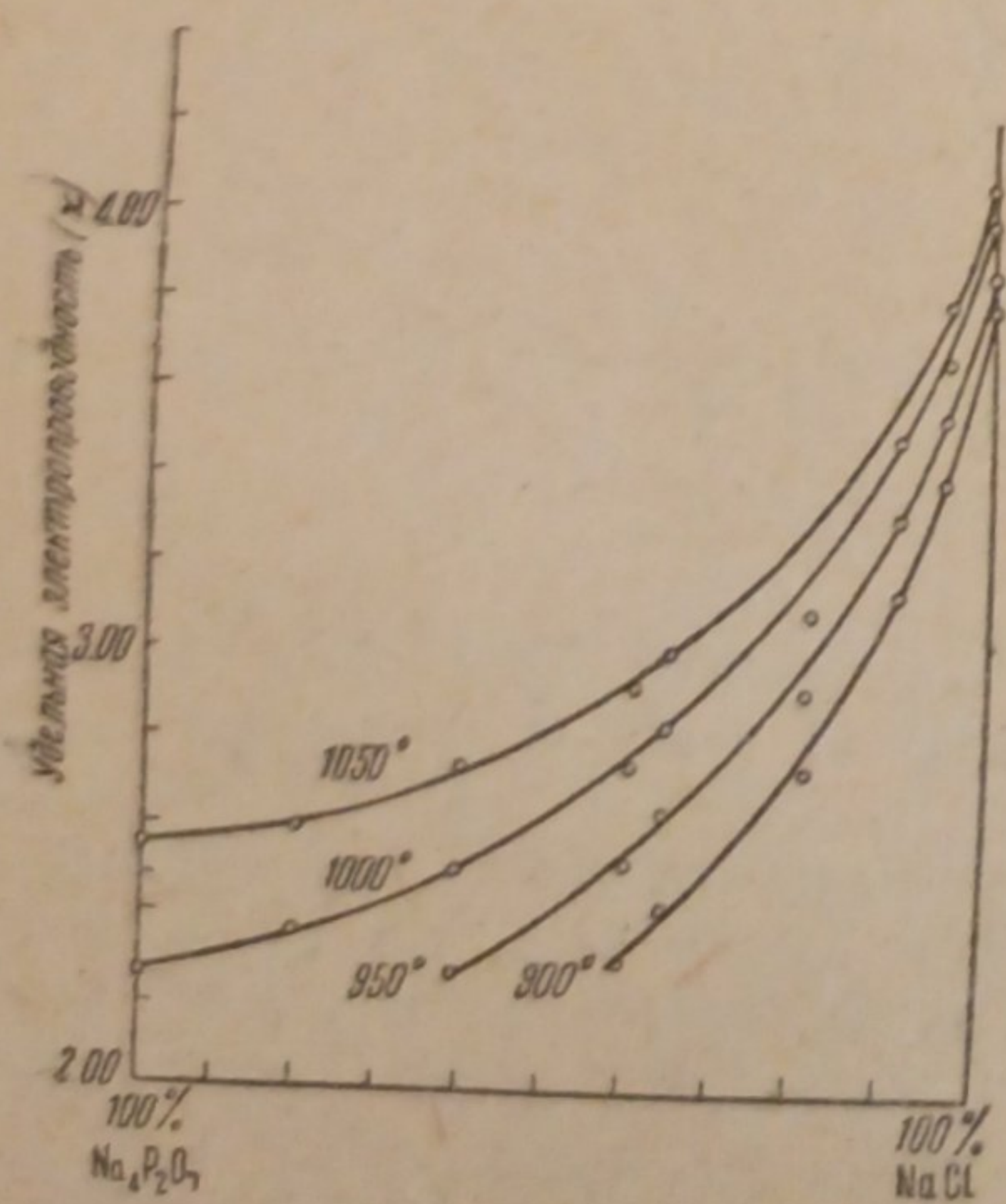


Рис. 4. Изотермы удельной электропроводности системы  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{NaCl}$

На рис. 4 приведены изотермы электропроводности той же системы для температур  $900, 950, 1000$  и  $1050^\circ$ .

Как видно из рисунка, электропроводность смесей не подчиняется правилу аддитивности. Изотермы имеют вид плавно изогнутых кривых линий. С увеличением процента содержания хлористого натрия, а также с повышением температуры удельная электропроводность смесей возрастает.

Удельный вес.

Определение удельного веса производилось методом гидростатического взвешивания. Описание метода дано в различных работах, например, у Бруннера<sup>13</sup>, Арндта<sup>13</sup> и др. Сущность его заключается в том, что платиновое тело, обычно шарообразной формы, взвешивается в воздухе, в воде и в исследуемом расплаве.



На основании полученных данных удельный вес рассчитывается по следующей формуле:

$$d_4^{t_2} = \frac{p_0 - p_2}{p_0 - p_1} (\delta_4^{t_1} - \gamma) [1 - \varepsilon (t_2 - t_1)] + \gamma,$$

где  $d_4^{t_2}$  — искомый удельный вес при  $t_2$  по отношению к воде при  $4^\circ$ ;  $\delta_4^{t_1}$  — плотность воды при  $t_1$ ;  $p_0$  — вес тела в воздухе;  $p_1$  — вес тела в воде;  $p_2$  — вес тела в расплаве;  $\gamma$  — плотность воздуха;  $\varepsilon$  — коэффициент кубического расширения материала взвешиваемого тела;  $t_1$  — температура воды;  $t_2$  — температура расплава.

Определение удельного веса производилось нами на установке, состоящей из аналитических весов, подвешенного к левой чашке на тонкой платиновой проволоке шара диаметром 8 мм и электрической печи сопротивления с платиновой обмоткой.

Исследуемый расплав находился в платиновом тигле, температура расплава измерялась платиновой термопарой.

Постоянство температуры расплава сохранялось в пределах 3—4°.

В первую очередь нами было проведено исследование удельного веса расплава хлористого натрия в температурном интервале от 800 до 1110°.

Как известно, большинство чистых расплавленных солей и их смесей хорошо подчиняются формуле:

$$d_t = d_{nл} - a(t - t_{nл}),$$

где  $t_{nл}$  — температура плавления;  $d_{nл}$  — удельный вес при этой температуре;  $d_t$  — удельный вес при температуре  $t$ , а коэффициент  $a$  характеризует зависимость плотности от температуры.

Полученные нами экспериментальные данные хорошо соответствуют формуле  $d_t = 1,551 - 0,000546 (t - 799)$ .

В табл. 5 сопоставлены полученные нами результаты с литературными<sup>14</sup>.

Таблица 5

Исследователи	800°	Значение $a \cdot 10^5$
Бруннер . . . . .	1,554	50
Егер . . . . .	1,549	62,6
Ардт и Гесслер . . . . .	1,540	60,0
Гонда . . . . .	1,557	50,7
Машовец . . . . .	1,547	50,6
Наши данные . . . . .	1,550	54,5

Таблица 6

Состав смеси в % (молекулярных)		Удельный вес при температуре						
NaCl	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	800°	850°	900°	950°	1000°	1050°	1100°
100	0	1,550	1,523	1,495	1,465	1,442	1,414	1,387
80,0	20,0	1,896	1,872	1,852	1,827	1,806	1,784	1,763
68,4	31,6	2,001	1,980	1,960	1,930	1,918	1,897	1,877
50,2	49,8	—	—	2,071	2,054	2,034	2,016	1,998
35,3	64,7	—	—	—	2,122	2,104	2,086	2,066
19,7	80,3	—	—	—	2,168	2,148	2,128	2,109
0	100	—	—	—	—	2,180	2,164	2,148

Результаты измерений удельных весов системы при различном соотношении компонентов приведены в табл. 6.



Удельный вес каждой из исследованных смесей и их составляющих солей представляет собой линейную функцию температуры.

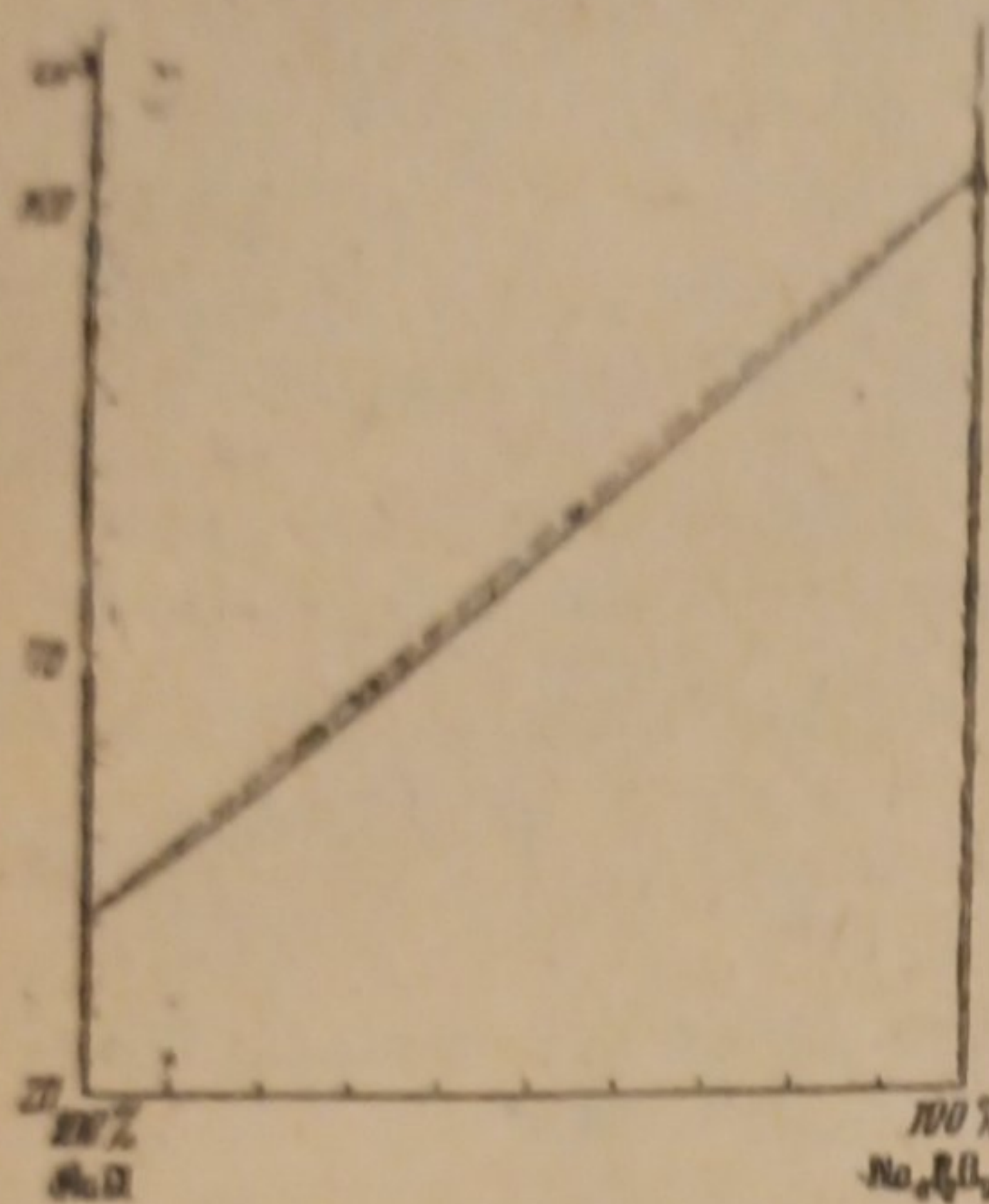


Рис. 5. Изотерма молекулярных объемов при 1000°

Таблица 7

Состав смеси в % (молекулярных)		Формулы	$\alpha = \frac{a}{d_{Na}}$
NaCl	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		
100	0	$d_t = 1,551 - 0,000545(t - 799)$	
80,0	20,0	$d_t = 1,924 - 0,000446(t - 739)$	$35 \cdot 10^{-4}$
68,4	31,6	$d_t = 2,006 - 0,000417(t - 788)$	$23 \cdot 10^{-4}$
50,2	48,8	$d_t = 2,096 - 0,000410(t - 856)$	$21 \cdot 10^{-4}$
35,3	64,7	$d_t = 2,142 - 0,000387(t - 904)$	$19 \cdot 10^{-4}$
19,7	80,3	$d_t = 2,162 - 0,000370(t - 952)$	$18,7 \cdot 10^{-4}$
0	100	$d_t = 2,184 - 0,000327(t - 960)$	$17,0 \cdot 10^{-4}$

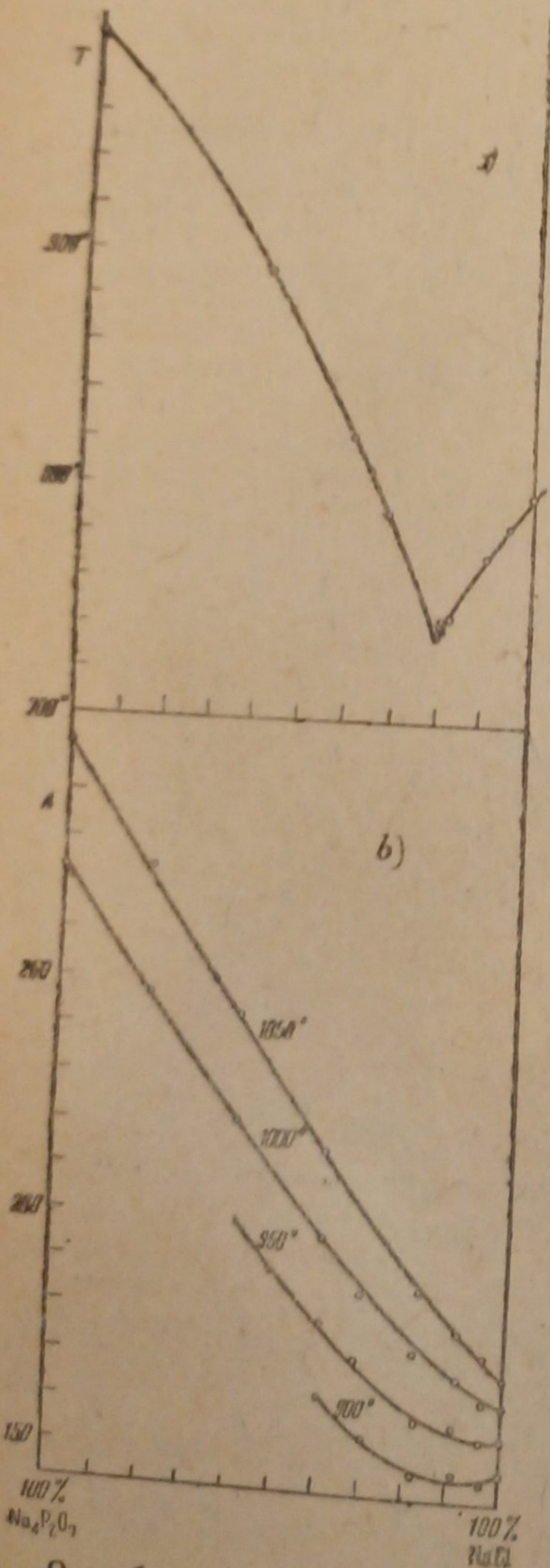


Рис. 6. а — диаграмма плавкости системы Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — NaCl; б — изотермы молекулярной электропроводности системы Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — NaCl

В табл. 7 приведены формулы, выражающие зависимость удельного веса от температуры.

На основании полученных данных были рассчитаны молекулярные объемы исследованной системы.

Рис. 5 иллюстрирует полученные результаты. Как видно из рисунка, молекулярные объемы компонентов смеси весьма сильно отличаются друг от друга.

Изменение молекулярного объема в зависимости от состава выражается плавкой слабо изогнутой кривой. Отступление от закона аддитивности невелико и не превышает 3%.

Из результатов, полученных при изучении электропроводности и удельного веса системы, была рассчитана молекулярная электропроводность отдельных смесей.

На рис. 6 сопоставлены диаграммы состояния системы с изотермами молекулярной электропроводности. Как видно из рисунка, молекулярная электропроводность не вполне точно подчиняется правилу аддитивности, причем отступления увеличиваются с понижением температуры.

Изотермы имеют вид плавко изогнутых кривых линий, что указывает на отсутствие химических соединений или комплексобразований.

Диаграмма плавкости системы подтверждает эти заключения.

### Выводы

1. Измерена электропроводность расплава пирофосфорнокислого натрия в интервале 1000—1070°.
2. Изучена в интервале 800—1070° удельная электропроводность системы расплавленных солей Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — NaCl. Изотермы удель-



ной электропроводности не подчиняются правилу аддитивности и изображаются плавно изогнутыми кривыми линиями.

3. Вычислены значения молекулярной электропроводности как для чистых компонентов, так и для смесей различного состава.

Изотермы молекулярной электропроводности при низких температурах отклоняются от правила аддитивности и выражаются слабо изогнутыми кривыми линиями. С повышением температуры отступления уменьшаются, и при  $1050^\circ$  изотерма имеет вид почти прямой линии.

4. Исследовано влияние частоты переменного тока в диапазоне 200—5000 периодов в секунду на точность определения электропроводности расплавов. Установлено, что наиболее точные результаты получаются при частоте колебаний от 1500 до 3000 периодов в секунду.

5. Методом гидростатического взвешивания в интервале  $1000 - 1100^\circ$  определен удельный вес  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

6. В интервале  $800 - 1100^\circ$  измерены удельные веса системы расплавленных солей  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{NaCl}$ .

7. На основании полученных данных вычислены молекулярные объемы как для чистых компонентов, так и для их смесей.

Изотермы молекулярных объемов несколько отступают от правила аддитивности и выражаются слабо изогнутыми кривыми линиями. Отклонения от правила аддитивности направлены в сторону меньших значений молекулярных объемов.

8. Результаты измерения электропроводности и удельных весов системы  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{NaCl}$  находятся в соответствии с диаграммой состояния той же системы.

Москва  
Государственный научно-исследовательский  
институт редких и малых металлов  
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию  
21 апреля 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Hartmann, Ebert u. Breitscheider, Z. anorg. Chem., 198, 166, 1931; Schoo-Tze-Leo a. Tsing-Nang-Schen, Trans. Electrochem. Soc. preprin, 66, 11, 129, 1934; Скляренко и Масальцова, Отчет Гире мета за 1936 г., Мамина, Дипломная работа МИТХТ, 1935; Муханцева, Дипломная работа МИТХТ, 1936.
2. Скляренко и Краузе, Журнал физич. химии, 10, 3, 449, 1937.
3. Lorenz u. Kaufler, Die Elektrolyse gesc. molzener Salze, 2, 1905.
4. Jaeger u. Karma, Z. anorg. Chem., 113, 2/ 1920.
5. Spitzin u. Tscherepneff, Z. anorg. Chem. 198, 276, 1931.
6. Balarew, Z. anorg. Chem., 88, 136, 1915.
7. Taylor a. Acree, J. Am. Chem. Soc., 38, 2396, 2403, 2415, 1916.
8. Arndt, Z. Electrochem., 12, 337, 1906; 13, 509 1907.
9. Biltz u. Klemm, Z. physik. Chem., 110, 318, 1924.
10. Sandonini, Gazz. Chim., 50, 289, 1930.
11. Барзаковский, Сборник трудов Первой всесоюзной конференции по неводным растворам, 153, 1935.
12. Bruner, Z. anorg. Chem., 38, 350, 1925.
13. Arndt, Z. Electrochem., 14, 665 1908.
14. Машовец и Лундина, Сборник трудов Первой всесоюзной конференции по неводным растворам, 191, 1935.



## НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНОСТЕЙ И РАДИУСОВ ДЫМОВЫХ ЧАСТИЦ

Л. В. Радушкевич

Наиболее старым и простым способом определения подвижности частиц аэрозолей является метод измерения скорости падения частицы в поле силы тяжести. Однако этот метод является достаточно точным лишь для частиц сравнительно крупных, быстро оседающих под действием веса. В этом случае подвижность  $B$  может быть, как известно, найдена по уравнению:

$$B = \frac{v}{mg} \quad (1)$$

в соответствии с определением подвижности как скорости, приобретаемой частицей под действием силы, равной единице.

Для вычисления  $B$  необходимо знать форму частицы и ее плотность. Обычно предполагают, что частица имеет сферическую форму и обладает нормальной плотностью. В таком случае задача решается просто, так как по Стоксу:

$$B = \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (2)$$

Для очень малых дымовых частиц вводится известная поправка Кенинга-Милликэна и выражение (2) принимает вид:

$$B = \frac{1}{6\pi r \eta} \left(1 + A \frac{\lambda}{r}\right) \quad (2')$$

Фактически для частиц радиусов  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  см и ниже метод становится уже неприменимым.

Кроме этого способа существует еще несколько других<sup>1</sup>. Не останавливаясь на обзоре этих способов, коснемся наиболее распространенного счетно-весового метода. При этом способе с помощью ультрамикроскопа измеряется частичная концентрация аэрозоля и затем тем или иным путем весовая концентрация  $C$ . Затем, допуская, что частица имеет сферическую форму, получают величину среднего радиуса частицы по формуле:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3C}{4\pi \rho n}}, \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность частицы.

Этот метод применим к частицам аэрозолей различных размеров, причем, конечно, для полидисперсных систем он дает некоторое среднее значение радиуса частицы.

Но при этом способе вводятся два не всегда обоснованных предположения, во-первых, что плотность частицы известна (чаще всего ее полагают равной нормальной плотности вещества) и, во-вторых, что частица имеет сферическую форму.

Однако известно, что часто плотность частицы значительно меньше нормальной плотности ее вещества<sup>2</sup>. Даже если измерения радиусов по описываемому методу связать со специальными измерениями плотности,



нет уверенности в том, что эффективная плотность частицы-агрегата всегда неизменна.

Очевидно, что плотность может в тех или иных условиях изменяться, так как она обусловлена сложным строением частицы и по-разному проявляется в движениях частички<sup>3</sup>. Предположение о сферической форме частицы также не всегда допустимо. Радиус, определяемый подвижностью частицы, т. е. гидродинамическими ее свойствами, может сильно отличаться от геометрического радиуса. Но об этом часто забывают и, определив радиус по формуле (3), вычисляют подвижность по уравнению (2) или (2').

Все сказанное относится отчасти и к другим методам измерения подвижностей частиц, и так что, повидимому, прямого метода измерения подвижностей в области частиц весьма малых мы еще не имеем. Нами предлагается новый метод, не требующий необоснованных гипотез и знания величины плотности частицы. Этот метод основан на явлении диффузии дымовых частиц в узких промежутках.

### Диффузия аэрозолей в узкой полости

Вообразим себе монодисперсный аэрозоль достаточно высокой дисперсности находящийся в узкой полости, образованной двумя параллельными вертикальными плоскостями  $A$  и  $B$  неограниченной протяженности, отстоящими на  $a$  друг от друга. Допустим, что вначале аэрозоль распределен между  $A$  и  $B$  равномерно с концентрацией  $n_0$ . Так как всякая частица при ударе о стенки  $A$  и  $B$  будет прилипать к ним, то концентрация у стенок будет всегда равна нулю, а следовательно, аэрозоль будет диффундировать к стенкам. Закон изменения числа частиц в полости с течением времени может быть легко найден следующим путем.

Пусть ось  $x$  направлена перпендикулярно к стенкам. К данному случаю применимо уравнение диффузии вида:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

При учете начального и граничных условий, именно:  $n = n_0$  при  $t = 0$ ;  $n = 0$  при  $x = 0$ ;  $x = a$  для всех  $t > 0$ ; решение дифференциального уравнения диффузии принимает вид:

$$n(x, t) = \frac{2}{a} n_0 \sum_{p=1}^{\infty} e^{-\frac{Dp^2\pi^2 t}{a^2}} \sin \frac{p\pi}{a} x \int_0^a \sin \frac{p\pi}{a} \xi d\xi$$

или

$$n(x, t) = \frac{4n_0}{\pi} \sum_{p=0}^{\infty} e^{-\frac{D(2p+1)^2\pi^2 t}{a^2}} \sin \frac{(2p+1)\pi}{a} x \frac{1}{2p+1}.$$

Общее число частиц  $N$  аэрозоля, остающихся к моменту времени  $t$  в объеме полости сечения  $1 \text{ см}^2$  и ширины  $a$ , определяется соотношением:

$$N = \int_0^a n dx = \frac{8n_0 a}{\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{D(2p+1)^2\pi^2 t}{a^2}}}{(2p+1)^2}. \quad (4)$$

Измерив частичную концентрацию аэрозоля  $n_0$  и число частиц  $N$  в указанном объеме полости к моменту  $t$ , можно, зная  $a$ , определить по формуле (4) коэффициент диффузии  $D$  аэрозоля.



## Экспериментальная часть

При работе с ультрамикроскопической дымовой кюветкой английского типа мы часто замечали, наблюдая частицы в трубу микроскопа, что число частиц после остановки тока дыма постепенно уменьшается. Очевидно, частицы диффундируют к стенкам кюветки. Мы замечали также, что более подвижные исчезают обычно быстрее, чем менее подвижные. Это убеждало нас в том, что причиной уменьшения числа частиц действительно является диффузия. Конвекционные токи в нашей установке были значительно ослаблены, так как лучи источника света проходили через слой воды, поглощавший инфра-красную компоненту излучения.

Учитывая эти обстоятельства, казалось целесообразным воспользоваться изложенной выше теорией диффузии аэрозоля и попытаться приложить ее к определению на опыте подвижности дымовых частиц.

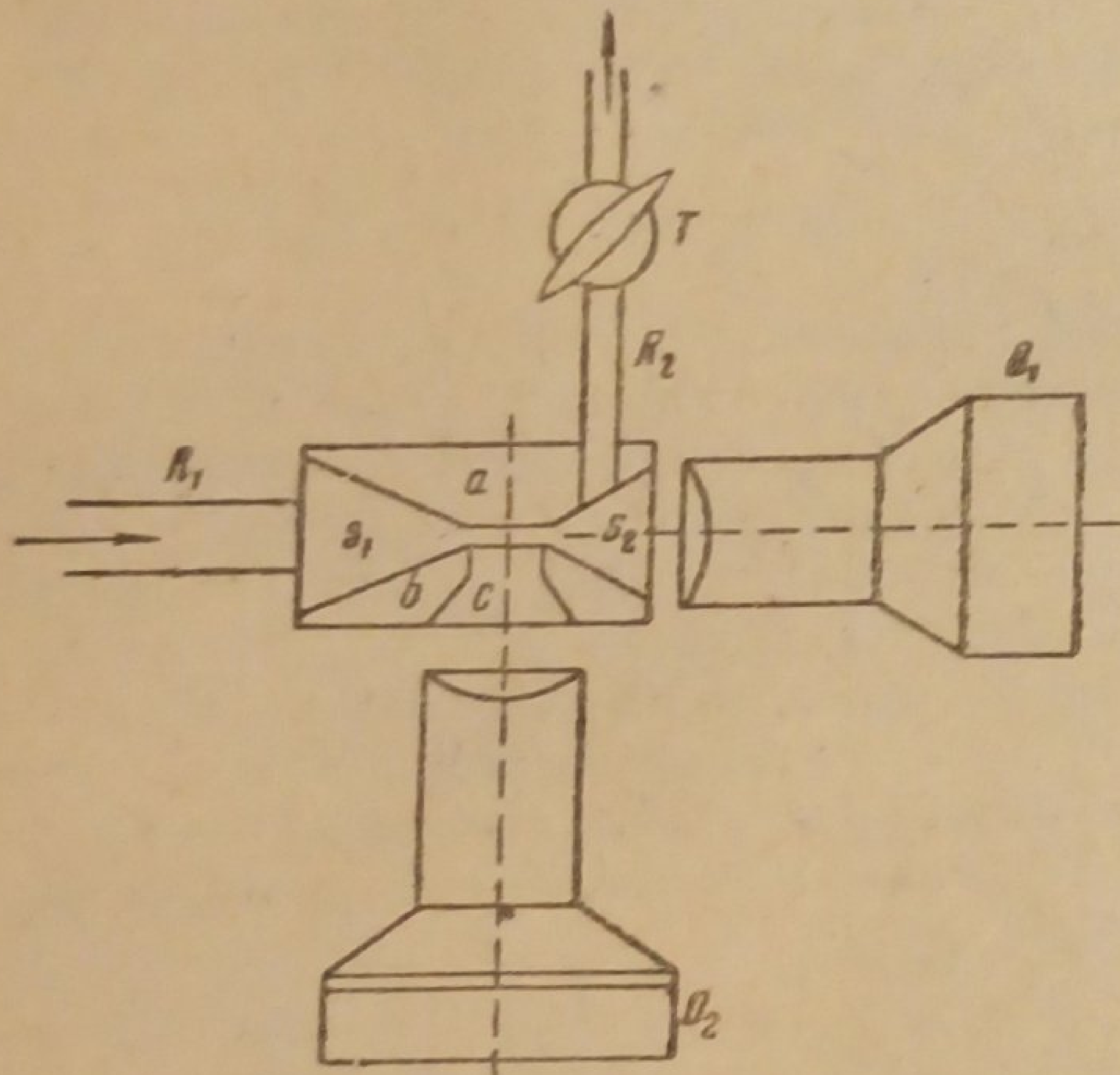


Рис. 1

Дымовая кюветка ультрамикроскопа представляет собой латунную конструкцию, состоящую в основном из двух кусков  $a$  и  $b$  (рис. 1), которые при сложении образуют полость из трех отделений. Первые два отделения  $S_1$  и  $S_2$  имеют форму клиньев, а третье представляет собой узкую щель, в которой и производится счет дымовых частиц. На рис. 1 (горизонтальное сечение)  $O_1$  — осветительный объектив,  $O_2$  — наблюдательный объектив. Счетный объем механически ограничивается стенками щели, наблюдение производится через окошечко  $C$ , заклеенное изнутри покровным стеклом. Глубина щели (глубина кюветки  $a$ ) измеряется с помощью наблюдательного микроскопа, снабженного микроскопическим винтом при попеременной фокусировке внутренних поверхностей полости. Дым засасывается в кюветку по трубке  $R_1$  и выходит по трубке  $R_2$  через кран  $T$ , вращаемый мотором. При каждой оста-

новке производится счет частиц. В условиях опыта диффузия дыма при закрытом кране  $T$  могла происходить почти исключительно к стенкам щели, потому что глубина кюветки в опытах составляла  $\sim 100 \mu$ , тогда как другие два измерения щели — длина (перпендикулярно плоскости чертежа) и ширина (вдоль оси объектива  $O_1$ ) — были равны соответственно 2,5 и 5 мм. Так как коэффициенты диффузии дымов очень малы, то боковой диффузией при указанных размерах можно было пренебречь.

Опыт производился следующим образом.

Первая серия наблюдений состояла в измерении частичной концентрации дыма  $n_0$ . Дым поступал в кюветку, и производился обычный счет частиц в кюветке, причем пользовались той или иной диафрагмой в окуляре микроскопа. Если среднее число частиц из 50 отсчетов  $\nu_0$ , а сечение диафрагмы равно  $S_0$ , то

$$n_0 = \frac{\nu_0}{S_0 a} \quad (5)$$

После этого производилась вторая серия наблюдений. Кран  $T$  резко останавливался и одновременно с этим пускался в ход секундомер. Через определенный промежуток времени (6—12 сек.) подсчитывалось число частиц, оставшихся в поле зрения. Затем кран  $T$  снова открывался, и та же процедура повторялась заново. Опыт показал, что для таких наблюдений целесообразно применять широкие диафрагмы и тогда можно без труда определять до 10—12 остающихся частиц, благодаря чему число повторных измерений можно было сократить до 20, не опасаясь значительного влияния флуктуаций. Вторая серия наблюдений давала нам  $N$  — число частиц спустя  $t$  секунд после остановки крана на  $1 \text{ см}^2$  сечения поля зрения. Если среднее число частиц было равно  $\nu$  при диафрагме сечения  $S$ , то

$$N = \frac{\nu}{S} \quad (6)$$



где  $k$  — постоянная Больцманна;  $D$  — коэффициент диффузии, а  $T$  — абсолютная температура.

Таким образом, подвижность  $B$  определяется без каких-либо допущений о строении и плотности дымовых частиц. Так как  $B$  определена через коэффициент диффузии, то можно вычислять радиус шарика  $r$  эквивалентной подвижности, так как в данном случае можно применить формулу Кенингама (2').

Соотношение (7) принимает вид:

$$K = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\lambda T (2p+1)^2 \pi^2 t}{6\pi r^2 D}} \left(1 + \lambda \frac{\lambda}{r}\right)}{(2p+1)^2} \quad (9)$$

Ряд в формуле (9) сходится довольно быстро, однако расчеты непосредственно по уравнению (9) все же громоздки.

По нашей просьбе Г. В. Виноградов рассчитал и построил номограмму для нахождения радиусов частиц  $r$  по данным значениям  $K$ ,  $t$  и  $a$  (температура во время опыта была комнатной  $t \cong 15^\circ$ ). Применение этой номограммы (изображенной на рис. 2) не представляет никакого затруднения и сильно экономит время, давая большую точность<sup>1)</sup>.

### Результаты

Описанным выше путем определялись размеры дымовых частиц различных аэрозолей. Параллельно с измерением размеров частиц нашим методом производилось измерение весовой концентрации дыма для того, чтобы сравнить далее результаты нашего метода с тем, что дает счетно-весовой метод. Надо заметить, что при описанных выше расчетах предполагалась идеальная монодисперсность дыма. Наш метод в полной мере приложим только к таким дымам, причем подобного рода условия мы почти точно имеем в так называемом динамическом способе изучения дымов. Для полидисперсных дымов наш метод (как и другие) дает среднее значение  $r$ . Если диапазон размеров частиц велик в данной системе, то наш метод может оказаться совсем неприменимым.

Учитывая это, мы получали дымы, практически однородные в ранней стадии, и вели наблюдения как при непрерывной длительной возгонке, так и камерным методом, причем в последнем случае заканчивали измерение за первые 10—15 мин. после возгонки.

Наиболее полные данные мы получили с дымами стеариновой кислоты, получаемыми по методу Кэвуда<sup>4</sup>. В табл. 1 и 2 приведены результаты наших опытов.

В каждом опыте с камерой, т. е. за одну возгонку, дважды производился простой счет частиц и дважды велось наблюдение числа остающихся частиц по нашему методу. Эти наблюдения велись попеременно, и в табл. 1 приведены по каждому опыту средние  $v_0/S_0$ ,  $v/S$  и  $K$ . В графе  $r_1$  приведены радиусы частиц, определенные нашим методом, в графе  $r_2$  — радиусы частиц по счетно-весовому методу. Прежде всего бросается в глаза правильный порядок величин радиусов частиц, даваемый нашим методом. Далее характерно, что счетно-весовой метод дает величину  $r$ , во всех случаях большую той, которая получается по нашему методу. При расчетах  $r_2$  мы пользовались нормальным значением плотности  $\rho = 0,9 \text{ г/см}^3$ . Если допустить, что фактическая плотность была меньше нормальной, то расхождение будет еще больше. Отношение

<sup>1)</sup> При  $K \leq 0,10$  мы пользовались непосредственно формулой (9), так как в этом случае достаточно одного члена ряда, и расчеты упрощаются.



Таблица 1  
Дым из камеры

№ опыта	$v_0/S_0 \cdot 10^5$ см <sup>-2</sup>	$v/S \cdot 10^5$ см <sup>-2</sup>	K	t сек.	$\alpha$ , в $\mu$	$C \frac{мг}{м^3}$	$r_1 \cdot 10^5$ см	$r_2 \cdot 10^5$ см	$r_2/r_1$
1	6,9	1,4	0,203	6	93,7	14,0	1,02	1,6	1,57
2	11,5	2,9	0,252	6	93,7	20,0	1,16	1,6	1,38
3	12,5	3,0	0,140	6	93,7	22,0	1,12	1,61	1,44
4	12,9	2,9	0,225	6	93,7	28,0	1,08	1,72	1,59
5	13,1	4,8	0,366	6	93,7	32,0	1,52	1,79	1,18
6	13,4	2,1	0,156	6	93,7	18,0	0,94	1,47	1,50
7	12,0	0,9	0,07	6	78,8	28,0	1,04	1,67	1,60
8	12,2	1,3	0,106	6	78,8	20,0	1,04	1,48	1,42
9	10,8	1,2	0,111	6	78,8	18,0	1,04	1,49	1,43
10	15,7	4,6	0,293	6	93,7	28,0	1,27	1,61	1,27
11	15,4	3,2	0,208	6	93,7	37,0	1,03	1,78	1,73

Таблица 2  
Свежий дым из потока

№ опыта	$v_0/S_0 \cdot 10^5$ см <sup>-2</sup>	$v/S \cdot 10^5$ см <sup>-2</sup>	K	t сек.	$\alpha$ , в $\mu$	$C \frac{мг}{м^3}$	$r_1 \cdot 10^5$ см	$r_2 \cdot 10^5$ см	$r_2/r_1$
1	1,97	0,071	0,0361	15	96	114	1,1	1,1	1,00
2	1,97	0,028	0,0142	18	96	114	1,05	1,1	1,05
3	1,29	0,040	0,0310	18	96	114	1,21	1,26	1,04
4	2,78	0,139	0,0500	30	130,8	111	1,26	1,07	0,85
5	2,19	0,127	0,0580	30	130,8	142	1,26	1,26	1,00
6	1,92	0,085	0,0443	30	130,8	130	1,22	1,28	1,05
7	2,03	0,109	0,0537	30	130,8	160	1,28	1,35	1,05
8	1,44	0,053	0,0368	30	130,8	130	1,28	1,41	1,19
9	1,44	0,082	0,0569	24	130,8	130	1,10	1,41	1,28
10	1,31	0,071	0,0543	6	63	177	1,15	1,26	1,10
11	2,55	0,056	0,0219	18	84,9	185	1,34	1,13	0,84
12	2,05	0,060	0,0293	18	84,9	120	1,44	1,06	0,74
13	2,68	0,051	0,090	15	75,9	160	1,36	1,03	0,77
14	2,09	0,053	0,0253	15	75,9	160	1,40	1,11	0,79

$r_2/r_1$  равно в среднем 1,47, т. е. наш метод характеризует частицы дыма как более мелкие образования. Причина расхождений заключается, очевидно, в разном определении средней величины радиуса в счетно-весовом и в нашем методах. В счетно-весовом радиус определяется по массе и по общему числу частиц. Известно, что радиус сложной частицы, состоящей, положим, из  $z$  первичных, может не сильно отличаться даже от радиуса первичной частицы, тогда как масса сложной частицы в  $z$  раз больше массы первичной. В нашем методе средний радиус получается как среднее из подвижностей, которые мало могут отличаться от подвижности первичной частицы. Поэтому и получается меньшее значение среднего радиуса по диффузии. В табл. 2 приведены данные опыта для дымов того же вещества, но при непрерывной возгонке без камеры, когда проба дыма прямо поступала в ультрамикроскопическую кюветку. В этом случае дым более однороден и мы видим, что значения радиусов по данным обоих методов вполне сходятся в большинстве случаев. Среднее отношение  $r_2/r_1 = 0,982$ .

Заметим кстати, что предложенный нами метод несколько напоминает известный опыт Бриллюэна<sup>5</sup> по определению числа Авогадро. Однако



в методе этого автора были ошибки и неточности, имеющие место для гидрозолей и отсутствующие в случае аэр золей. К тому же Бреллюин считал частицы, осевшие на пластине, а не взвешенные в дисперсионной среде, так что методика была иной.

В заключение приносим благодарность О. К. Чугуновой и В. И. Бонкову за помощь при производстве опытов, а также Г. В. Ванюградину за составление номограммы.

### Выводы

Разработан новый метод измерения подвижностей и радиусов движущихся частиц, основанный на процессе диффузии аэрозолей в узких каналах. Метод не требует знания плотности частицы и весовой концентрации дыма. Измерения ведутся при помощи ультрамикроскопа, одновременно служащего для определения частичной концентрации дыма.

Результаты определения радиусов частиц по новому методу для полидисперсных дымов расходятся с данными счетно-весового метода, причем размер частиц по диффузии получается меньше, чем по второму способу. Для практически однородных дымов стеариновой кислоты данные обоих методов почти совпадают. Расхождение объясняется тем, что счетно-весовой метод дает среднее значение радиуса из распределения по массам, тогда как диффузионный метод дает средний радиус из распределения по подвижностям.

Поступило в редакцию  
16 апреля 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. См обзор измерений размеров частиц аэрозолей в *Acta Physicochimica URSS*, 6, 130, 1957.
2. Bär, *Annal. d. Physik*, 67, 157, 1922; Kohlschütter u. Tüschel, *Z. Elektrochem.*, 27, 225, 1921; Patterson a. Whytlaw-Gray, *Proc. Roy. Soc. A* 113, 302, 1926.
3. O. Brandt, *Kolloid. Z.*, 85, 24, 1938.
4. Patterson a. Sawood, *Proc. Roy. Soc. A* 136, 538, 1932.
5. L. Brillouin, *Ann. Chim. phys.*, 27, 412, 1912.



## ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ<sup>1)</sup>

И. С. Тартаковский

### 1. Метод исследования

Для определения сольватации электролитов, растворенных в средах с низкой диэлектрической, был применен метод, сходный с описанным в работах Вебера и Буриона<sup>1)</sup>.

Были исследованы растворы  $SbCl_3$  в нитробензоле криоскопически и в эфире эбуллиоскопически. В качестве добавки применялся  $CCl_4$ . Кроме того были проведены предварительные криоскопические опыты для растворов  $AsCl_3$  в нитробензоле<sup>2)</sup>.

Криоскопические исследования производились в обыкновенном криоскопическом приборе Бекмана с электромагнитной платиновой мешалкой. Навески  $CCl_4$  (Кальбаум) и приготовлялись в запаянных тонкостенных ампулах, которые затем раздавливались шариком термометра в самом приборе. Нитробензол очищался по методу Брунера<sup>2)</sup> и хранился в запаянных ампулах. Полученный нитробензол имел удельную электропроводность  $— 1 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}, \text{ см}^{-1}$ . Хлористая сурьма получалась хлорированием металлической сурьмы, дважды дестиллировалась и затем сублимировалась по методу Генсгена<sup>3)</sup>, при этом получались белоснежные игольчатые кристаллы, которые запаивались в ампулы.

Серия измерений начиналась с определения точки замерзания исходного раствора  $SbCl_3$  в нитробензоле; затем после каждого прибавления навески  $CCl_4$  снова определялась температура замерзания. Каждая точка замерзания проверялась в среднем по 5 раз.

По депрессии, вызванной добавками  $CCl_4$ , определялся свободный (несвязанный) растворитель. Расчеты велись по формуле:

$$G = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{M \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

где  $K$  — криоскопическая константа нитробензола<sup>3)</sup>;  $g$  — навеска  $CCl_4$ ;  $M$  — молекулярный вес  $CCl_4$ ;  $\Delta t$  — понижение точки замерзания, вызванное прибавлением  $CCl_4$ ;  $G$  — вес свободного растворителя.

Зная вес нитробензола в растворе ( $G_0$ ), можно получить вес связанного растворителя ( $G_0 - G$ ). Далее по известной навеске  $SbCl_3$  в растворе можно определить число молей нитробензола, связанных в среднем на моль  $SbCl_3$ , т. е. число сольватации.

Вторая система  $(C_2H_5)_2O - SbCl_3$  исследовалась в обыкновенном эбуллиоскопическом приборе Бекмана<sup>4)</sup>. Эфир промывался щелочью, водой, сушился продолжительное время

1) Настоящая работа представляет собой выдержку из кандидатской диссертации.

2) Эти последние опыты выполнены в 1936 г. под моим руководством в дипломной работе В. П. Галушко.

3) Криоскопическая константа нитробензола была мною экспериментально найдена по депрессии растворов  $CCl_4$ , равной  $K = 6,73$ ; она оказалась близкой к рассчитанной по формуле Вант-Гоффа  $K = 6,9$  и отличной от значения, найденного Бекманом и Локманом ( $K = 8,1$  и  $7,2$ ).

4) Эбуллиоскопическая константа эфира была мною определена экспериментально с помощью  $CCl_4$  ( $K = 1,65$ ). Это значение отличается от данных, приведенных у Ландольт-Бернштейна ( $K = 2,16$ ) и от рассчитанной ( $K = 2,14$ ). Причина расхождения подлежит изучению.



над хлористым кальцием и затем над металлическим натрием, после чего перегоняется над последним. Методика проведения опытов и расчеты нерастворяющегося объема  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  и числа сольватации были тождественны с таковыми для случая криоскопических исследований.

Примененный метод определения чисел сольватации можно обосновать термодинамически следующим образом<sup>1)</sup>:

Рассмотрим смесь двух компонентов  $X_1$  и  $X_2$  (например  $X_1 - \text{SbCl}_3$ ,  $X_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ), находящуюся в равновесии с чистой твердой фазой компонента  $X_2$ . Обозначим летучесть  $X_2$  в смеси  $f_2$ , в твердом виде  $f_2'$ . При равновесии  $f_2 = f_2'$ . Прибавим теперь весьма малое количество третьего компонента  $X_3$  (например  $\text{CCl}_4$ ), одновременно изменяя температуру так, чтобы сохранялось равновесие с твердой фазой. При этом  $f_2$  и  $f_2'$ , а также  $\ln f_2$  и  $\ln f_2'$  должны измениться на одинаковую величину, причем  $\ln f_2'$  меняется только вследствие изменения температуры, а  $\ln f_2$  — вследствие изменения температуры и вследствие прибавления  $X_3$ .

Поэтому:

$$\frac{\partial \ln f_2'}{\partial T} dT = \frac{\partial \ln f_2}{\partial T} dT + \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_3} dN_3. \quad (2)$$

Термодинамика дает для случая, когда количество  $X_3$  бесконечно мало, уравнение<sup>4)</sup>:

$$N_1 \left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial N_3} \right)_{T,P} + N_2 \left( \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_3} \right)_{T,P} = -1. \quad (3)$$

Кроме того

$$\frac{\partial \ln f_2'}{\partial T} = \frac{H_2^* - H_2'}{RT^2} \quad (4)$$

( $H_2^*$  — теплосодержание пара  $X_2$  в состоянии идеального газа,  $H_2'$  — теплосодержание  $X_2$  в твердом состоянии) и

$$\frac{\partial \ln f_2}{\partial T} = \frac{H_2^* - \bar{H}_2}{RT^2} \quad (5)$$

( $\bar{H}_2$  — парциальное молярное теплосодержание  $X_2$  в растворе).

Вставляя в уравнение (2) значение производных из уравнений (3), (4) и (5), получаем:

$$\frac{dT}{dN_3} = - \frac{RT^2}{H_2^* - H_2'} \left( \frac{1}{N_2} + \frac{N_1}{N_2} \frac{\partial \ln f_1}{\partial N_3} \right); \quad (6)$$

предположим: 1) что

$$\frac{\partial \ln f_1}{\partial N_3} = 0 \quad (7)$$

(в нашем случае это означает, что летучесть  $\text{SbCl}_3$  не зависит от прибавления  $\text{CCl}_4$ ) и 2) что

$$\bar{H}_2 - H_2' = H_2 - H_2' \quad (8)$$

Это предположение означает, что тепловой эффект при вымораживании нитробензола из раствора и при замерзании чистого нитробензола равны.

Тогда уравнение (6) можно написать в виде:

$$\frac{dT}{dN_3} = - \frac{RT^2}{H_2^* - H_2'} \frac{1}{N_2} \quad (9)$$

или, деля обе части равенства на общее число молей  $n$ :

$$\frac{dT}{dn_3} = - \frac{RT^2}{H_2^* - H_2'} \frac{1}{n_2} \quad (10)$$

<sup>1)</sup> Термодинамическое обоснование метода сделано по совету М. И. Темкина.



Поскольку из экспериментальных данных (см. дальше) следует, что имеется пропорциональность между  $\Delta T$  и  $n_3$ , можно заменить  $\frac{dT}{dn_3}$  на  $\frac{\Delta T}{n_3}$ , тогда получаем, что

$$\Delta T = - \frac{RT^2}{H_2 - H_2'} \frac{n_3}{n_2}, \quad (11)$$

т. е.  $\Delta T$  определяется соотношением  $\frac{n_3}{n_2}$ .

Уравнение (11) идентично с уравнением (1), которым я воспользовался для расчета чисел сольватации.

## 2. Обсуждение результатов исследования

В табл. 1 приведены данные криоскопии, полученные для растворов  $\text{SbCl}_3$  в нитробензоле. В графе 3 приведен вес ( $G_0$ ) чистого растворителя (нитробензола) в исходном растворе. Графа 4 показывает вес прибавленного  $\text{CCl}_4$ , графа 5 — понижение точки замерзания, вызванное соответствующей добавкой  $\text{CCl}_4$ , графа 7 — рассчитанное число граммолей нитробензола на 1 моль  $\text{SbCl}_3$  в сольвате. Приведу пример расчета этой последней величины.

Из серии 3 (опыт 1) имеем связанный растворитель =  $G_0 - G = 18,12 - 17,86 = 0,26$  г, откуда количество граммолей нитробензола, связанных на 1 моль  $\text{SbCl}_3$ , равно  $\frac{0,26 \cdot 228,2}{123 \cdot 0,1410} = 3,4$  ( $M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 123$ ;  $M_{\text{SbCl}_3} = 228,2$ ).

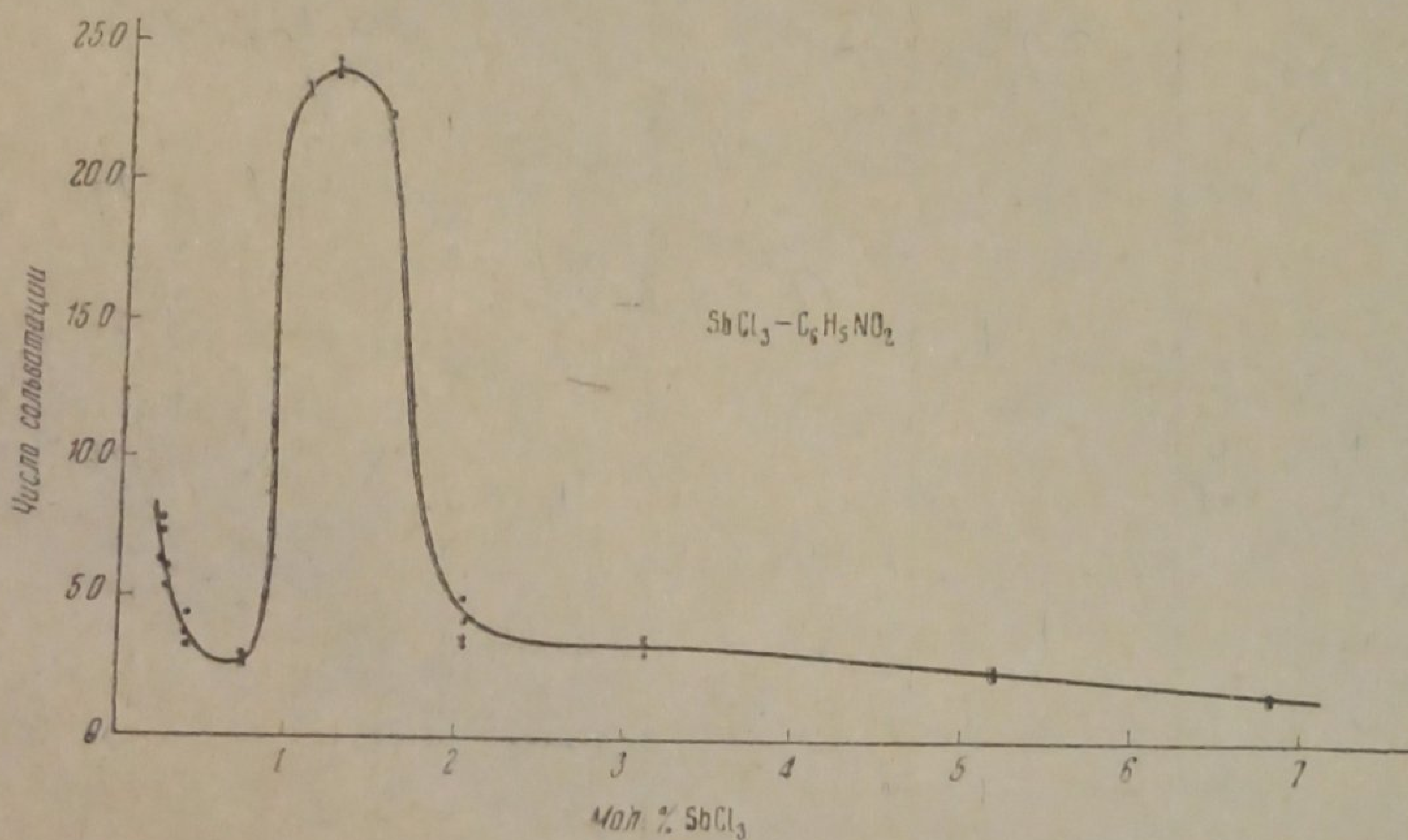


Рис. 1

Ошибка в определении этой величины лежит в пределах от  $\pm 5$  до  $\pm 10\%$  в зависимости от концентрации. Для системы  $\text{SbCl}_3$  в нитробензоле получены числа сольватации от 1,5 до 24,5. Результаты показывают, что в системе образуются сольваты переменного состава. Если на графике отложить числа сольватации, как функцию концентрации раствора (рис. 1), то полученная кривая проходит через минимум и максимум.

В этом смысле она похожа на аномальную кривую молекулярной электропроводности ( $\mu - \nu$ ), точнее говоря, она повторяет последнюю. Единичный факт подобного хода кривой сольватации, каковым являются результаты моего исследования растворов  $\text{SbCl}_3$  в нитробензоле,



Таблица 1

№ серии	Исходный раствор			Добавки CCl <sub>4</sub> в г	Де- прессия Δt°	Свобод- ный раствор- итель G в г	Число сольва- тации
	концентра- ция SbCl <sub>3</sub> мол. %	в навеске раствора, взятой для опыта					
		SbCl <sub>3</sub> в г	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> G <sub>0</sub> в г				
1	2	3	4	5	6	7	
1	0,26	0,0740	14,87	0,0933	0,280	14,58	7,3
				0,1083	0,324	14,62	6,3
				0,1880	0,565	14,56	7,8
				0,2089	0,626	14,60	6,8
2	0,29	0,0827	12,24	0,2330	0,850	11,99	5,6
				0,3218	1,1/2	12,01	5,2
				0,3518	1,286	11,97	6,1
3	0,42	0,1410	18,12	0,1135	0,278	17,86	3,4
				0,2633	0,647	17,80	4,2
				0,3866	0,946	17,88	3,2
				0,5288	1,297	17,84	3,7
				0,6599	1,621	17,81	4,1
4	0,74	0,2004	14,47	0,2276	0,701	14,20	2,5
				0,3932	1,211	14,20	2,5
				0,4232	1,301	14,23	2,2
				0,4741	1,461	14,20	2,5
				0,5210	1,609	14,17	2,8
5	0,89	0,3058	18,42	0,1148	0,297	16,91	9,2
				0,2364	0,614	16,84	9,6
				0,3511	0,910	16,88	9,3
				0,4732	1,231	16,82	9,7
				0,5963	1,544	16,90	9,2
6	1,02	0,2643	13,80	0,1221	0,515	10,50	23,2
				0,2673	1,127	10,38	24,0
				0,3747	1,559	10,51	23,4
7	1,19	0,4026	18,06	0,1023	0,351	12,75	24,5
				0,1954	0,662	12,91	23,7
				0,2918	0,997	12,80	24,2
				0,3780	1,299	12,73	24,6
				0,4789	1,629	12,86	24,0
8	1,52	0,5171	18,04	0,0841	0,312	11,79	22,4
				0,1666	0,615	11,85	22,2
				0,2653	0,977	11,83	22,1
				0,3695	1,370	11,80	22,4
				0,4819	1,769	11,92	22,0
9	1,63	0,5468	17,81	0,1216	0,389	13,68	14,01
				0,2328	0,711	13,74	13,80
				0,3397	1,079	13,77	13,70
				0,4569	1,459	13,70	13,94
				0,5555	1,762	13,79	13,63
10	1,80	0,6041	17,74	0,1324	0,378	15,32	7,5
				0,2346	0,672	15,27	7,7
				0,3392	0,974	15,24	7,8
				0,4623	1,319	15,33	7,5
				0,5898	1,696	15,21	7,9
11	2,04	0,5170	13,35	0,0698	0,250	12,21	4,1
				0,1037	0,364	12,46	3,2
				0,257	0,790	12,50	3,1
				0,2557	0,937	11,94	5,1
				0,3757	1,365	12,04	4,7



(Продолжение)

№ серии	Исходный раствор		Добавки CCl <sub>4</sub> в г	Де- прессия Δt°	Свобод- ный раствори- тель G в г	Число сольва- тации	
	концентра- ция SbCl <sub>3</sub> мол. %	в навеске раствора, взятой для опыта					
		SbCl <sub>3</sub> в г					C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> G <sub>0</sub> в г
1	2	3	4	5	6	7	
12	2,61	0,8833	17,77	0,1148	0,313	16,05	3,6
				0,2202	0,599	16,08	3,6
				0,3234	0,878	16,12	3,5
				0,4338	1,179	16,10	3,5
				0,5431	1,473	16,13	3,4
13	3,27	1,0065	16,09	0,0323	0,100	14,13	3,6
				0,0723	0,220	14,38	3,2
				0,1023	0,314	14,25	3,4
				0,1223	0,376	14,23	3,4
				0,1523	0,456	14,30	3,3
14	5,18	1,6722	16,50	0,1089	0,335	14,22	2,5
				0,2101	0,645	14,25	2,5
				0,3077	0,948	14,21	2,5
				0,4123	1,273	14,17	2,6
				0,5002	1,535	14,26	2,5
15	6,83	1,7494	12,87	0,1150	0,440	11,43	1,5
				0,1950	0,742	11,50	1,5
				0,2200	0,862	11,47	1,5
				0,2763	1,051	11,50	1,5
				0,3751	1,433	11,45	1,5

не может, конечно, служить достаточным основанием для каких-либо новых теоретических заключений. Он, однако, является известным подтверждением тех теорий, которые рассматривают появление аномального хода электропроводности как результат сложного взаимодействия ионов и диполей; последнее было качественно описано В. А. Плотниковым в 1902 г.<sup>6</sup>; впоследствии его идеям пытались придать количественную интерпретацию Стиль, Мак-Интош и Арчибальд<sup>7</sup>. Для случая сред с малой диэлектрической константой Гальперн и Гросс<sup>8</sup> дали недавно статистический расчет взаимодействия ионов и диполей в растворе и получили уравнение кривой электропроводности с минимумом. В основном рассуждения Плотникова сводятся к тому, что в области больших концентраций проводят сложные комплексы электролита с растворителем, молекулярная электропроводность которых возрастает с разведением; при уменьшении концентрации эти комплексы в конце концов начинают заметно распадаться на составные части, и электропроводность поэтому должна начать уменьшаться, т. е. кривая проходит через максимум; далее начинают диссоциировать простые (некомплексные) молекулы, и молекулярная электропроводность снова возрастает, кривая проходит через минимум. То же рассуждение может, очевидно, относиться и к полученной мною кривой, так как чем больше ионов в растворе, тем сильнее сольватация, и, следовательно, максимуму и минимуму  $\mu - \nu$  кривой должен соответствовать максимум и минимум кривой сольватации. Это соответствие может, конечно, осложняться рядом обстоятельств, зависящих как от свойств растворов, так и от степени прецизионности измерений, отчего максимумы и минимумы обеих кривых вряд ли совпадут с большой



точностью. Кроме того, если считать, что ход кривых определяется взаимными наложениями ряда процессов, максимум или минимум в одной из кривых в зависимости от метода измерения может и не проявиться. Подобное сравнение результатов двух методов исследований растворов является задачей дальнейшей работы, так как для растворов  $\text{SbCl}_3$  в нитробензоле нет, к сожалению, измерений электропроводности в интересующих нас областях концентрации<sup>1)</sup>. Следует отметить, что ряд авторов<sup>10</sup> интерпретирует явление аномальной электропроводности, исходя только из возможной ассоциации молекул электролита с последующей диссоциацией на ионы (Саханов, Семенченко) или своеобразной тройной ассоциацией ионов (Краус и Фюосс). Мне кажется, что неучет взаимодействия ионов с диполями растворителя не может дать правильного общего решения задачи. На это, по моему мнению, указывают, хотя и качественно, мои опыты, в которых числа сольва-

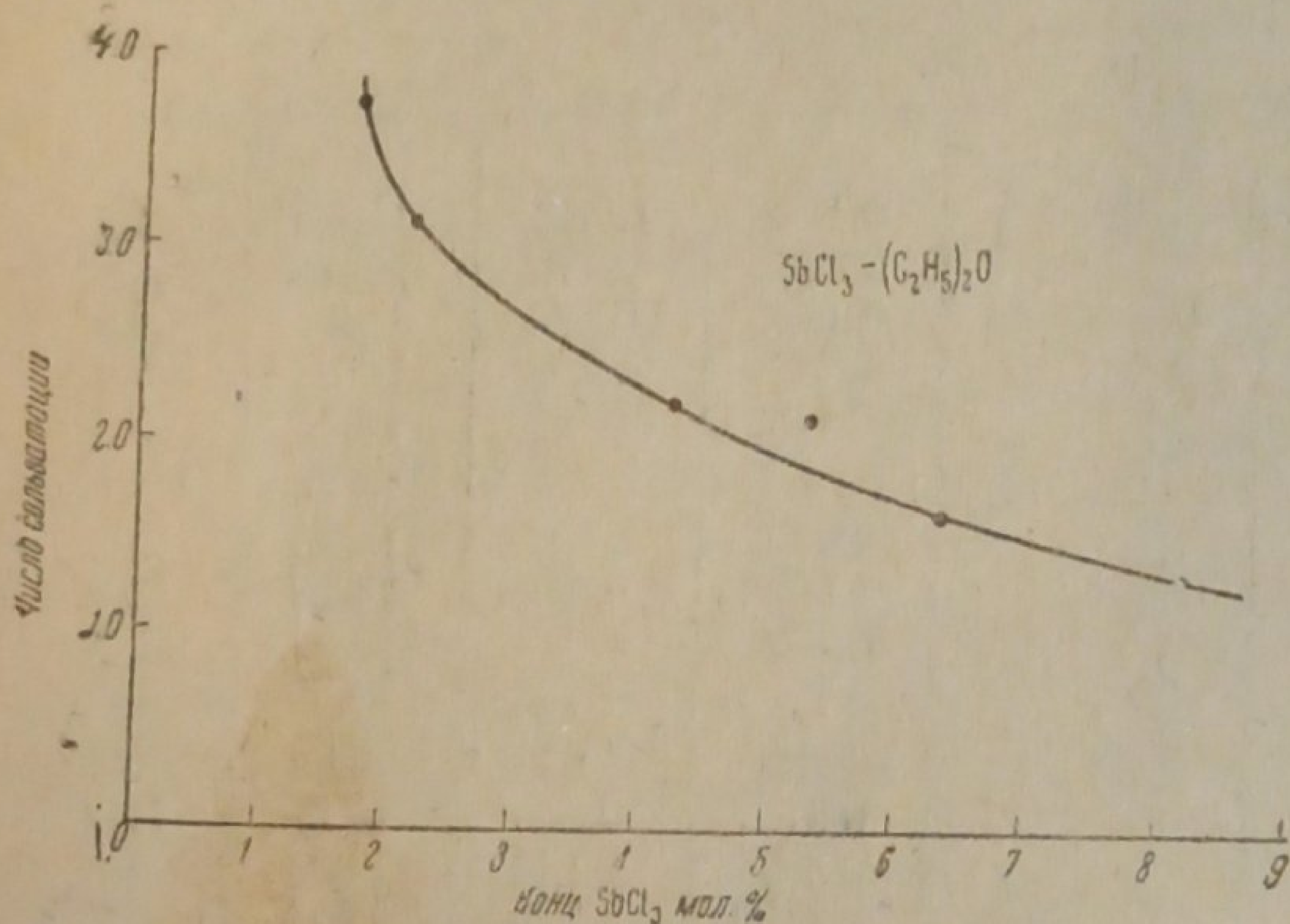


Рис. 2

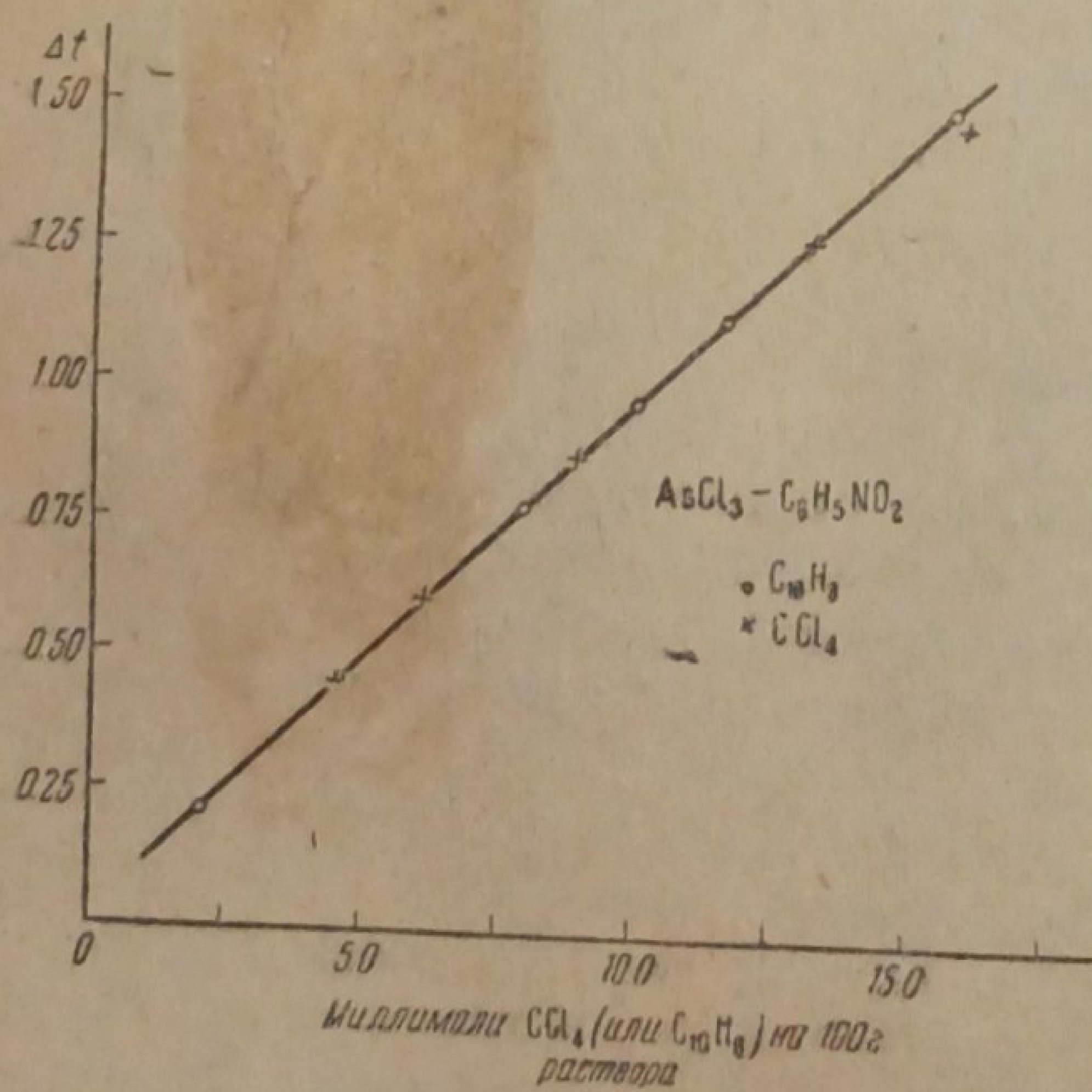


Рис. 3

тации в минимуме и максимуме отличаются почти в 15 раз друг от друга (рис. 1).

Для растворов  $\text{SbCl}_3$  в эфире, исследованных эбуллиоскопически, получены сравнительно малые числа сольватации (табл. 2). Эбуллиоскопический метод дает меньшую точность определяемых величин; все же можно утверждать, что результаты опытов и в этом случае также подтверждают образование сольватов переменного состава. На рис. 2 нанесены полученные для этой системы средние числа сольватации в зависимости от концентрации  $\text{SbCl}_3$  в молярных процентах (рис. 2); из кривой рис. 2 видно, что сольватация уменьшается при переходе к боль-

шим концентрациям и становится почти постоянной. В исследованных пределах концентраций минимума или максимума кривой наблюдается не было.

Согласно исследованиям М. Усановича и Ф. Терпугова<sup>11</sup> область минимума и максимума молекулярной электропроводности лежит для этих растворов при очень больших концентрациях  $\text{SbCl}_3$  (свыше 38 мол. %), когда безусловно нельзя пользоваться примененным мною методом.

1) Имеются измерения В. А. Плотникова и Р. Г. Вайсберг<sup>9</sup>, которые относятся к концентрациям от 5,75 до 52,92 вес. %, в то время как максимум и минимум в моих измерениях лежат в пределах от 0,5 до 5 вес. %  $\text{SbCl}_3$ .



Таблица 2

№ серии	Исходный раствор			Добавки CCl <sub>4</sub> в г	Деп- рессия Δt°	Свобод- ный раствор- итель G в г	Число сольва- тации
	концентра- ция SbCl <sub>3</sub> мол. %	в навеске раствора, взятой для опыта					
		SbCl <sub>3</sub> в г	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O G <sub>0</sub> в г				
1	2	3	4	5	6	7	
1a	1,72	0,8278	15,37	0,8000	0,599	14,35	3,8
				1,2950	0,966	14,41	3,6
16	1,72	0,8115	15,07	0,5098	0,388	14,12	3,6
				0,9540	0,728	14,08	3,8
				1,4148	1,080	14,03	3,9
2	2,10	1,1222	16,98	0,4424	0,300	15,85	3,1
				0,8842	0,601	15,80	3,2
				1,1374	0,770	15,88	3,0
3a	4,22	1,8519	13,66	0,4592	0,401	12,31	2,3
				0,9434	0,827	12,26	2,3
				1,3596	1,177	12,41	2,1
3б	4,22	2,0370	15,02	0,4088	0,324	13,57	2,2
				0,7694	0,609	13,58	2,2
				1,2206	0,976	13,44	2,4
4	5,26	2,6411	15,45	0,4676	0,372	13,51	2,3
				0,7682	0,603	13,58	2,2
				1,2114	0,940	13,85	1,9
5a	6,22	2,6814	13,13	0,4990	0,465	11,54	1,8
				0,9848	0,909	11,64	1,7
				1,4746	1,350	11,74	1,6
5б	6,22	2,8204	13,81	0,4754	0,415	12,32	1,6
				0,9770	0,848	12,38	1,6
				1,4952	1,270	12,65	1,3
6	8,02	3,8635	14,39	0,5298	0,461	12,35	1,6
				0,9958	0,832	12,86	1,2
				1,4400	1,192	12,98	1,1

Аналогичный результат получен также в предварительных опытах для растворов AsCl<sub>3</sub> в нитробензоле, — между 3,3 и 7,7 мол. % AsCl<sub>3</sub> числа сольватации непрерывно падают от 3,5 до 1. Однако для 1,5 и 3,3 мол. % они одинаковы; вполне возможно, что в этой области существует максимум.

В заключение укажу экспериментальные данные, которые могут служить обоснованием для подтверждения принципиальной правильности примененного метода. В основе последнего, как уже было показано, лежат предположения, выражающиеся уравнениями (7) и (8), а также существование пропорциональности между ΔT и n<sub>3</sub>.

Допустимость этих предположений подтверждается, во-первых, тем, что числа сольватации, рассчитанные для разных навесок CCl<sub>4</sub> в одной и той же серии, как это видно из таблиц, и для одного и того же раствора в разных сериях (см., например, 1a и 1б, 3a и 3б в табл. 2) совпадают в пределах ошибки опыта и не показывают какого-либо закономерного изменения с изменением концентрации CCl<sub>4</sub>; это значит, что в одной и той же серии опытов, т. е. для одного и того же количества исходного раствора депрессия в зависимости от концентрации прибавляе-



мого  $\text{CCl}_4$  изменяется линейно. Во-вторых, в упомянутом выше предварительном исследовании растворов  $\text{AsCl}_3$  в нитробензоле была сделана попытка заменить  $\text{CCl}_4$  на нафталин, и результаты, полученные для одного и того же исходного раствора и для разных добавляемых веществ, практически совпали, как это показано, к примеру, на рис. 3, где приведена депрессия, как функция прибавленного  $\text{CCl}_4$  или  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  для исходного раствора с содержанием 4,67 мол. %.

### Выводы

1. Применен метод определения „нерастворяющего объема“ для исследования сольватации в неводных растворах, в средах с низкой диэлектрической константой.
2. Исследована система  $\text{SbCl}_3$  в нитробензоле криоскопически и  $\text{SbCl}_3$  в эфире эбуллиоскопически; рассчитаны числа сольватации в обоих случаях и исследована их зависимость от концентрации.
3. Для растворов  $\text{SbCl}_3$  в нитробензоле на графике зависимости числа сольватации от концентрации наблюден минимум и максимум. Обсуждена возможная связь этой зависимости с ходом аномальной электропроводности.
4. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие допустимость метода: прямолинейная зависимость депрессии от добавки, совпадение чисел сольватации, рассчитанных для разных навесок добавляемого вещества ( $\text{CCl}_4$ ) и в случае разных добавляемых веществ ( $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ).

Днепропетровск  
Государственный университет  
Лаборатория физической химии

Поступило редакцию  
26 ноября 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Weber u. D. Nachmanson, *Biochem. Z.*, **204**, 220, 1929; H. Weber u. H. Ver-smold, *ibid.*, **234**, 62, 1931; F. Bourion et R. Rouyer, *J. chim. physique*, **25**, 234, 1926; F. Bourion et Ch. Futtle, *ibid.*, **26**, 291, 1929; F. Bourion, F. Royer et O. Hun, *C. R.*, **196**, 1015, 1933; F. Bourion et O. Hun, *ibid.*, **196**, 1485, 1933 и многочисленные исследования тех же авторов, помещенных в *C. R.* за 1934—1938 гг.
2. L. Bruner, *Z. physik. Chem.*, **84**, 516, 1913.
3. Vanino, *Handbuch d. Präparativen Chem.*, **1**, 242, 1925.
4. Lewis, Rendall, *Thermodynamics*, **20**, (23).
5. Beckmann u. Lockemann, *Z. physik. Chem.*, **60**, 385, 1907.
6. В. А. Плотников, *ЖРХО*, **34**, 471, 1902.
7. Steele, McIntosh a. Archibald, *Z. physik. Chem.*, **55**, 150, 179, 1906.
8. O. Holpern a. Ph. Gross, *J. Chem. Phys.*, **2**, 184, 188, 1934.
9. В. А. Плотников и Р. Г. Вейсберг, *Записки Института химии, УАН*, **3**, 337, 1936.
10. А. Н. Саханов, *ЖРХО*, **44**, 1794, 1912; *Z. physik. Chem.*, **83**, 129, 1913; W. K-Sementschenko, *Z. physik. Chem.*, **112**, 128, 1924; R. M. Fuoss u. Ch. A. Kraus, *I. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2387, 1933.
11. M. Ussanovitsch u. F. Terpuchow, *Z. physik. Chem.*, **A 165**, 45, 1933.



РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ АЦЕТИЛЕНА И ДВУОКИСИ  
УГЛЕРОДА В ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ, АЗОТЕ И СМЕСЯХ  
КИСЛОРОД — АЗОТ<sup>1</sup>

И. П. Ишкин и П. З. Бурбо

Проведенные до настоящего времени исследования растворимости в жидком кислороде газов, превращенных в твердое агрегатное состояние, ограничиваются данными Штакельберга<sup>1)</sup> о растворимости твердых криптона и ксенона в жидком кислороде и одним определением Инглиса<sup>2)</sup> — растворимости твердого аргона в жидком кислороде при температуре 82,09° К.

Штакельберг исследовал растворимость тензиметрическим методом. По перелому кривой изменения упругости пара кислорода с температурой находилась температура насыщения жидких смесей криптон—кислород и ксенон—кислород. Инглис установил растворимость аргона в жидком кислороде при изучении равновесия жидкость—пар системы аргон—кислород методом циркуляции.

Тензиметрический метод, примененный Штакельбергом, не мог быть использован в данном исследовании. Как показали предварительные расчетные определения, по уравнению Шредера<sup>3)</sup> твердые  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  имеют относительно малую растворимость в жидком кислороде, так при температуре 90° К растворимость  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  составляет соответственно 0,00145 и 0,02373 молярных долей. Поэтому измерять изменение упругости пара жидкого кислорода не представляется возможным. Синтетический способ определения растворимости мы не могли применить.

При выборе методики исследования остановились на аналитическом способе определения растворимости различных твердых веществ в жидкостях. Метод состоит в получении насыщенных растворов с наличием твердой фазы из чистых растворителя и растворенного вещества в термостатических условиях. Полученный таким образом насыщенный раствор быстро отбирается через фильтр, не пропускающий частицы твердого вещества. Такой метод в применении к исследованию данных систем дал вполне удовлетворительные результаты.

## Методика исследования и экспериментальные данные

Предварительно профильтрованный через силикагель жидкий кислород, азот или жидкая смесь кислорода и азота насыщались в металлическом сосуде Дюара твердым ацетиленом или двуокисью углерода, поступавшими из баллонов в виде газа, до выпадения осадка. Ацетилен и двуокись углерода очищались от примесей обычными способами. Для полноты насыщения полученные таким путем растворы хранились в течение 15—17 час., после чего отфильтровывались через войлочный фильтр с длиной фильтрующего слоя 120—130 мм. Фильтрат собирался в стеклянные колбы, помещенные, во избежание испарения отфильтрованной жидкости, в сосуд с шлаковой ватой, предварительно охлаждающейся жидким кислородом или жидким воздухом.

Методика фильтрования и исследования фильтратов подробно изложены в нашей работе<sup>4)</sup>. Отметим, что для установления содержания двуокиси углерода в фильтратах

<sup>1)</sup> Работа проведена на 1-м автогенном заводе ВАТ в 1936 г. при участии инж. Т. И. Андриановой и инж. М. М. Элисон.



была использована методика количественного определения малых концентраций углекислоты<sup>5,6</sup>, принятая в газовом анализе.

При фильтровании жидкого кислорода, взятого из разделительного аппарата, работающего с допустимыми содержаниями ацетилена в кислороде, через различные фильтрующие материалы<sup>1)</sup> было установлено всегда одно и то же содержание ацетилена в исходном кислороде и в фильтрате. Это свидетельствовало о том, что мы имеем дело с ненасыщенными кислородными растворами ацетилена.

Многочисленные определения количеств ацетилена и двуокиси углерода в отфильтрованных от осадков ацетилена и двуокиси углерода растворах в кислороде и в кислородно-азотных смесях давали сходящиеся результаты, что возможно только при наличии насыщенных растворов.

Предварительным охлаждением фильтра и малым сопротивлением его исключалось испарение фильтрующейся жидкости, а следовательно, и изменение концентрации насыщенного раствора во время фильтрования.

Наконец, результаты могли искажаться адсорбцией на фильтре. Однако одинаковое содержание ацетилена и двуокиси углерода в насыщенных растворах, профильтрованных 1, 2, 3 раза, говорили о том, что адсорбция не имеет места. Опытами была установлена непригодность бумажного фильтра вследствие адсорбции ацетилена из кислородных растворов.

Поэтому можно считать, что в результате применения этой методики количества ацетилена и двуокиси углерода в жидком кислороде и смесях кислород — азот соответствовали насыщенным растворам ацетилена и двуокиси углерода.

В табл. 1 приведены результаты исследований.

Таблица 1

Растворимость твердых ацетилена и двуокиси углерода в жидком кислороде и азоте

Состав растворителя (объемные % O <sub>2</sub> )	Температура в °К	Растворимость <sup>2)</sup>					
		Идеальная		Наши определения			
		Ацетилен в мол. долях	Двуокись углерода в мол. долях	Ацетилен		Двуокись углерода	
в мол. долях	в см <sup>3</sup> газа на 1 л раствора			в мол. долях	в см <sup>3</sup> газа на 1 л раствора		
99,6	90,0	0,02373	0,0,145	0,0,59	4,7	0,0,45	3,6
80,0	85,6	0,01650	0,0,82	0,0,54	4,08	0,0,37	2,8
55,0	82,0	0,01190	0,0,49	0,0,51	3,6	—	—
50,0	81,4	0,01124	0,0,45	0,0,50	3,5	0,0,30	2,1
30,0	79,4	0,00923	0,0,33	—	—	0,0,28	1,85
0,0 (азот)	77,4	0,00750	0,0,24	0,0,46	2,78	0,0,25	1,49

Из таблицы видно, что была определена растворимость твердых ацетилена и двуокиси углерода в чистом кислороде, азоте и нескольких смесях кислород — азот. Температура, соответствующая температуре кипения смеси данного состава при барометрическом давлении, имевшем место во время опыта, взята по данным Додж и Дэнбара<sup>7</sup>.

Идеальная растворимость подсчитана по уравнению Шредера<sup>3</sup>. Температура плавления и теплота плавления для углекислоты взяты по новейшим данным Джиок и Эган<sup>8</sup>, а температура плавления ацетилена — по данным Мааса и Райта<sup>9</sup>.

Теплота плавления ацетилена вычислена по теплотам сублимации и испарения, которые нами определены графически из данных об упругости паров<sup>10,11</sup>.

В дальнейшем мы останавливаемся только на влиянии температуры на растворимость ацетилена и двуокиси углерода, исключая влияние растворителя.

Откладывая логарифмы концентрации —  $\lg N$  против  $1/T$  для идеальной и определенной нами растворимостей, получаем прямые линии, которые представлены на рис. 1; здесь шкала ординат для значений  $\lg N$  между —1,5 и —4 относится к прямым I и III, а между —5,2 и —5,7 к прямым II и IV.

1) Фланель, гигроскопическая вата при длине фильтрующего слоя 700—800 мм.

2) Точность приведенных в таблице значений растворимости составляет  $\pm 2\%$ . Объемы приведены к 0° С и 760 мм Нг.



Из таблицы и рисунка видно, что определенная нами растворимость ацетилена и двуокиси углерода значительно меньше идеальной. Следовательно, в данном случае мы имеем дело с очень разбавленными, но не идеальными растворами.

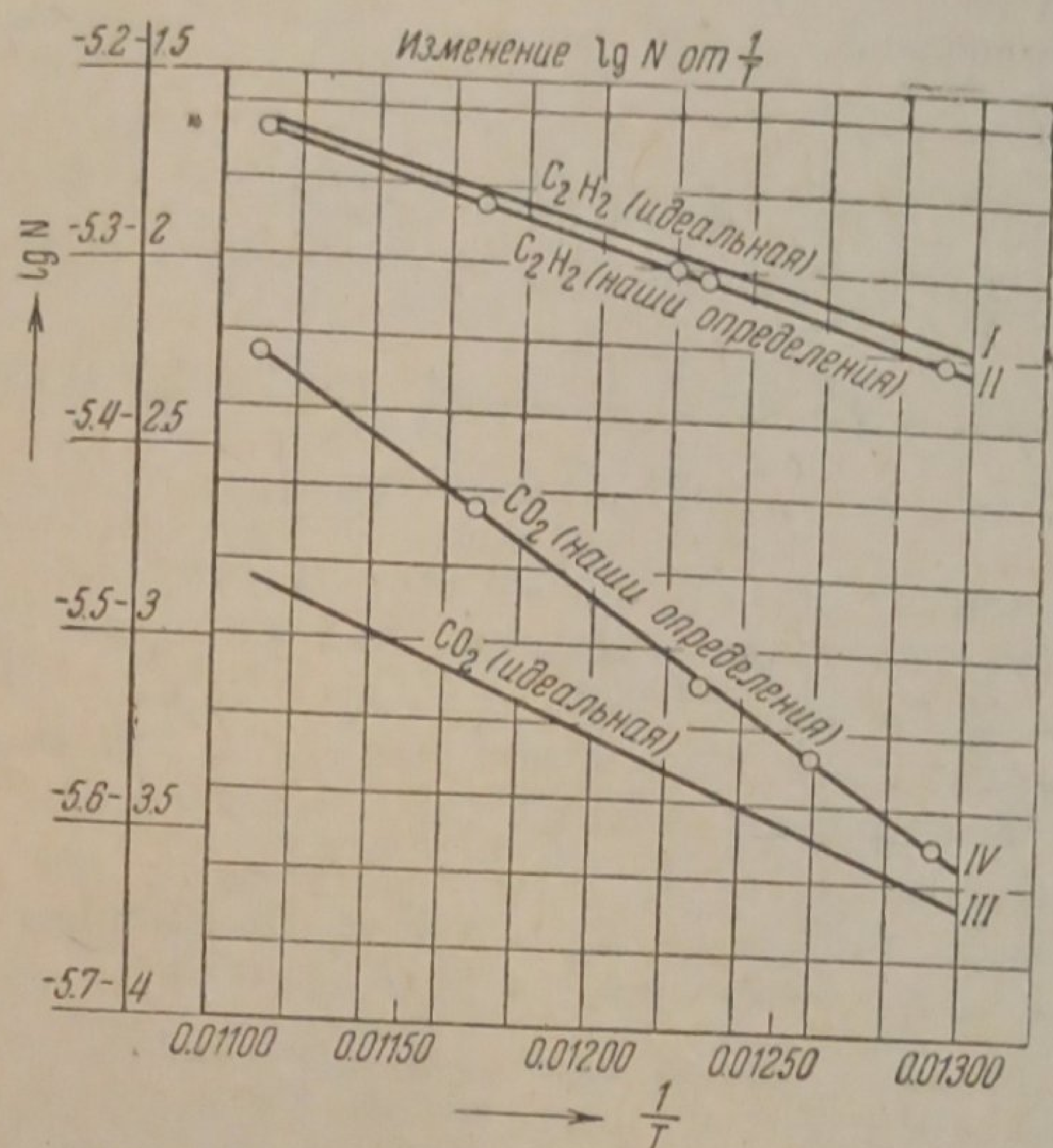


Рис. 1

Экспериментальным прямым  $\lg N_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$  соответствуют уравнения:

$$\lg N_{C_2H_2} = -\frac{59,78}{T} - 4,56494;$$

$$\lg N_{CO_2} = -\frac{141,18}{T} - 3,77814.$$

### Выводы

1. Определена растворимость твердых ацетилена и двуокиси углерода в жидком кислороде и азоте в температурном интервале от 77,4 до 90° К.
2. Растворимость сильно отличается от идеальной.
3. Даны эмпирические уравнения, связывающие изменения растворимости с температурой.

Москва  
1-й автогенный завод

Поступило в редакцию  
11 февраля 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Stackelberg, Z. physik. Chem., A 170, 262, 1934
2. J. K. H. Inglis, Philos. Mag. (6) 11, 640, 656, 1906.
3. Y. Schröder, Z. physik. Chem., 11, 449, 1893.
4. И. П. Ишкин, П. З. Бурбо и А. Г. Пашковская, Журнал химич. промышленности, № 8, 1937.
5. Шуфган, Анализ газов в технике, 1933.
6. Тредвель, Количественный анализ, 7 изд., 1934.
7. V. F. Dodge a. A. K. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 49, 591, 1927.
8. W. F. Giaugue a. C. I. Egan, J. Chem. Phys., January, 1937.
9. Maas a. Wright, J. Am. Chem. Soc., 1921.
10. G. A. Burrell a. J. W. Robertson, J. Am. Chem. Soc., 37, 2188, 1915.
11. Villard, Compt. rend., 120, 1262, 1895.



УСЛОВИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ,  
СОДЕРЖАЩИХ СОЛЯНУЮ И СЕРНУЮ КИСЛОТЫIII. ЭБУЛИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 

Г. П. Лучинский

В первом сообщении<sup>1</sup> были представлены результаты исследования упругости и состава паров, находящихся при температуре  $25^\circ$  в соприкосновении с жидкой системой  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$ . Во втором сообщении<sup>2</sup> были представлены результаты исследования концентрации хлористого водорода в жидком растворителе, находящемся в соприкосновении с жидкой системой  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$ , но не смешивающимся с нею. В этой работе определены температуры кипения и состав паров при кипении в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$ .

О температурах кипения и составе паров при кипении в системе  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  к настоящему времени нет достаточно полных сведений. Из двойных систем, образованных интересующими нас компонентами, в эбулиометрическом отношении достаточно изучены системы  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Данные о температуре кипения и составе пара при кипении для системы  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  на участке, не превышающем содержания  $\text{HCl}$  в  $50\%$ , и для системы  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  на всем протяжении получены в результате многочисленных исследований<sup>3,4</sup>. Система  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$  не изучена, если не считать одной точки<sup>5</sup>, соответствующей  $0,402\%$   $\text{HCl}$  и температуре  $25^\circ$ .

Настоящая работа содержит результаты определений температур кипения смесей различного состава, содержащих все три компонента. Измерения проведены в пределах температур от  $25^\circ$  и выше и охватывают не всю систему, а только часть ее, соответствующую относительно большому содержанию воды. Таким образом, охвачена совокупность составов смесей, соответствующая приблизительно одной третьей части концентрационного треугольника.

## Экспериментальная часть

## Методика измерений

Смеси готовились смешением химически чистых препаратов серной и соляной кислот и воды. Состав готовой смеси устанавливался путем определения в навеске смеси содержания  $\text{HCl}$  аргентометрическим методом Фольгардта и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  осаждением хлористым барием. Смесь известного состава помещалась во взвешенный кипящий. Этот кипящий представляет собой стеклянный сосуд со впаянной воздухопроводной трубкой и двумя отверстиями, в которые на шлифах вставляются термометр и пароотводная трубка. Кипящий со смесью взвешивался, причем на время взвешивания пароотводная трубка заменялась притертой пробкой. Затем кипящий помещался в баню и нагревался до температуры кипения жидкости, после чего через жидкость протягивался воздух. Воздух перед тем как поступить в воздухоприводную трубку осушался пропусканием через склянку с серной кислотой и проходил по змеевику, погруженному в баню, где он нагревался до температуры опыта. Пароотводная трубка соединялась со склянкой Дрекслея, в которую помещалось отмеренное количество титрованного раствора азотнокислого серебра для поглощения из паров хлористого водорода. За склянкой Дрекслея устанавливался аспиратор, при помощи которого и производилось протягивание через прибор воздуха со скоростью  $100 \text{ мл/мин}$ . Схема расположения всех приборов изображена на рис. 1.

Кипячение продолжалось несколько минут, причем отсчитывалась средняя температура за время кипения (шарик термометра был погружен в жидкость), после чего прекращалось пропускание воздуха, отъединялась пароотводная трубка, и отверстие закрывалось притертой пробкой. Охлажденный кипящий с оставшейся жидкостью



взвешивался и затем содержимое его подвергалось анализу, при помощи которого устанавливалось количество HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и таким образом определялись конечный состав смеси, убыль хлористого водорода и общая убыль при кипении. С другой стороны, содержимое поглотительной склянки Дрекслея (куда присоединялись также воды

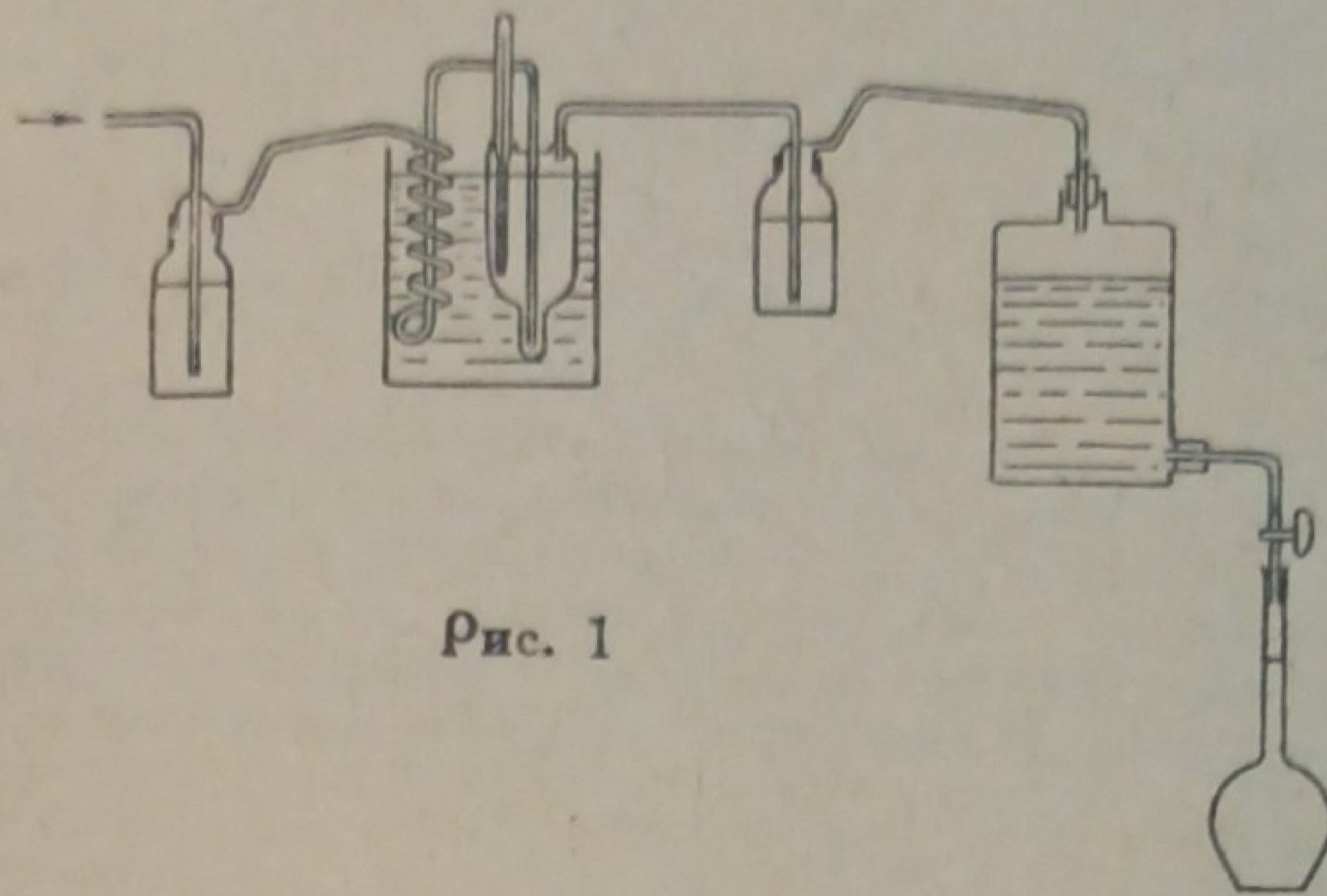


Рис. 1

от промывания пароотводной трубки) титровалось раствором роданистого аммония и, таким образом, устанавливалось количество хлористого водорода, пошедшего из вышедших из кипятыльника паров. Значения убыли хлористого водорода из кипятыльника, полученные анализом остатка и анализом паров, обычно в достаточной степени совпадали, и из этих двух величин бралась средняя арифметическая, делением которой на общую убыль при кипении получалась величина содержания хлористого водорода в парах.

Состав жидкой смеси, соответствующий средней температуре кипения и вычисленному составу пара, рассчитывался как среднее арифметическое из начального и конечного составов испытываемой смеси.

### Результаты измерений

Результаты измерений приведены в табл. 1. Состав жидкой фазы приведен в весовых процентах, причем данные расположены в порядке убывания содержания воды. Температура кипения вычислена из пока-

Таблица 1

% H <sub>2</sub> O	% HCl	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Температура кипения в °C	Состав пара в % HCl	% H <sub>2</sub> O	% HCl	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Температура кипения в °C	Состав пара в % HCl
98,7	1,0	0,3	100,2	0,04	60,0	1,8	38,2	110	1,5
93,5	5,7	0,8	101,3	0,61	59,8	11,8	28,4	88,0	70,1
92,7	1,2	6,1	101,3	0,60	58,9	4,5	36,6	104,6	18,5
88,9	9,5	1,6	101,6	1,28	57,4	7,5	35,1	95,4	33,1
87,9	10,4	1,7	102,4	1,58	56,0	14,4	29,6	69,2	66,3
87,6	0,5	11,9	102,4	0,60	55,0	16,9	28,1	50,5	92,4
83,8	7,4	8,8	102,4	1,50	54,8	26,9	18,3	25,0	99,8
83,7	14,6	1,7	108,0	6,1	54,0	10,5	35,5	66,6	76,95
82,4	13,0	4,6	107,0	6,0	52,0	8,4	39,6	89,1	46,9
78,8	5,5	15,7	104,5	1,50	49,7	5,3	45,0	105,5	23,9
73,3	6,9	19,8	107,0	5,6	49,3	8,3	42,4	72,5	56,9
72,1	6,4	21,5	108,0	6,1	48,6	11,8	39,6	59,8	75,9
72,0	9,3	18,7	109,7	18,0	46,9	4,2	48,9	102,5	30,1
70,8	3,3	25,9	108,0	1,5	45,3	4,5	50,2	82,2	49,95
69,5	5,7	24,8	109,7	6,0	41,2	10,7	48,1	25,0	99,8
68,8	8,0	23,2	109,0	18,0	36,6	4,8	58,6	88,0	48,0
66,4	13,5	20,1	104,0	48,0	26,7	0,4	72,9	156	0,52
65,0	2,4	32,6	109,0	1,5					



заний термометра с введением поправок на давление (приведено к 760 мм рт. ст.) и на выступающий столбик.

Табл. 1 дает ясное представление о температуре кипения и составе паровой фазы на изучаемом участке системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$ . Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в парах в таблице не приведено, так как может быть получено как дополнение до 100 к содержанию  $\text{HCl}$ .

### Обсуждение результатов

Для графического изображения зависимости температуры кипения от состава жидкой смеси построена проекция пространственной диаграммы температуры кипения на концентрационный треугольник. Для этого на концентрационный треугольник были нанесены точками значения температур кипения соответствующих смесей и точки с одинаковыми значениями температур кипения соединены линиями, соответствующими определенным высотным уровням пространственной диаграммы.

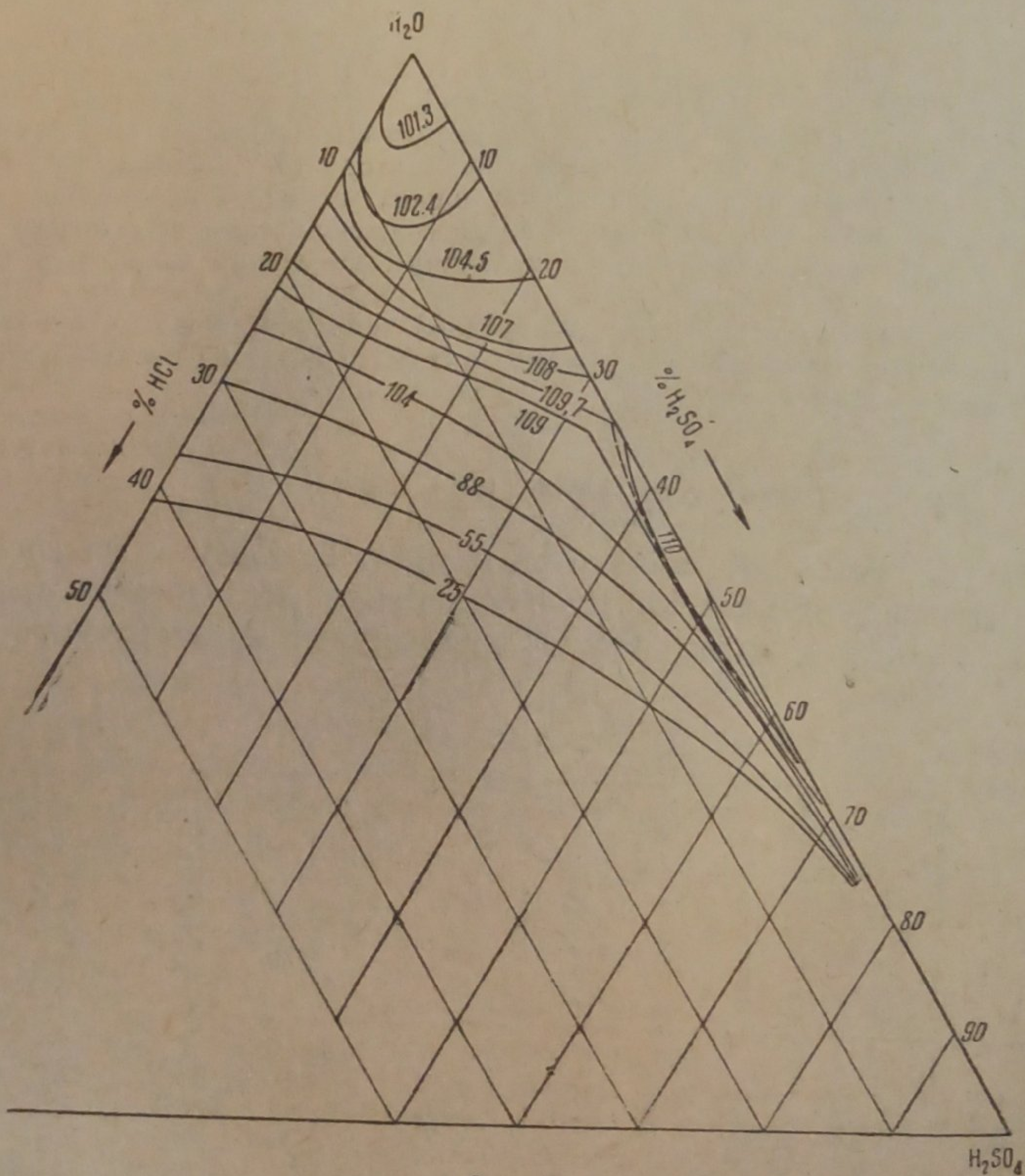


Рис. 2

Диаграмма температур кипения изображена на рис. 2. На стороны треугольника  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  нанесены точки по литературным данным <sup>3,4</sup>. Путем соединения точек, соответствующих одинаковым температурам кипения, линиями на диаграмме получено 12 изотерм для следующих значений температур: 101,3; 102,4; 104,5; 107; 108; 109,7; 110; 109; 104; 88; 55 и 25°.

Все изотермы кипения являются плавными линиями. Вся диаграмма делится на три части изотермой, соответствующей 109,7°. В направлении от вершины  $\text{H}_2\text{O}$  до указанной изотермы температуры кипения системы уменьшаются. Все изотермы на этом участке начинаются в определенной точке на стороне  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$  и, будучи вогнутыми к вершине  $\text{H}_2\text{O}$ , пересекают треугольник и заканчиваются в определенной точке на стороне  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ . В направлении от вершины  $\text{HCl}$  до изотермы, соответствующей 109,7°, температуры кипения также увеличиваются. Все изотермы на этом участке начинаются в определенной точке на стороне  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$  и пересекают треугольник, приближаясь к ветви изотермы 109,7 (изображенной пунктиром) и в виде



тесного пучка заканчиваются на стороне HCl—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Изотерма 109,7 начинается на стороне H<sub>2</sub>O—HCl в азеотропной точке, соответствующей 19,2% HCl и пересекает треугольник, достигая стороны H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (34,3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Между второй ветвью изотермы 109,7 (изображенной пунктиром) и вершиной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> расположены деленных точек на стороне H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и в виде тесного пучка заканчиваются на стороне HCl—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, имея при этом общий для всех центр кривизны, находящийся в вершине H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Для изображения зависимости состава пара от состава сосуществующей с ним при кипении жидкой смеси построена проекция пространственной диаграммы состава пара на концентрационный треугольник. За величину, количественно характеризующую состав пара, принят весовой процент хлористого водорода.

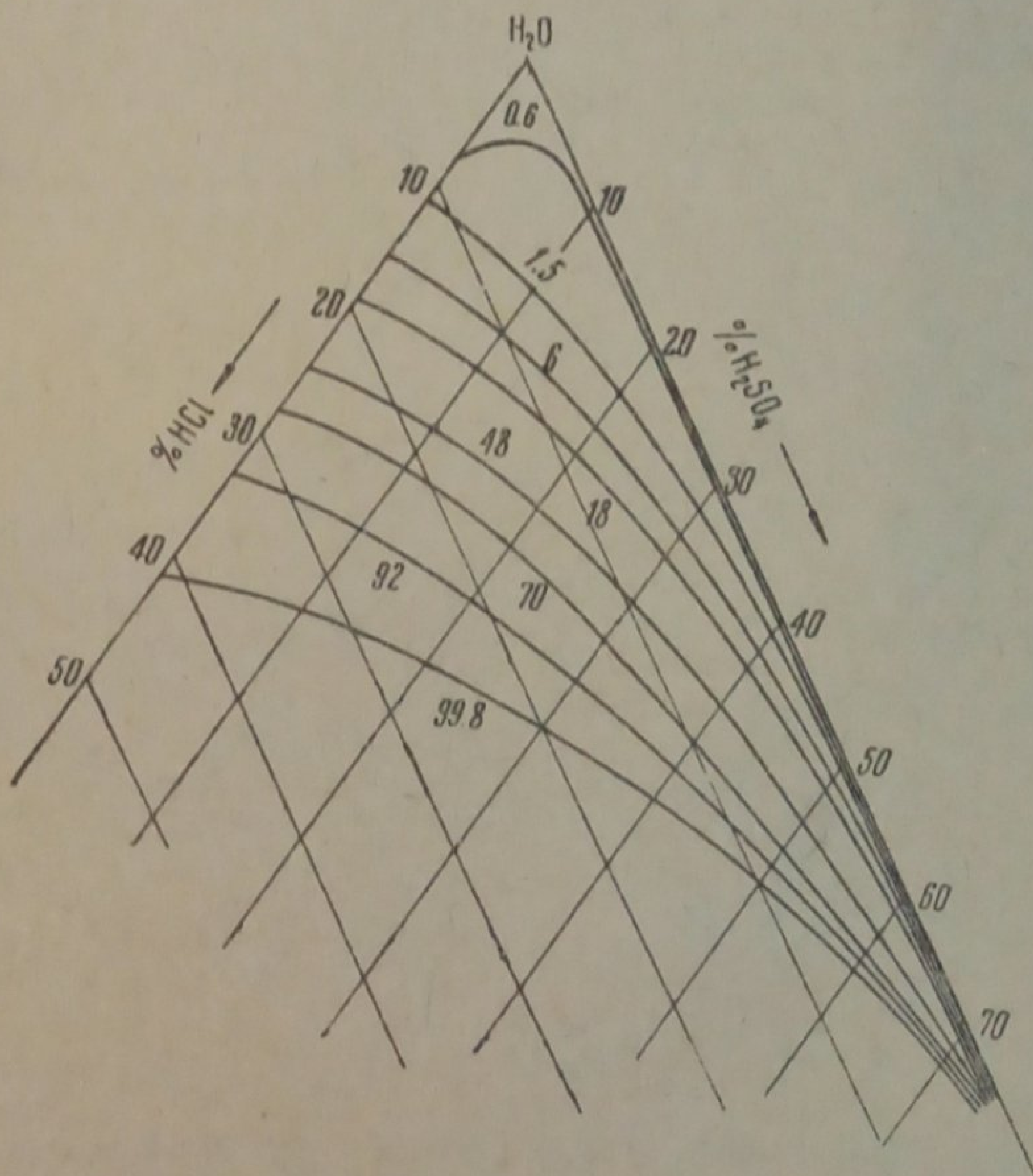


Рис. 3

Пространственная диаграмма представляет собой призму, в основании которой лежит концентрационный треугольник, сеченую поверхность, являющейся совокупностью точек, расположенных от плоскости концентрационного треугольника на расстоянии, соответствующем содержанию хлористого водорода в паровой фазе. Для построения проекции этой пространственной диаграммы на концентрационный треугольник были нанесены точками значения содержания хлористого водорода в паровой фазе (в весовых процентах), сосуществующей при кипении с соответствующей жидкой смесью, и точки с одинаковыми значениями содержания HCl соединены линиями, соответствующими определенным высотным уровням пространственной диаграммы.

На стороне треугольника H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> содержание хлористого водорода в парах равно 0%; на стороне треугольника HCl—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> содержание водорода в парах равно 100%; точке H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которая является точкой, общей для этих двух сторон, следовательно, соответствует неопределенное содержание хлористого водорода в парах. Химически это интерпретируется тем, что сколь угодно малое прибавление HCl к чистой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> изменяет содержание HCl в парах скачком от 0 до 100%. Содержание HCl в парах на стороне H<sub>2</sub>O—HCl вычислено по литературным данным<sup>3</sup>.

Поверхность содержания HCl в паровой фазе изменяет свой высотный уровень веерообразно от стороны HCl—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, соответствующей 100% HCl, к стороне H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, соответствующей 0% HCl.

Проекция диаграммы изображена на рис. 3. Путем соединения точек, соответствующих одинаковому составу пара, линиями получено восемь линий одинакового состава пара для следующих значений содержания HCl: 0,6; 1,5; 6; 18; 48; 70; 92 и 99,8%. Линией, соответствующей 100% HCl, является сторона HCl—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Все линии исходят из точки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и каждая заканчивается в определенной точке на стороне H<sub>2</sub>O—HCl. Все линии пересекают треугольник, будучи вогнутыми к стороне HCl—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Таким образом, состав жидкой фазы вполне однозначно определяет состав паровой фазы. Определенному же составу паровой фазы отвечает целый ряд жидких смесей. Мне представлялось интересным выяснить, имеют ли место в данной тройной системе точки, в которых состав пара одинаков с относительным друг к другу содержанием хлористого водорода и воды в жидкой фазе. Таким смесям было дано название псевдоазеотропных. Для таких смесей так же, как и для азеотропных, будет справедливо соотношение:  $\frac{(HCl)_{жидк}}{(H_2O)_{жидк}} = \frac{(HCl)_{пар}}{(H_2O)_{пар}}$ , но в отличие

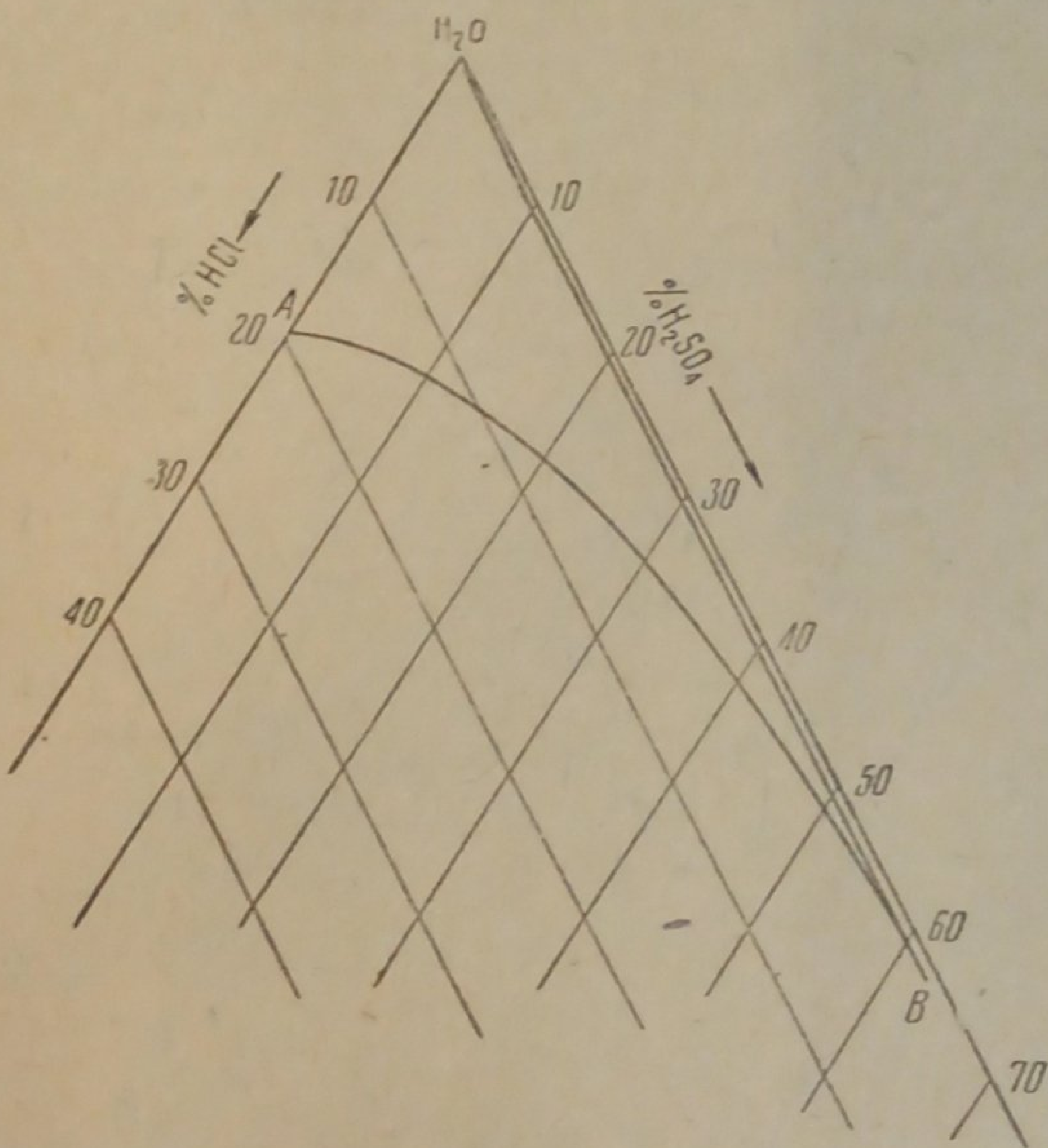


Рис. 4

от азеотропных эти смеси при перегонке будут изменять, вследствие возрастания содержания серной кислоты, свой состав, а вместе с ним и температуру кипения и состав пара. Графическим методом выяснено, что в изучаемой тройной системе имеется ряд псевдоазеотропных точек, геометрическим местом которых является линия, соединяющая азеотропную точку системы  $H_2O-HCl$  (19,2%  $HCl$ ) и вершину треугольника  $H_2O$ . Положение этой псевдоазеотропной линии на концентрационном треугольнике видно на рис. 4. Псевдоазеотропная линия состоит из двух ветвей, проходя через угловую точку  $B$ , соответствующую составу жидкой фазы: 37,0%  $H_2O$ , 0,6%  $HCl$  и 62,4%  $H_2SO_4$ . В области, заключенной внутри контура  $A-B-H_2O-A$ , пар относительно беднее хлористым водородом, нежели жидкая фаза; в области, находящейся вне этого контура, пар относительно богаче хлористым водородом, нежели жидкая фаза. Отсюда следует, что при кипячении жидкостей, состав которых заключается в пределах контура  $A-B-H_2O$ , они будут обогащаться хлористым водородом до тех пор, пока состав жидкости не выйдет за пределы этого контура. Таким образом, тройная смесь может быть всегда освобождена от хлористого водорода более или менее длительным кипячением.

#### Выводы

1. Температура кипения в системе  $H_2O-HCl-H_2SO_4$  выражается рядом непересекающихся изотерм, значения которых непрерывно возрастают в направлении от вершины  $H_2O$  к изотерме 109,7, от вершины



HCl к указанной изотерме и от нее к вершине H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; изотермами являются кривые, вогнутые к соответствующим вершинам, на каждом участке.

2. Содержание хлористого водорода в парах при кипении системы H<sub>2</sub>O—HCl—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выражается рядом кривых, выходящих из вершины H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и выпуклыми к вершине H<sub>2</sub>O, пересекающих треугольник к стороне H<sub>2</sub>O—HCl; значения кривых непрерывно возрастают в направлении от H<sub>2</sub>O к HCl.

3. В системе H<sub>2</sub>O—HCl—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеется ряд псевдоазеотропных точек, образующих линию, соединяющую вершину H<sub>2</sub>O с азеотропной точкой системы H<sub>2</sub>O—HCl.

4. Тройная смесь H<sub>2</sub>O—HCl—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> любого состава может быть освобождена от хлористого водорода кипячением.

Щелковский химический завод  
Центральная лаборатория

Поступило в редакцию  
20 февраля 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Лучинский и А. И. Лихачева, Журнал физич. химии, **9**, 199, 1937.
2. Г. П. Лучинский и А. И. Лихачева, Журнал физич. химии, **10**, 822, 1937.
3. Carriere et Armand, *Comp. rend.* **179**, 1265, 1924; Вревский, Заварицкий и Шарлов, *ЖРФХО, ч. хим.*, **54**, 360, 1922; Roscoe u. Dittmar, *Lieb. Annal.*, **112**, 327, 1859; Bates a. Kirschman, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1991, 1919; Harned, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 252, 1922.
4. Greenewalt, *Industr. a. Engin. Chem.*, **17**, 522, 1925; Справочник ТЭ, **5**, 465—467.
5. Supr, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, **44**, 476, 1925.



## РАСТВОРЫ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ КАК ИДЕАЛЬНО КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

И. Д. Юдин

Идеально концентрированными растворами Нернст<sup>1</sup> назвал такие растворы, у которых наблюдается совпадение изменения величин общей и свободной энергии или иначе теплового эффекта разведения с осмотической работой. Математически это условие может быть выражено так:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = A, \quad (1)$$

где  $Q$  — тепловой эффект при прибавлении 1 г/моля воды к бесконечно большому количеству раствора с концентрацией  $N$  молей воды на 1 моль растворенного вещества.  $P_1$  — упругость пара первого раствора;  $P_2$  — упругость пара второго раствора;  $A$  — максимальная работа, отвечающая переходу 1 г/моля воды из более слабого в более концентрированный раствор.

Справедливость такого выражения Нернст показал на растворах серной кислоты<sup>2</sup>. Для вычисления работы  $A$  им были использованы данные Диттеричи<sup>3</sup> об упругости пара растворов серной кислоты. Отклонения, полученные при расчете, Нернст объясняет ошибками опыта. Однако перемена знаков для различных диапазонов концентраций и закономерность изменения разностей между значениями  $A$  и  $\left[\left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_1}\right]$

в связи с изменением концентраций говорит скорее всего не об ошибках опыта, а лишь о приложимости закона Нернста для определенного интервала разведения.

Бронштед<sup>4</sup> из ряда тензиметрических и термометрических данных определил соотношение между теплотой разведения и свободной энергией для всего интервала разведения (от 0 до 100%), изучив и участок идеально концентрированных растворов Нернста. Бронштед предложил вместо уравнения (1) выражение

$$\frac{dU}{dN} = \frac{dA}{dN}, \quad (2)$$

где  $U$  — дифференциальная теплота растворения по Бронштеду.

Из этого уравнения следует, что равенство  $A$  и  $U$  имеет место в одной точке.

Справедливость рассуждений Бронштеда была доказана аналитически и экспериментально Вревским и Никольским<sup>5</sup> на примере с серной кислотой.

Для удобства расчетов можно сравнивать отношения  $\frac{dQ}{dN} : 18 = W$  и  $A : 18$  с возростанием  $N$  на 1 г/моль серной кислоты.

Как известно, расчеты тепловых эффектов разведения можно вести по формулам Томсона для  $N < 10$

$$\frac{\partial Q}{\partial N} = \frac{32150}{(N + 1,798)^2} \quad (3)$$

и Румелина для  $N > 10$

$$\frac{\partial Q}{\partial N} = -\frac{588}{N} + \frac{27120}{N^2}. \quad (4)$$

Графическая зависимость  $\frac{\partial Q}{\partial N} = f(N)$  и  $A = f(N)$  дана в работе Вревского и Никольского<sup>6</sup>, которые, определяя теплоту „разрушения растворов“ (термин Вревского), т. е. скрытую теплоту испарения, серной кислоты в пределах концентрации от 17 до 57% при температуре равной 79,3°, показали неточность уравнения Нернста и вместо уравнения (1) предложили неравенство<sup>7</sup>:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_1} > A'_2 - A'_1, \quad (5)$$



где

$$A'_2 = RT \ln \frac{P_0}{P_2}; \quad A'_1 = RT \ln \frac{P_0}{P_1};$$

$P_0$  — упругость паров чистой воды.

Наша задача заключалась в том, чтобы выяснить, являются ли растворы ортофосфорной кислоты идеально концентрированными растворами, так как в литературе по этому вопросу имеется противоречивое и недостаточное количество данных<sup>8,9</sup>.

В качестве величины, по которой можно было бы полностью характеризовать изменение общей энергии системы, была выбрана дифференциальная теплота разведения.

В своей работе мы подобно Нернсту и Ортману<sup>10</sup>, Румелину<sup>11</sup>, Рот и Грау<sup>12</sup> брали 750—800 г раствора ортофосфорной кислоты и прибавляли 0,4—0,8 г воды, определяя тепловой эффект данного разведения.

### Экспериментальная часть

Прибором для измерения тепла служил дифференциальный компенсационный калориметр (рис. 1), состоящий из двух совершенно одинаковых сосудов.

В один из сосудов ( $E$ , рис. 1), как обычно, вводится неизвестное количество тепла, а в другой — известное, равное первому, равенство температур во время опыта не нарушается, что контролируется показанием дифференциального термозлемента, состоящего из 20 пар (константан — медь), сделанного по схеме Нернста или Уайтмана.

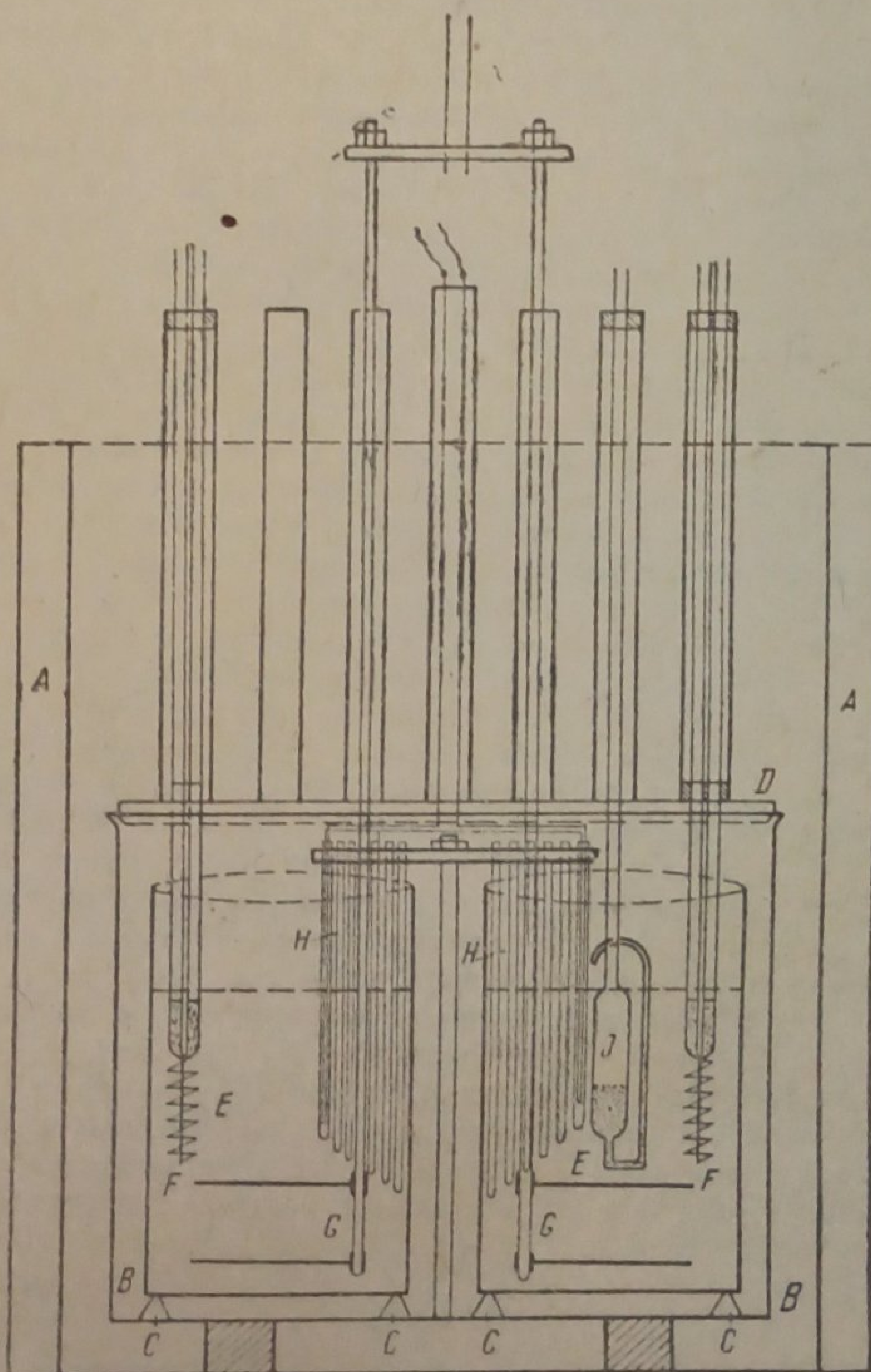


Рис. 1.  $A$  — латунный термостат с двойными стенками высотой 30 см и внутренним диаметром 23,8 см;  $B$  — калориметрическая камера, установленная в термостате на эбонитовых подставках ( $c$ );  $D$  — крышка калориметрической камеры с напаянными на ней семью выводными трубками;  $E$  — калориметрические сосуды;  $F$  — нагреватели;  $G$  — мешалки, покрытые бакелитом;  $H$  — 20-парный дифференциальный термозлемент;  $I$  — пипетка Штейнвера

Изучаемое нами вещество (раствор  $H_3PO_4$ ) претерпевало тепловое изменение в самом калориметре. Определение количества выделяющегося тепла производилось по уравнению<sup>13</sup>:

$$Q = (K + x) \Delta \vartheta, \quad (6)$$



где  $Q$  — количество тепла, выделенное при разведении;  $K$  — тепловое значение калориметра;  $\Delta \vartheta$  — изменение температуры калориметра;  $x \Delta \vartheta$  — неизвестное количество тепла.

Термостатом служил латунный сосуд с двойными стенками (воздушная прослойка) высотой 30 см. Во внутрь термостата вставлялись калориметрическая камера, заключающая в себе стеклянные калориметрические сосуды, 20-парный термоэлемент, нагреватели и мешалки, покрытые бакелитовым лаком и имеющие эбонитовые вставки в местах выхода из камеры. В крышку калориметрической камеры впаяны семь латунных трубок. Две из них диаметром 30 мм, расположенные над центром калориметрических сосудов, служили для ввода реагирующей жидкости методом Штейнвейра. Две диаметром 10 мм для движения по ним стержней мешалок. Две диаметром 10 мм — для ввода нагревателей в оба калориметра, и одна, средняя, диаметром 15 мм — для вывода продуктов из системы термоэлементов.

Вся калориметрическая камера в собранном виде вставлялась в термостат, который впоследствии заполнялся водой.

С целью уменьшения поправки на радиацию, калориметрическая жидкость (раствор  $H_3PO_4$ ) выдерживалась перед опытом в термостате 2 часа при температуре  $25^\circ$  и затем перегонялась в калориметрические сосуды, сделанные из стеклянных химических стаканов диаметром 7,5 см и высотой 11 см.

Температура термостата контролировалась термометром с точностью, большей  $0,01^\circ$ . Грубая регулировка температуры термостата производилась горячей и холодной водой, точная — терморегулятором, сделанным по схеме Магнуса.

Водное значение калориметрической системы определялось электрическим способом<sup>14</sup>. Схема установки дается на рис. 2. Нагревателем служила константановая проволока диаметром в 0,1 мм, впаянная в тонкий стеклянный капилляр и согнутая в виде спирали по Ланге.

Длина капилляра с проволокой составляла 40 см. Сопротивление нагревателя — 28 ом.

Источником электрического тока для нагревателя служила аккумуляторная батарея в 12 V. Определение напряжения и сопротивления производилось с помощью компенсатора Дизельхорста фирмы О. Вольф. Нормальным сопротивлением служило сопротивление в 10 ом, фирмы Сименс-Гальске. Время определялось хронометром, включаемым с помощью реле одновременно с включением тока в цепь нагревателя и выключаемым совместно с прекращением подачи тока в нагреватель.

Проверка чувствительности системы термоэлементов с сопротивлением, равным 27,52 ом показала, что 1 мм шкалы зеркального гальванометра соответствовал разности температур калориметров, равной  $0,00008^\circ$ .

Установка (рис. 2) состоит из четырех цепей.

Первая цепь. Ток от батареи в 12 V все время идет через нормальное сопротивление ( $R_0$ ), равное сумме сопротивлений нагревателя и сопротивления ( $RN$ ). Эта цепь (баластная) служит для длительного разряда аккумуляторов, питающих ток нагреватель во время главного периода опыта. Этот разряд производится силой тока, который проходит во время опыта через нагреватель, находящийся в калориметре.

Вторая цепь — цепь нагревателя. Тот же ток, который проходил через нормальное сопротивление ( $R_0$ ), пропускается через сопротивление ( $RN$ ) и нагреватель ( $F$ , рис. 1) на протяжении всего главного периода опыта, проходя на пути через пластинку катушки реле ( $h$ ), соединенной с хронометром.

Третья цепь — цепь хронометра.

Четвертая цепь — компенсационная цепь, в которой параллельно главному сопротивлению компенсатора Диссельгорста присоединяется цепь нормального элемента ( $NE$ ) с гальванометром ( $G$ ). Цепь компенсатора может рассматриваться изолированно от схемы электрической установки<sup>15</sup>.

Параллельно сопротивлению нагревателя включались мультипликаторы  $M_1$  и  $M_2$  и от части этого сопротивления (мультипликаторов) отбиралось нужное напряжение к компенсатору. Мультипликатор<sup>16</sup> — прибор для деления напряжения; параллельно сопротивлению, на концах которого измеряется напряжение, включается сопротивление в 100 000 ом, состоящее из нескольких частей с гнездами для включений соответствующих значений сопротивлений.

Компенсатор питался током 0,01 А, определяемым с помощью добавочного сопротивления и нормального элемента. Нулевым инструментом служил гальванометр фирмы Гартман-Браун. Принимая во внимание плечи мультипликаторов (в наших опытах они равны 40 000 и 25 490 ом), а также сопротивление подводящих проводов, исходя из уравнения:

$$Q = 0,2389 \frac{E^2}{R_1} t, \quad (7)$$

можно вывести уравнение:

$$Q = (e_1 e_2 A - e_1^2 B) t. \quad (8)$$



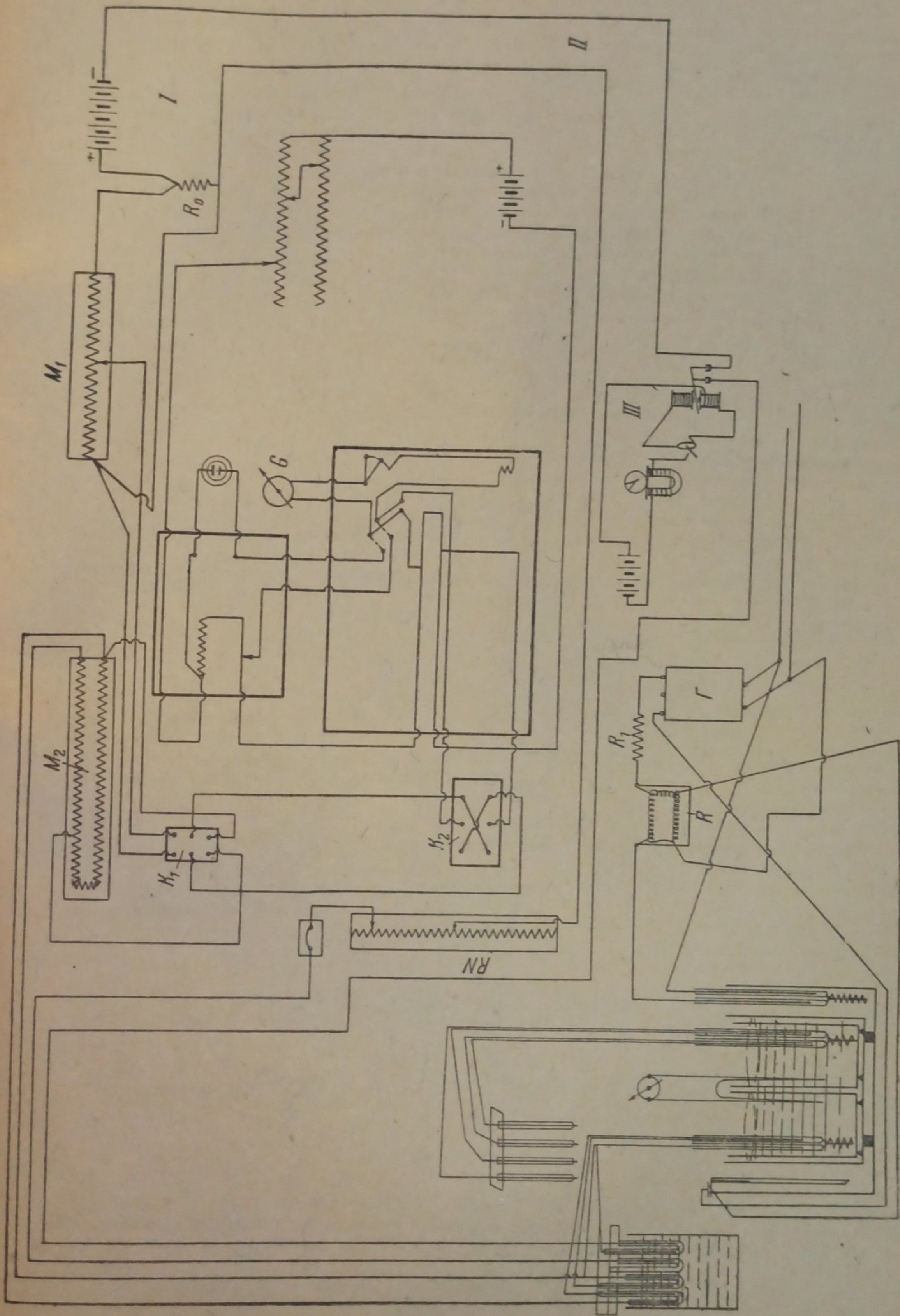


Рис. 2



Таким образом,  
для первой ветви можно написать:

$$E = iR; \quad e = iR,$$

откуда

$$\frac{e}{E} = \frac{r}{R} \quad \text{или} \quad E = \frac{eR}{r}.$$

Сопротивление двух параллельных проводников для первой ветви можно выразить так:

$$R'' = \frac{R \cdot R'}{R' + R}, \quad \text{зная, что} \quad I = \frac{E}{R''}.$$

Можно написать:  $I = \frac{E(R' + R)}{R \cdot R'}$ , заменив  $E = \frac{eR}{r}$ , получим:

$$I = \frac{eR(R' + R)}{r \cdot RR'} = \frac{e(R' + R)}{rR'}.$$

Для второй ветви можем написать по аналогии:

$$\begin{aligned} E_1 = i_1 R_1 & \left| \frac{e_1}{E_1} = \frac{r_1}{R_1}, \right. \quad \text{откуда} \quad E = \frac{e_1 R_1}{r_1} \\ e_1 = i_1 r_1 & \end{aligned}$$

Сопротивление двух параллельных проводников для второй ветви

$$R_1'' = \frac{R_1 \cdot R_1'}{R_1 + R_1'},$$

так как  $I = \frac{E_1}{R_1''}$ ; подставив значение  $R_1''$  и  $E_1$ , получим:  $I = \frac{e_1(R_1 + R_1')}{r_1 R_1'}$ . Приравнявая значения  $I$  для первой и второй ветвей, получаем:

$$\frac{e(R' + R)}{rR'} = \frac{e_1(R_1 + R_1')}{r_1 R_1'},$$

откуда

$$R_1' = \frac{rR' e_1 R_1}{e r_1 R' + e r_1 R - r e_1 R'}.$$

Привлекая уравнение  $Q = \frac{0,2389E^2}{R_1} t$ , получаем:

$$Q = \frac{0,2309 e_1 R_1 (e r_1 R' + e r_1 R - r e_1 R')}{r_1^2 r R'}$$

или

$$Q = \left[ e_1 e \left( \frac{0,2389 R_1}{r_1 r} + \frac{0,2389 R R_1}{r_1 r R'} \right) - \frac{e_1^2 \cdot 0,2389 R_1}{r_1^2} \right] t.$$

Обозначив через  $A = \frac{0,2389 R}{r_1 r} + \frac{0,2389 R R_1}{r_1 r R'}$  и через  $B = \frac{0,2389 R_1}{r_1^2}$ , получим:

$$Q = (e e_1 A - e_1^2 B) t,$$

где  $e$  — показание компенсатора при измерении напряжения на концах нагревателя;  $e_1$  — показание компенсатора при измерении напряжения на концах эталонного сопротивления;  $t$  — время в секундах;  $A$  и  $B$  — коэффициенты, зависящие от плеч мультиметра.

В наших опытах  $A = 120,7018$ ,  $B = 0,05416$  для одной серии опытов и  $A = 165,767$ ,  $B = 0,1061$  для второй серии опытов.

Разность температур в калориметрах контролировалась термозащитным соединением с гальванометром фирмы Гартман-Браун.

Для введения воды в калориметры во всех случаях мы пользовались методом Штейнвера<sup>17</sup>. Определение делалось обычным термохимическим способом, т. е. перед опытом делалось 11 отсчетов в начальном периоде, затем перегонялась вода с пипетки



Штейнвера и производились отсчеты главного периода; после наступления равномерного хода теплового изменения производились отсчеты конечного периода.

Поправки на радиацию рассчитывались по формуле Реньо-Пфаундера<sup>18</sup>.

$$\sum v = nv_0 + \frac{v_n - v_0}{\theta_n - \theta_0} \left( \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \vartheta_i - n\theta_0 \right), \quad (9)$$

где  $v_0$  — среднее арифметическое значение хода температуры или величины, пропорциональной ей, в начальный период;  $v_n$  — среднее значение хода температуры или величины, пропорциональной ей, за главный период;  $\theta_0$  — средняя температура или величина, пропорциональная ей, начального периода;  $\theta_n$  — средняя температура или величина, пропорциональная ей, главного периода;  $\vartheta_0$  — температура или величина, пропорциональная последней, в последний отсчет начального периода;  $\vartheta_n$  — то же самое, что и  $v_0$  в последний отсчет главного периода;  $\sum \vartheta$  — сумма температур или величин, пропорциональных последней за все отсчеты главного периода;  $n$  — количество отсчетов в главном периоде.

Проверка прибора производилась по серной кислоте, так как для  $H_2SO_4$  имеется много литературных данных, с которыми можно было бы сравнить показания нашего прибора. Серия опытов, приведенная с данной целью, дала вполне удовлетворительные результаты, как это видно из нижеприведенной таблицы.

Таблица 1

Исследователь	Концентрация в %	Температура в °С	Тепловой эффект на 1 :	Тепловой эффект на моль
Данные Румелина . .	35,02	{ 16,25 16,00	11,72; 11,93; 11,63	223,0; 219,0; 217,4
Наши данные . . . .	33,34	25	12,91; 13,31; 13,11	236,29; 239,95; 238,00

Из исходной 85%-ной ортофосфорной кислоты нами были приготовлены растворы  $H_3PO_4$ , содержащие 60, 50, 40, 30, 20% ортофосфорной кислоты. Аналитическим путем по Вою и определением удельного веса с интерполяцией по Ландольту было установлено истинное, весьма близкое в обоих случаях значение концентраций растворов фосфорной кислоты. Работа рассчитывалась по формуле:

$$A = RT \ln \frac{P_0}{P_1}, \quad (10)$$

где  $P_0$  — упругость пара чистой воды при 25°;  $P_1$  — упругость пара раствора соответствующей концентрации при той же температуре;  $R = 1,985$  кал/град;  $T$  — абсолютная температура, в наших опытах  $T = 298^\circ$ .

Упругость пара раствора рассчитывалась по формуле<sup>19</sup>:

$$P_1 = P_0 + ax + bx^2 + cx^3 + dx^4, \quad (11)$$

где  $x$  означает концентрацию раствора в процентах;  $a, b, c, d$  — константы для 25° (они равны  $a = -0,1887$ ;  $b = +0,010074$ ;  $c = -0,00025186$ ;  $d = 0,0000014390$ );  $P_0 = 23,75$ .

Таблица 2<sup>1)</sup>

%	$N$	$P$	$\frac{Q}{18}$	$\frac{A}{18}$	Разность $\frac{Q}{18} - \frac{A}{18}$
60	3,561	12,671	20,385	20,423	0,038
50	5,273	16,730	10,474	11,503	1,029
40	7,760	20,486	4,375	5,462	1,087
30	12,530	21,464	2,217	3,297	1,080
20	21,490	22,212	1,078	2,201	1,123

1) Данные, приведенные в табл. 2, получены автором в термической лаборатории им. Лугинина МГУ.



В табл. 2 дается сравнение теплового эффекта и работы, рассчитанных на 1 г/моль воды для всех концентраций фосфорной кислоты, исследованных в данной работе.

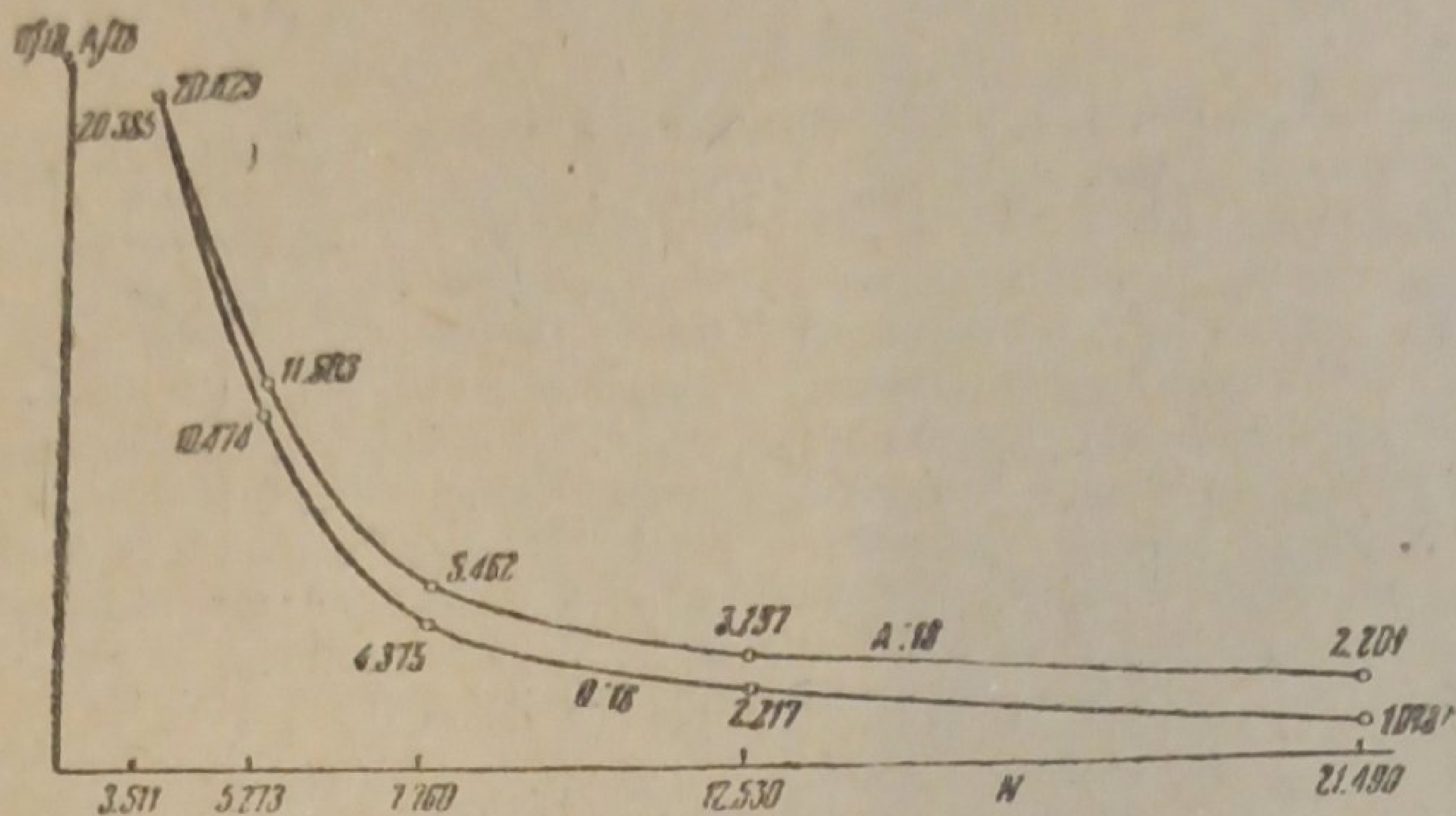


Рис. 3. Теплота разведения и максимальная работа растворов  $H_3PO_4$  по данным автора при  $25^\circ$

На кривой (рис. 3) изображена зависимость теплоты разведения и максимальной работы растворов  $H_3PO_4$  от  $N$  по данным автора, где  $N$  — число молей воды на 1 моль кислоты;  $P$  — упругость пара воды над раствором фосфорной кислоты.

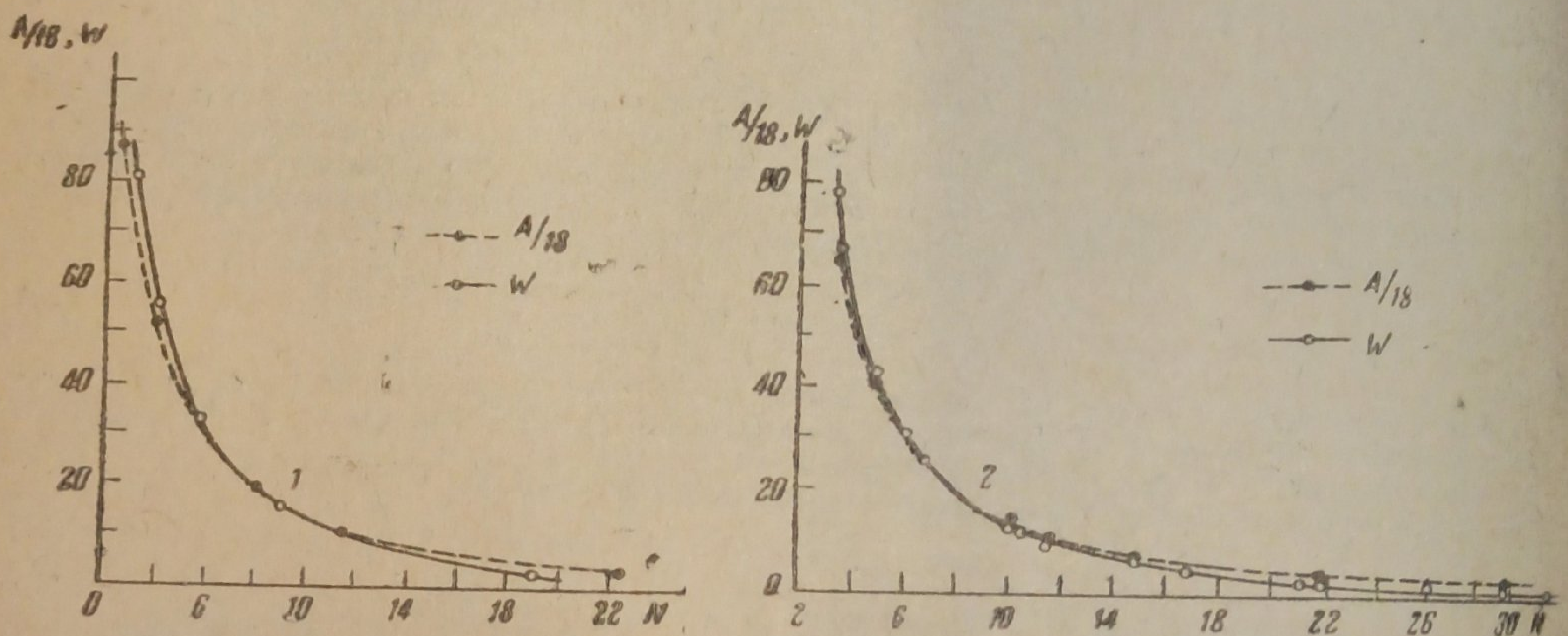


Рис. 4. 1 — теплота разведения и свободная энергия растворов  $H_2SO_4$  по данным Бронштеда; 2 — теплота разведения и свободная энергия растворов  $H_2SO_4$  по данным Рюмелина и Дизтеричи

Как видно из рис. 3, кривые  $\frac{A}{18} = f(N)$  и  $\frac{Q}{18} = f'(N)$ , построенные на основании полученных данных, ложатся весьма близко друг от друга на протяжении всего исследованного нами интервала концентрации ортофосфорной кислоты. Однако ни строгого параллелизма, ни слияния кривых не наблюдается. Для более слабых растворов, начиная от  $N=21,44$  и до  $N=7,76$ , кривая  $\frac{A}{18} = f(N)$  находится выше кривой  $\frac{Q}{18} = f'(N)$  и постепенно приближается к кривой  $\frac{Q}{18} = f'(N)$ , переходя в область, где



$N=7,76$  уменьшается до  $N=3,56$ , кривая  $\frac{A}{18} = f(N)$  быстрее приближается к кривой  $\frac{Q}{18} = f'(N)$  и, наконец, в точке, где  $N=3,56$ , обе кривые практически сливаются.

Процент ошибок наших измерений для различных концентраций:

Для 60% фосфорной кислоты	0,36
" 50% "	0,19
" 40% "	1,45
" 30% "	1,10
" 20% "	2,21
Средний	1,06

Для сравнения привожу кривые для  $H_2SO_4$ , заимствованные из работы Вревского и Никольского (рис. 4 и 5).

Как видно из этих данных, такой процент ошибок не может оказать влияния на характер кривой  $\frac{dQ}{dN} = f(N)$ , что особенно было наглядно при графической проверке значений данных ошибок.

Рассмотрение кривой на рис. 3 и сопоставление ее с кривыми по данным Бронштеда, Вревского, Рюменина и Диэттеричи для серной кислоты приводит к выводу, что существует аналогичная зависимость теплоты и работы от концентрации для серной и фосфорной кислот.

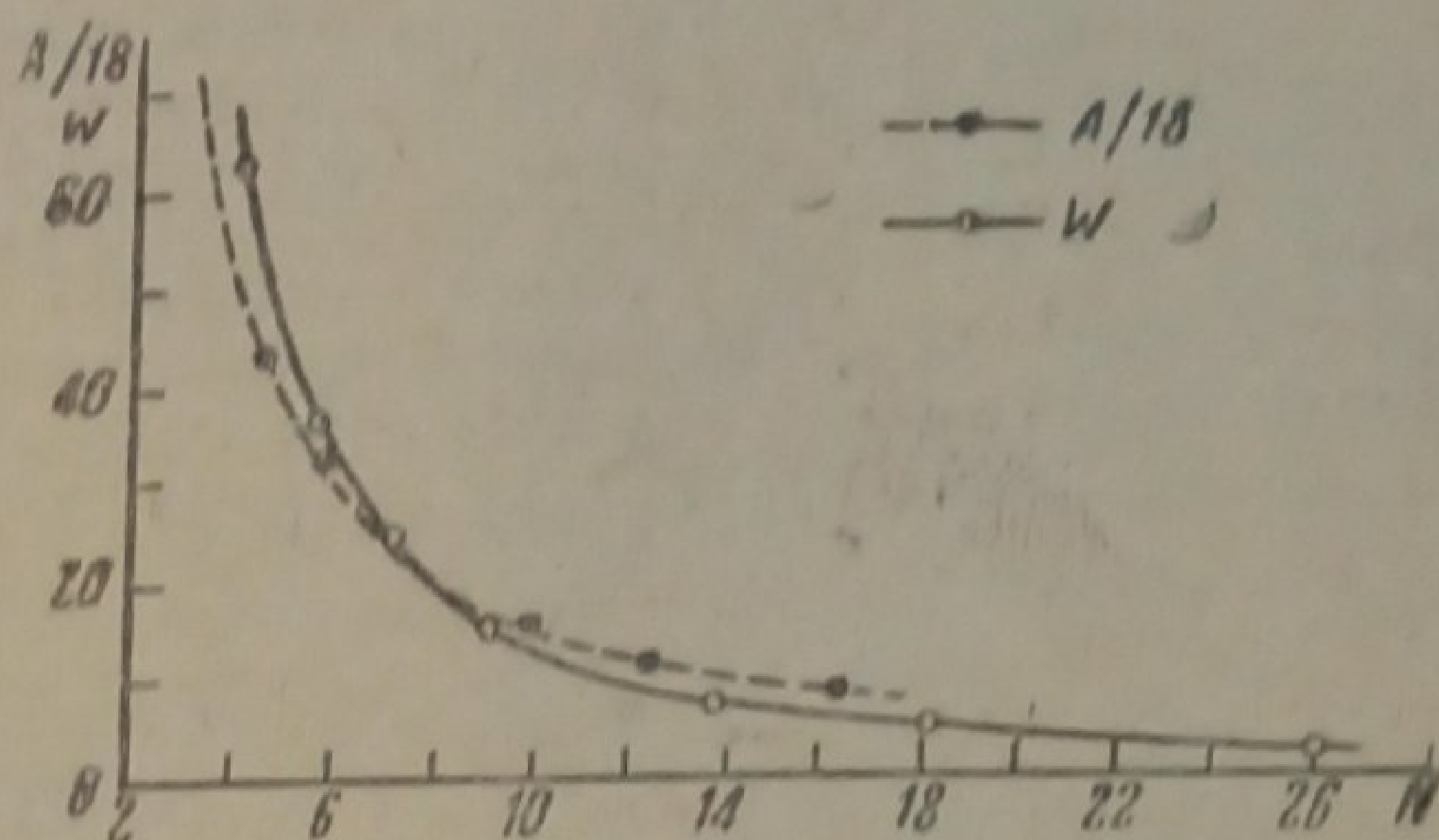


Рис. 5. Теплота разведения и свободная энергия растворов  $H_2SO_4$  при  $79,3^\circ$  по данным М. Вревского

### Выводы

1. Ортофосфорная кислота ведет себя как идеально концентрированный раствор только в известном пределе разбавления при  $N$ , близком к  $3,561$  моль/л.

2. Показано, что свойства водных растворов ортофосфорной кислоты, как идеально концентрированного раствора, при  $25^\circ$  практически подчиняются уравнениям:

$$a) \left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_2} - \left(\frac{\partial Q}{\partial N}\right)_{N=N_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{и} \quad b) \frac{dU}{dN} = \frac{dA}{dN}$$

3. Отклонения, показанные на рис. 3 (для  $H_3PO_4$ ), аналогичны отклонениям, показанным Вревским для  $H_2SO_4$  по его данным и данным других исследователей.

4. Кривая (рис. 3) для растворов ортофосфорной кислоты полностью повторяет кривые для растворов серной кислоты, с той лишь разницей, что точка пересечения кривых  $\frac{Q}{18} = f'(N)$  и  $\frac{A}{18} = f(N)$  находится в области большей концентрации, чем эта же точка для серной кислоты.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность проф. Хомякову за руководство при выполнении данной работы.

Москва  
Коллоидно-электрохимический институт

Поступило в редакцию  
3 марта 1939 г.



## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. Nernst, Wied. Ann., 53, 57, 1894.
2. W. Nernst, Theoret. Chem., 169, 1926.
3. Dieterici, Wied. Ann. 50, 47, 1833.
4. Bronsted, Z. physik. Chem., 68, 693, 1910.
5. Вревский и Никольский, ЖРФХО, 59, 82—87, 1927.
6. Вревский и Никольский, там же.
7. Вревский и Никольский, там же.
8. Rumelin, Z. physik. Chem., 58, 449, 1907.
9. I. R. Katz, Z. Elektrochem., 17, 800, 1911.
10. Nernst u. Orthman, Z. physik. Chem., 135, 199, 1928.
11. Rumelin, l. c.
12. Roth u. Grau, Z. anorg. Chem., 188, 186, 1930.
13. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, 230, 289, 1934.
14. М. М. Попов, К. Г. Хомяков и др., Методика определения теплоемкости водных растворов и теплот растворения солей; М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, 269, § 156, 157, 1934.
15. М. М. Попов, там же, 99, рис. 108, 104, рис. 112, 113.
16. М. М. Попов, там же, 105 (примечание).
17. Steinweg, Z. physik. Chem., 58, 450, 1907.
18. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, 254, 1934.
19. И. А. Каблуков и К. И. Загвоздкин, Упругость пара растворов  $H_2PO_4$ , Труды НИУ, 110, 1933.