

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МАГНИЯ ИЗ РАСПЛАВЛЕННОГО КАРНАЛЛИТА<sup>1)</sup>

Б. Марков, И. Щербаков и В. Калитова

Изучение катодной поляризации и ее природы при осаждении металлов из расплавленных сред позволяет судить о целесообразной катодной плотности тока при электролизе, об участии посторонних ионов в разряде (совместный разряд), о пределе электроэкстракции какой-либо соли из смесей солей и пр. Относящаяся к вопросу катодной поляризации при электролизе расплавов литература исчерпывается несколькими работами.

В 1925 г. Атен и др.<sup>1)</sup> установили, что катодное выделение серебра и меди из различных расплавленных сред не сопровождается заметной поляризацией, при достижении плотности тока до  $0,05 \text{ A/cm}^2$ ; в согласии с ними также незначительную поляризацию при выделении серебра из расплавленного азотнокислого серебра наблюдали Ердей-Груз и Фольмер<sup>2</sup> и несколько позднее из различных расплавленных солей Ердей-Груз и Кардос<sup>3</sup>, при этом у последних в большинстве исследованных случаев имела место линейная зависимость между потенциалом и плотностью тока. Данные о поляризации, относящиеся к катодному осаждению свинца и кадмия из расплавленных хлористых солей, значительно противоречивы.

Так, Карпачев и Полторацкая<sup>4</sup> при осаждении свинца и кадмия на угольном электроде обнаружили значительную поляризацию, которую они пытались связать с диффузией возникающих атомов металла в объем электролита; напротив Плетенев и Розов<sup>5</sup>, применяя инерционный осциллограф, не смогли обнаружить даже сколько-либо заметной поляризации при выявлении этих металлов. Правда, несколько позднее, Карпачев с сотрудниками<sup>6</sup> новыми измерениями подтвердили данные Плетенева и Розова. Чтобы выяснить, в какой степени изменение напряжения поляризации с плотностью тока, при получении алюминия в криолито-глиноземной ванне, обязано процессам, которые протекают на катоде, Дроссбах<sup>7</sup>, применяя коммутаторный метод, измерял э. д. с. между поляризованным и вспомогательным алюминиевыми электродами; последняя для различных плотностей тока оказалась равной нулю.

Измерения поляризации, сопровождающей выделение магния из интересующей нас системы, впервые были предприняты в УНИХИМ<sup>8</sup> методом, аналогичным примененному в работе Атена<sup>1</sup>. Были получены потенциальные кривые с типичными узловыми точками. Поляризация на угольном катоде за узловой точкой возрастала тем значительнее, чем ниже было содержание  $\text{MgCl}_2$  в сплаве с  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ . Однако, из-за значительной недоработки методики измерений, авторам не удалось получить достаточно точных для практических целей данных<sup>2)</sup>.

В настоящей работе мы имели в виду осветить два вопроса: 1) сопровождается ли осаждение магния из расплавленного карналлита заметной поляризацией, и 2) как меняется последняя при постепенном обеднении электролита хлористым магнием.

## Экспериментальная часть

Измерение катодной поляризации при осаждении магния из расплавленного карналлита мы производили путем, аналогичным тому, который применяется в большинстве случаев для этой цели в водных растворах, а именно: измерением потенциала катода под током по отношению к электроду сравнения, помещенному в отдельный сосуд, оканчивающийся капиллярным отростком (гебером). При выборе этого способа мы принимали во внимание то обстоятельство, что при применении других методов (например, при измерении коммутатором<sup>7</sup> или инерционным осциллографом<sup>5)</sup> едва ли удастся уло-

1) Работа выполнена под общим руководством И. Г. Щербакова.

2) Работа была прервана по независящим от авторов причинам.

вить ту часть катодной поляризации, которая почти одновременно спадает с поляризующим полем (поляризация типа „химической“).

Падение напряжения в электролите исключалось искусственным приемом, сводящимся к снятию кривых потенциал—плотность тока при различном расположении кончика гебера по отношению к катоду и нахождению кривой при нулевом расстоянии (экстраполяцией).

В качестве вспомогательного электрода был употреблен сплав магния со свинцом, служащим для увеличения удельного веса сплава. Сплав (по составу приблизительно 90 в % Mg и 10 в % Pb) готовился заранее; в процессе загрузки его в сосуд вспомогательного электрода, правда, соотношения между компонентами сплава несколько изменялись, но это не имело значения для наших опытов.

Такой электрод, в особенности в богатых по содержанию хлористого магния электролитах, показывает достаточно хорошее постоянство по времени, как видно из табл. 1

Таблица 1

Изменение потенциала вспомогательного свинцово-магниевого электрода во времени по отношению к магниевому электроду

(Электролит KCl · MgCl<sub>2</sub>, 700° C)

| Время в мин.    | 0   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\eta$ в mV . . | 2,5 | 2,5 | 2,3 | 2,4 | 2,4 | 2,6 | 2,6 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,7 | 2,7 | 2,7 |
| Время в мин.    | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  | 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  | 29  | 30  | 31  |
| $\eta$ в mV . . | 2,7 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,5 | 2,5 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |

Измерение электродвижущих сил производилось потенциометром типа „РАПС“ с зеркально-световым гальванометром, чувствительностью приблизительно  $5 \cdot 10^{-9}$  А мм/м, в качестве нуля-инструмента. Сила тока отсчитывалась по амперметру с зеркальной шкалой в 3А при 100 делениях.

Измерения э. д. с. производились с точностью  $\pm 0,5$  mV. Прямой и обратный ход кривых потенциал—плотность тока для богатых по содержанию хлористого магния электролитов совпадал в пределах точности измерения; то же относится к равновесному потенциалу до и после измерений. Несколько хуже воспроизводимость потенциала катода в бедных электролитах, что становится понятным, если учесть некоторое изменение состава поверхностного слоя магния на катоде вследствие выделения щелочных металлов.

Измеряемые э. д. с., помимо интересующего нас катодного потенциала (mV), включали в себя падение напряжения в теле катода и в электролите (между катодом и гебером). Сопротивление железного катода в условиях эксперимента составляло 0,0035 ома что соответствует 0,007 V при максимальной силе тока в наших опытах в 2 А (плотности тока  $D \sim 0,5$  А/см<sup>2</sup>).

Эта поправка определялась экспериментально и близко совпадала с полученной расчетом (экспериментальная 0,007 V, рассчитанная 0,0074 V). Исключение омического падения напряжения в электролите производилось двумя способами: 1) снятие кривых потенциал—плотность тока при различном состоянии катод—гебер и экстраполяция на нулевое расстояние, и 2) введение поправки ( $V_x$ ) к экспериментальным данным, полученным при определенном расстоянии гебер—катод, рассчитываемой по формуле:

$$V_x = R \cdot I \cdot \frac{\kappa}{\kappa_x},$$

где  $I$  — сила тока,  $R$  — сопротивление электролита (с электропроводностью  $\kappa$ ) между катодом и гебером,  $\kappa_x$  — электропроводность данного электролита (величины электропроводности взяты из работы, выполненной в нашей лаборатории<sup>9</sup>).

В нашем случае, для расстояния гебер—катод 2 мм (при котором производились все опыты с бедными электролитами) и силе тока в 1 А формула имела вид:

$$V_x = 0,014 \cdot \frac{1,2}{\kappa_x} V.$$

(Величина 0,014 определена по нескольким опытам с электролитом, имеющим электропроводность  $-1,2$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>). Опыты велись с двойной и тройной расплавленными

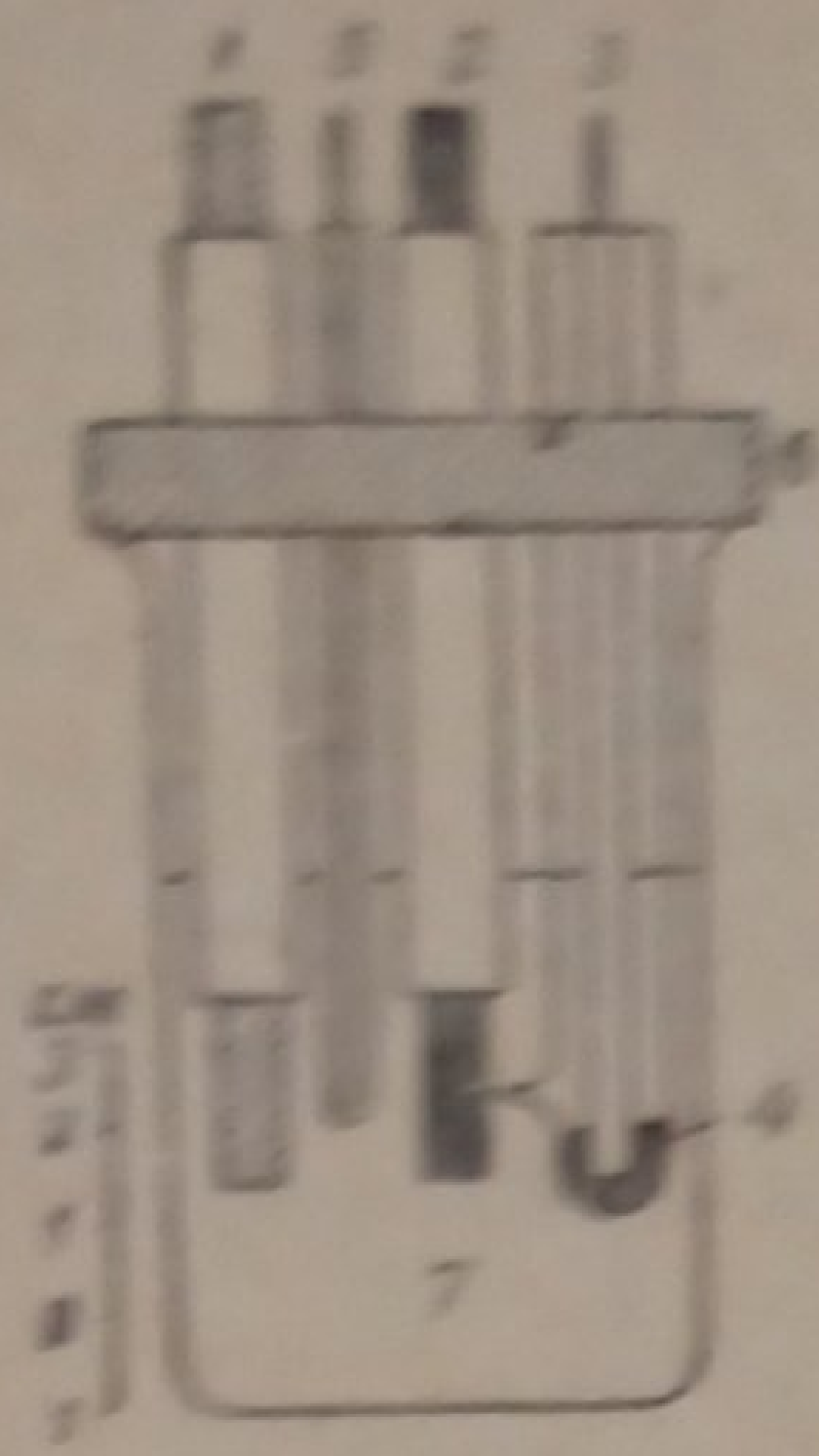


Рис. 1

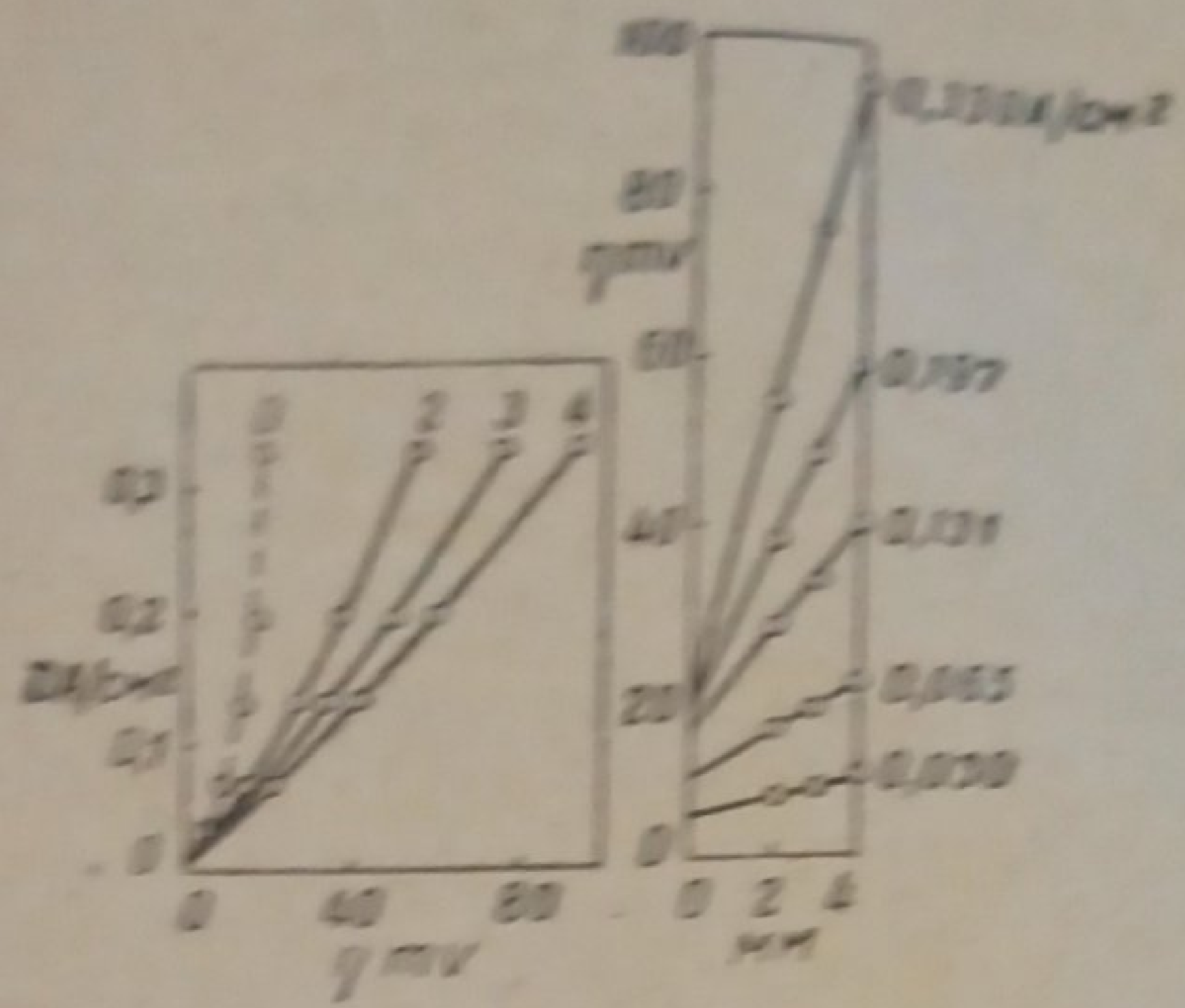


Рис. 2. Зависимость потенциала Mg-катада от плотности тока при различных расположениях гебера (электролит KCl + 76 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

электролиты: KCl + nMgCl<sub>2</sub> (при изменении n от 40 до 80 мол. % MgCl<sub>2</sub>) и KCl · NaCl + nMgCl<sub>2</sub> (при изменении n от 10 до 0,7 мол. % MgCl<sub>2</sub>).

Смеси готовили из химически чистых солей; первая составлялась из плавленого карналита и хлористого магния, вторая из сплава KCl · NaCl и плавленого хлористого магния. Карналит и хлористый магний обезвоживались нагреванием с хлористым азмонием и затем пропусканием хлористого водорода.

Ячейка, в которой велся электролиз, представлена на рис. 1, на которой: 1 — графитовый анод, предварительно прокаленный в атмосфере хлора при 650—700°С; 2 — железный катод в защитной фарфоровой трубке; 3 — вспомогательный электрод, кварцевая трубка с отрезком; 4 — сплав магния со свинцом; 5 — Pt — PtRh-термопара в кварцевой чашке; 6 — серпентиновая крышка; 7 — расплавленный электролит, находящийся в фарфоровом стакане емкостью приблизительно 350 см<sup>3</sup>.

Для опытов с изменением расстояния гебер — катод на последний надевалось специальное приспособление (не показанное на рис. 1), позволяющее изменять расстояние между ними от 0 до 5 мм. Электролизер помещался в цилиндрическую печь с нитровой обмоткой.

Во всех опытах с помощью тиратронного терморегулятора, конструкция которого описана в литературе<sup>10</sup>, температура поддерживалась постоянной и равной 700°С (±2°С); определялась она Pt — PtRh-термопарой, изолированной от расплава кварцевыми чашками.

Порядок опытов был следующий: по расплавлению навески, через электролит пропускать некоторое время (приблизительно час) сухой хлористый водород, затем вставлялась ячейка и включался постоянный ток. Замерам предшествовал 1—2-час. электролиз при большой плотности тока; это было необходимо для достижения достаточно ровного покрытия катода магнием и разложения оставшейся воды в расплаве, которая

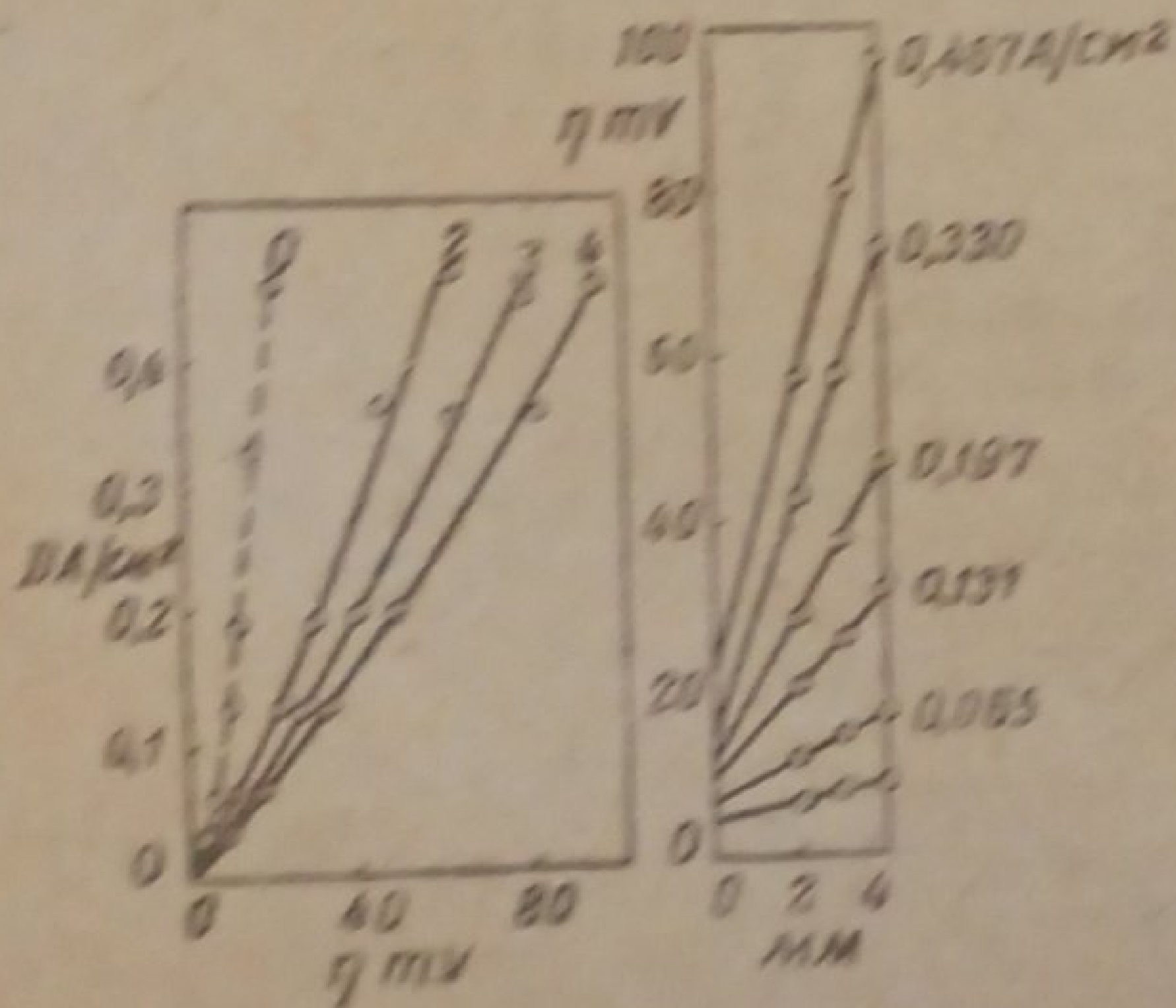


Рис. 3. Зависимость потенциала Mg-катада от плотности тока при различных расположениях гебера (электролит KCl + 58,4 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

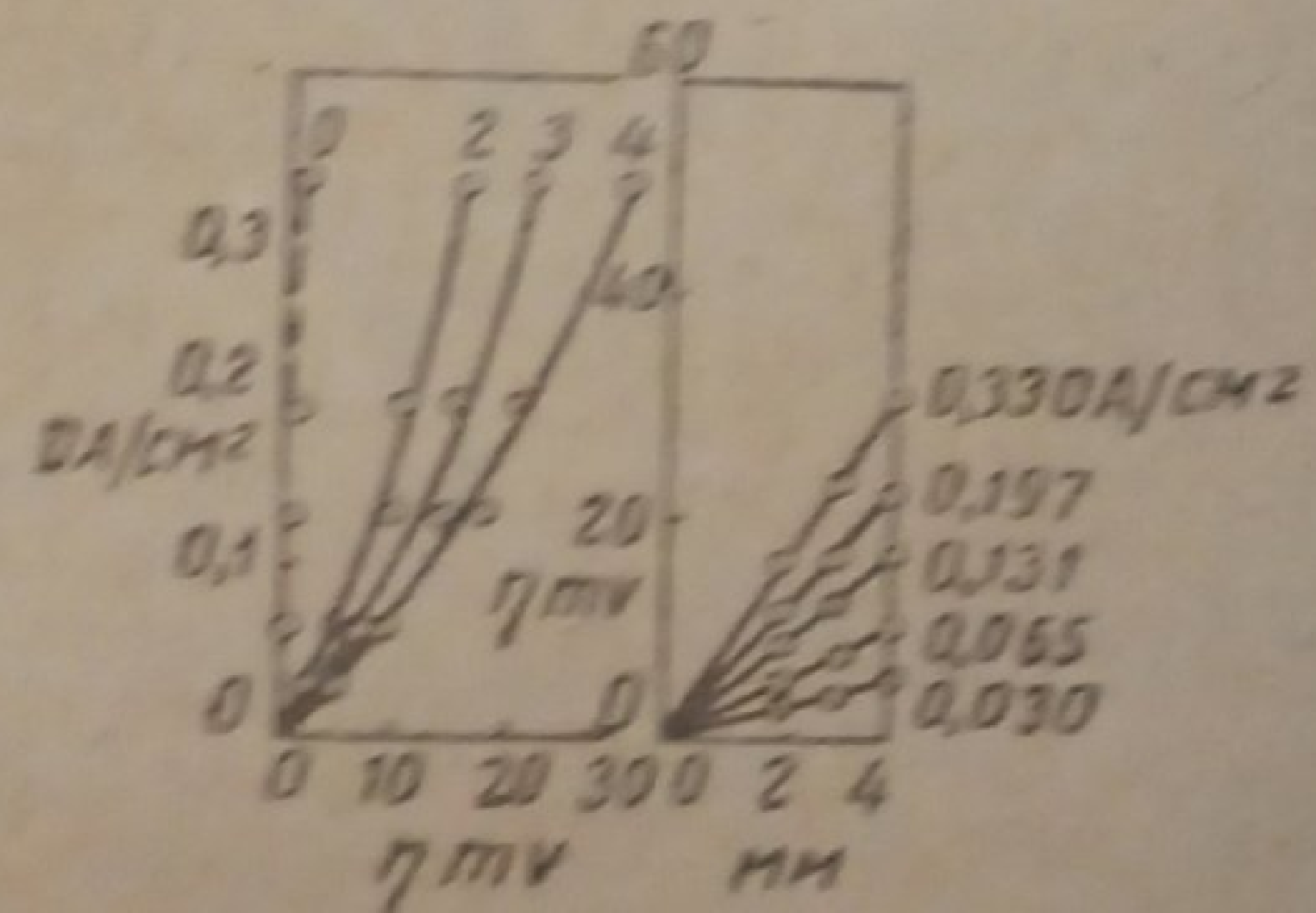


Рис. 4. Зависимость потенциала Mg-катада от плотности тока при различных расположениях гебера (электролит KCl + 42,5 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

значительно может быть удалена лишь электролитически, как это наглядно показыва-  
ется на рис. 11. Перед снятием кривых потенциал — плотность тока поверхность катода  
перед гребнем очищалась вольфрамовой проволокой от лишнего металла, чтобы восста-  
новить ранее установленное расстояние между ними.

После измерений электролит охлаждался и отбиралась проба для анализа на содер-  
жание хлористого магния; последний определялся весовым путем в виде пирофосфори-  
рованного магния

Экспериментальные данные и обсуждение их

Результаты измерения катодной поляризации при осаждении магния  
из двойной системы хлористых калия и магния, в области от 40 до  
80 мол. %  $MgCl_2$  представлены на рис. 2, 3, 4 (соответственно табл. 2,  
3, 4, а также 5, 6).

Таблица 2

(Опыт № 1)

Зависимость потенциала Mg-катада ( $\eta$  в mV) от плотности тока при различном  
расположении гребера

(Электролит KCl + 76 мол. %  $MgCl_2$ )

| Расстояние<br>в мм | $D$ (A/см <sup>2</sup> ) |       |       |       |       |
|--------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 0,030                    | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,330 |
| 2                  | 7,5                      | 15,4  | 27,7  | 36,4  | 54,8  |
| 3                  | 7,8                      | 16,1  | 32,6  | 49,7  | 75,9  |
| 4                  | 9,6                      | 20,8  | 39,9  | 58,1  | 93,5  |

Таблица 3

(Опыт № 4)

Зависимость потенциала Mg-катада ( $\eta$  в mV) от плотности тока при различном  
расположении гребера

(Электролит KCl + 58,4 мол. %  $MgCl_2$ )

| Расстояние греберкатад в мм |                          | $D$ (A/см <sup>2</sup> ) | 0,020 | 0,030       | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,370 | 0,470 |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                             |                          |                          | 2     | $\eta$ (mV) | 4,6   | 6,5   | 12,1  | 21,2  | 28,3  |
| 3                           | $D$ (A/см <sup>2</sup> ) | 0,020                    | 0,030 | 0,065       | 0,131 | 0,200 | 0,357 | 0,450 |       |
|                             | $\eta$ (mV)              | 3,6                      | 7,6   | 15,1        | 27,2  | 37,3  | 60    | 78    |       |
| 4                           | $D$ (A/см <sup>2</sup> ) | 0,020                    | 0,030 | 0,065       | 0,131 | 0,205 | 0,360 | 0,460 |       |
|                             | $\eta$ (mV)              | 5,6                      | 9,6   | 17,1        | 32,2  | 47,3  | 80,1  | 93,7  |       |

На рисунках слева даны кривые потенциал — плотность тока ( $\eta$  mV  
и  $D$  A/см<sup>2</sup>) в зависимости от расстояния гребер — катод (цифры при кри-  
вых), при этом нанесенные пунктиром получены экстраполяцией на  
нулевое расстояние; справа — построенные по ним кривые катодной  
потенциал — расстояние гребер — катод в мм, при различных плотностях  
тока (цифры при кривых).

Таблица 4

(Опыт № 6)

Зависимость потенциала Mg-катода ( $\eta$  в mV) от плотности тока при различном расположении гребера(Электролит KCl + 42,5 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| Расстояние<br>в мм | $D$ (А/см <sup>2</sup> ) |       |       |       |       |       |
|--------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 0,020                    | 0,030 | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,330 |
| 2                  | 1,3                      | 2,6   | 5,6   | 10,2  | 10,3  | 15,9  |
| 3                  | 2,3                      | 4,6   | 7,1   | 14,2  | 15,3  | 22,4  |
| 4                  | 2,7                      | 5,6   | 9,6   | 18,2  | 21,3  | 30,4  |

Таблица 5

(Опыт № 5)

Зависимость потенциала Mg-катод ( $\eta$  в mV) от плотности тока(Электролит KCl + 55 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (А/см <sup>2</sup> )  | 0,020 | 0,030 | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,330 | 0,465 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катоде). | 2,7   | 4,6   | 9,2   | 17,5  | 25,8  | 37,3  | 48,5  |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 1,0   | 1,6   | 3,4   | 7,0   | 10,5  | 16,6  | 24,5  |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 1,7   | 3,1   | 5,8   | 10,5  | 15,3  | 20,7  | 24    |

Таблица 6

Зависимость потенциала Mg-катода ( $\eta$  в mV) от плотности тока(Электролит KCl + 42,5 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (А/см <sup>2</sup> )  | 0,020 | 0,030 | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,47 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катоде). | 1,8   | 6,6   | 11,1  | 20,2  | 23,2  | 39,7 |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 1,0   | 1,6   | 3,5   | 7,00  | 10,5  | 25,0 |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 0,8   | 5,0   | 7,6   | 13,2  | 12,7  | 14,7 |

В табл. 5 и 6 помещены данные поляризационных измерений, полученные при расстоянии гребер — катод 2 мм (с внесением поправки на омическое падение напряжения).

Несколько опытов, проведенных и откорректированных таким образом, показали полное отсутствие поляризации. Изложенные результаты позволяют заключить, что катодное выделение магния из расплавленного карналлита происходит почти при равновесном потенциале; некоторая поляризация (до 20 mV, при возрастании плотности тока до 0,5 А/см<sup>2</sup>),

наблюдающаяся в отдельных опытах, может быть обусловлена отчасти неточным исключением омического падения напряжения в электролите, отчасти замером падения напряжения в прикатодном слое (пленка окиси магния, обволакивающая металл). Отсутствие перенапряжения для магния может быть связано со склонностью его заметно растворяться в расплавленном карналлите<sup>12</sup>.

Попытка объяснения отсутствия перенапряжения на основе представлений, развитых Герни (с учетом энергии взаимодействия образующихся атомов металла со средой), при выделении тяжелых металлов из расплавов в последнее время была сделана Карпачевым<sup>6</sup>. При опытах, ранее проводимых, наблюдали, что по мере обеднения электролита хлористым магнием, приблизительно с 5 мол. % начинает заметно происходить разряд щелочных металлов — фарфоровый электролизер и чехол термопары заметно тускнели из-за восстановления SiO<sub>2</sub> щелочными металлами. Возникающие на поверхности магния атомы щелочных металлов, очевидно, непрерывно переходят в объем электролита, в соответствии с ограниченной растворимостью их в магнии<sup>13</sup> и значительной в расплаве.

Поскольку количество атомов щелочных металлов на поверхности магния (или данная поверхность, ими занятая), с одной стороны, определяется скоростью диффузии последних в электролит и количеством их, возникающих в единицу времени, а с другой стороны, определяет господствующий на электроде потенциал, то можно попытаться связать эти величины и полученные зависимости проверить на опытном материале.

Потенциал катода может быть представлен следующим образом:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_K}{a_K}, \quad (1)$$

где

$P_K$  — электролитическая упругость растворения калия при данной концентрации атомов калия на поверхности катода;

Рис. 6. Зависимость потенциала Mg-катада от плотности тока. Электролит: VI — KCl · NaCl + 1,90 мол. % MgCl<sub>2</sub>; VII — KCl · NaCl + 1,56 мол. % MgCl<sub>2</sub>; VIII — KCl · NaCl + 0,86 мол. % MgCl<sub>2</sub>; IX — KCl · NaCl + 0,70 мол. % MgCl<sub>2</sub>

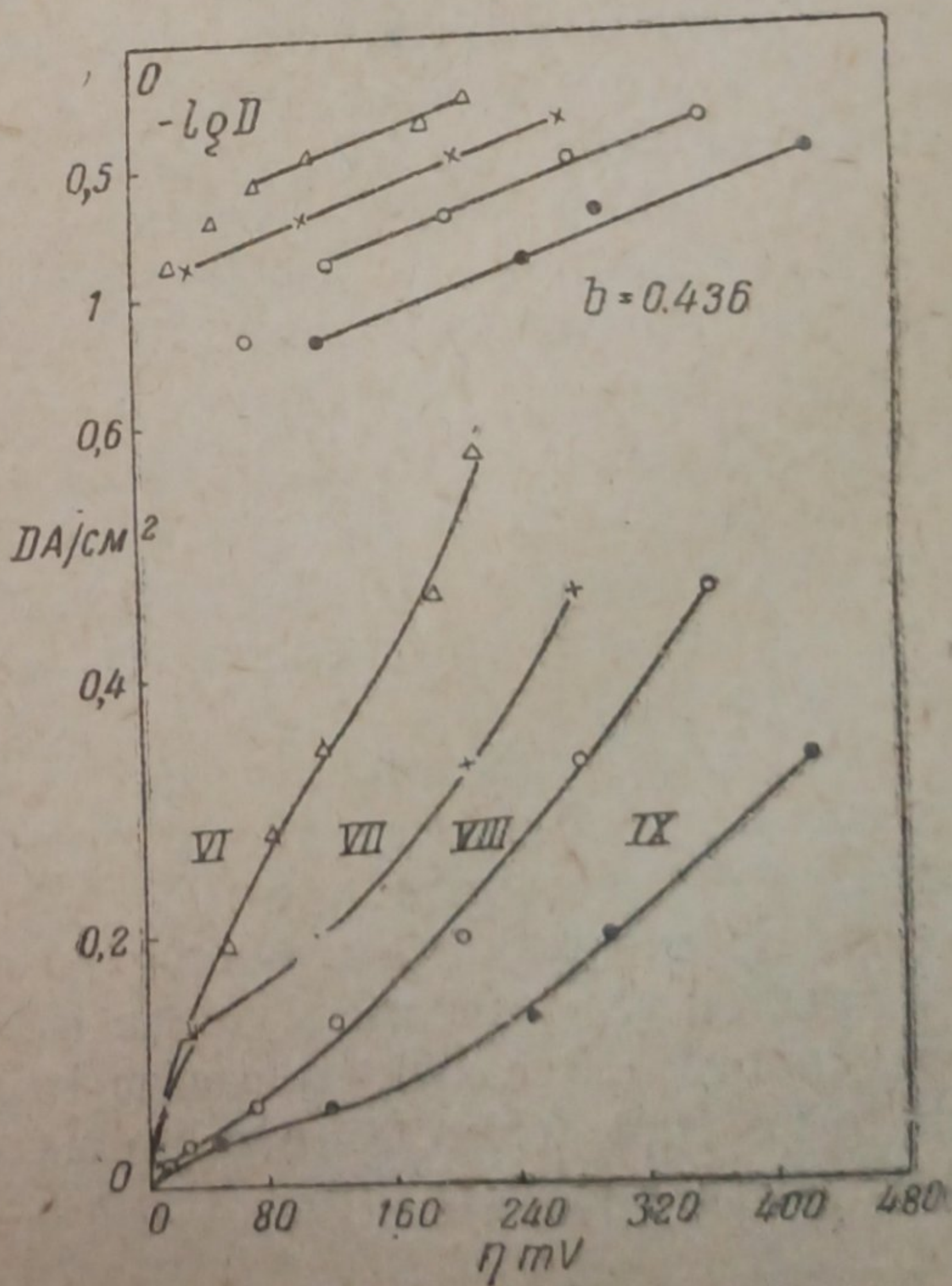


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость потенциала Mg-катада от плотности тока. Электролит: I — KCl · NaCl + 9,77 мол. % MgCl<sub>2</sub>; II — KCl · NaCl + 8,88 мол. % MgCl<sub>2</sub>; III — KCl · NaCl + 8,30 мол. % MgCl<sub>2</sub>; IV — KCl · NaCl + 4,90 мол. % MgCl<sub>2</sub>; V — KCl · NaCl + 3,58 мол. % MgCl<sub>2</sub>

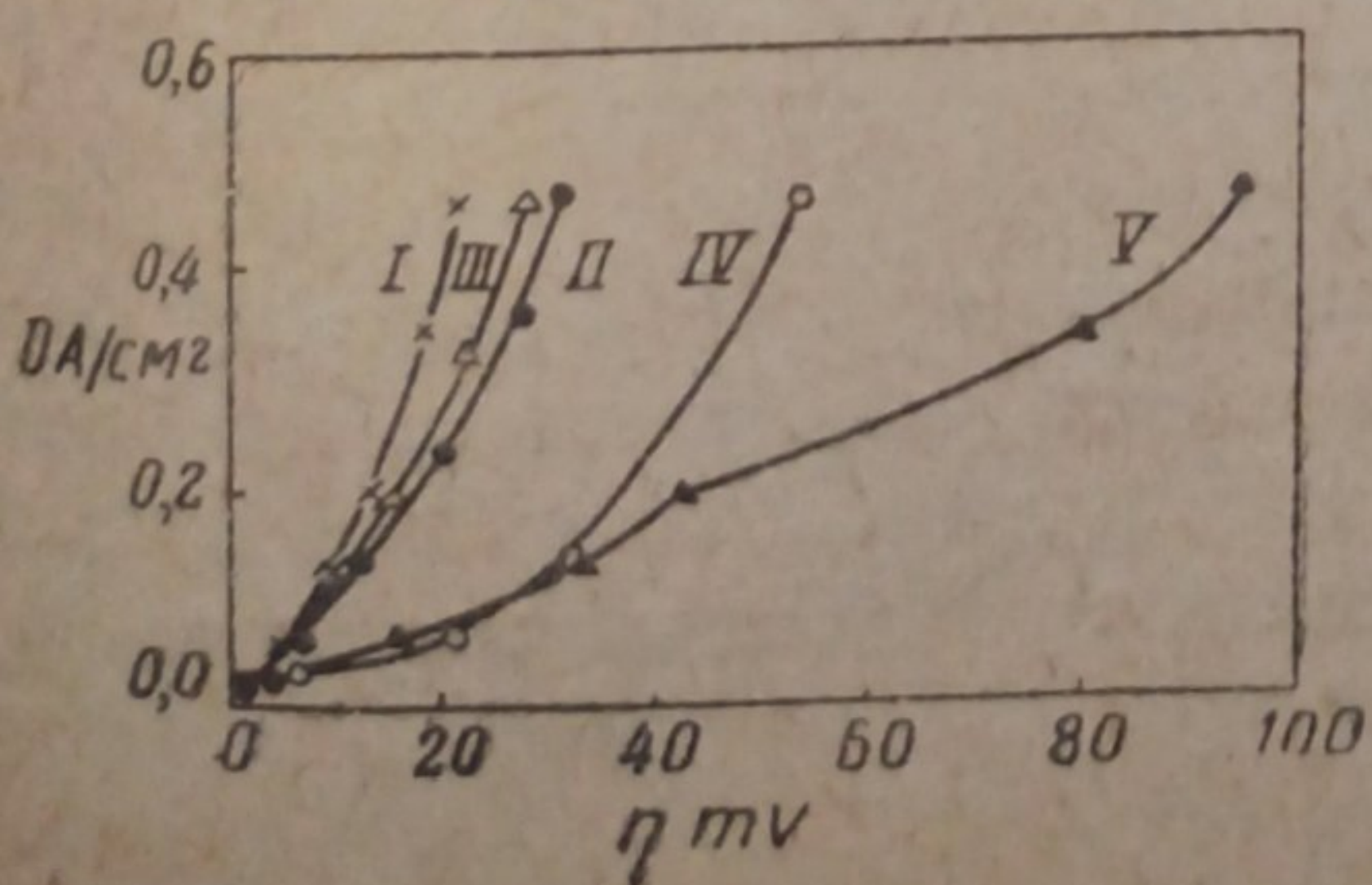


Рис. 5

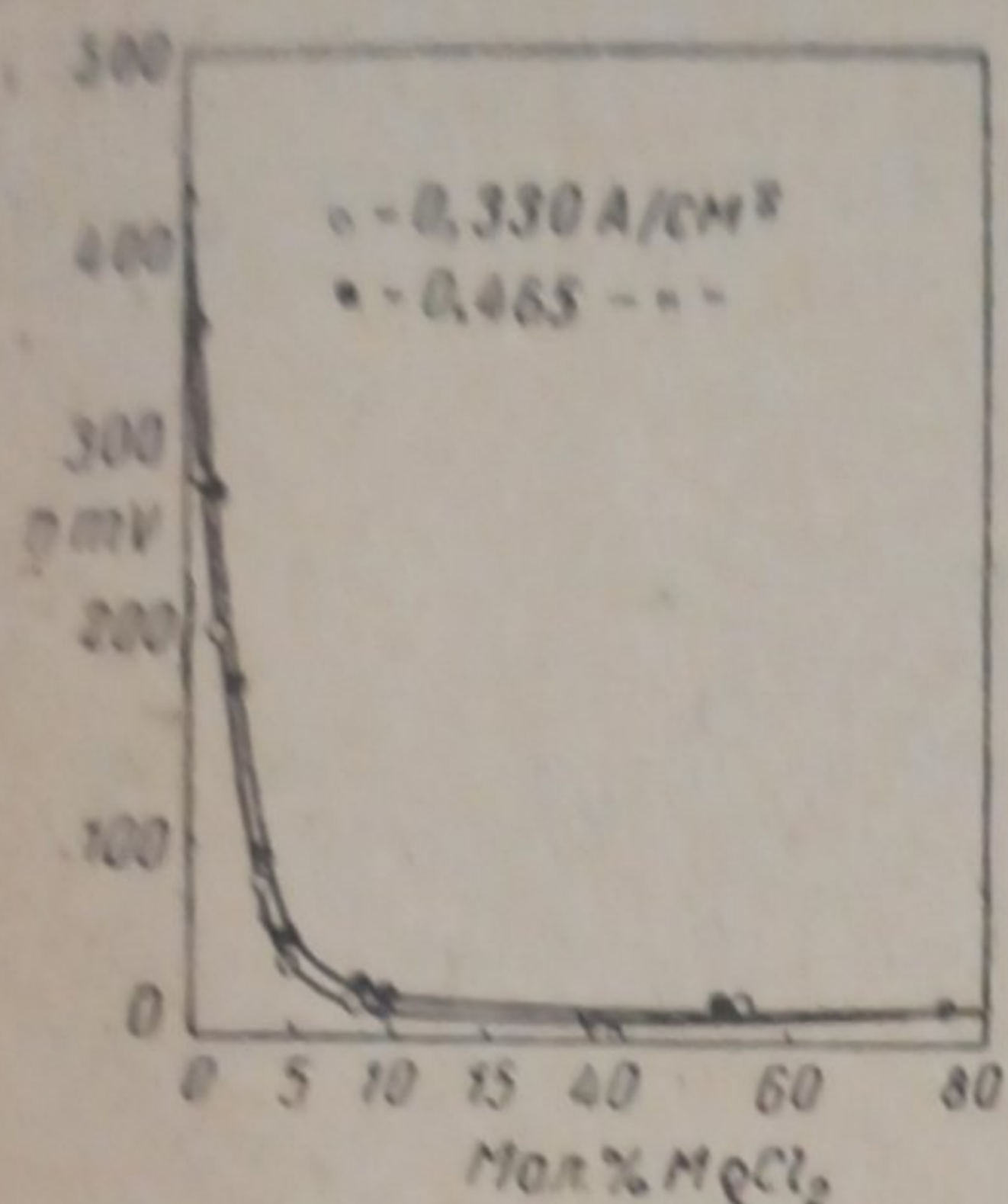


Рис. 7. Зависимость потенциала Mg-катада от состава электролита

$a_K$  — активность K-ионов.

Для бедных электролитов можно допустить  $a_K \approx \text{const}$  и  $P_K = K' C_{K-\text{электрод}}$ ;  $C_{K-\text{электрод}}$  — концентрация атомов калия на поверхности катода.

Для стационарного состояния (отвечающего какой-либо плотности тока):

$$D(1 - a_{Mg}) = K(C_{K-\text{электрод}} - C_{K-\text{электролит}}),$$

где  $D$  — плотность тока;  $(1 - a_{Mg})$  — выход по току на калий или натрий; при доступе воздуха к электролиту  $C_{K-\text{электролит}} \approx 0$ :

Сейчас уравнение (1) переменится так:

$$\eta = a + \frac{RT}{F} \ln D(1 - a_{Mg}). \quad (2)$$

При допущении существования предельной плотности тока ( $D_0$ ) для разряда магний-ионов, член  $(1 - a_{Mg})$  в уравнении (2) может быть исключен:

$$\frac{a_{Mg}}{1 - a_{Mg}} = \frac{D_0}{D - D_0},$$

откуда

$$1 - a_{Mg} = \frac{D - D_0}{D}$$

и уравнение (2) переписывается:

$$\eta = a + \frac{RT}{F} \ln(D - D_0)^{-1}. \quad (3)$$

Следует заметить, что физические предпосылки при выводе уравнения (3), строго говоря, отвечают тому случаю, когда незанятая атомами щелочных металлов поверхность катода является необратимым электродом по отношению к раствору.

Поляризационные кривые, снятые при электролизе тройной расплавленной системы ( $KCl \cdot NaCl + n\% MgCl_2$ ) с низким содержанием хлористого магния (от 0,7 до 9 мол. %), представлены на рис. 5 и 6 и объединены в табл. 7, 8, 9, 10 и 12, 13, 14, 15.

Как видно из рис. 5, по мере снижения содержания хлористого магния в электролите, кривые потенциал — плотность тока постепенно отклоняются от оси плотностей тока, однако не обнаруживая какого-либо перегиба.

На рис. 6 изображены поляризационные кривые, снятые в исключительно бедных электролитах; поляризация в этом случае достигает значительной величины (до 0,4 V); вверху рисунка в предположении  $D_0$ , близкого к нулю, (вытекающем из характера кривых), дана проверка уравнения (3), которая показывает, что здесь имеет место требуемая уравнением (3) линейная зависимость между  $\eta$  и  $\lg D$ , с угловым коэффициентом для всех кривых, равным 0,436, правда, отличным от требуемого уравнением (3).

1) Мы воспользовались примерно теми же предпосылками и выводом, которые применяются в современной теории поляризации для электролиза водных растворов.

Таблица 7

(Опыт № 8)

Зависимость потенциала Mg-катода ( $\eta$  в mV) от плотности тока  
(Электролит KCl.NaCl + 9,77 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (A/cm <sup>2</sup> )  | 0,020 | 0,030 | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,350 | 0,465 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катодe). | 1,8   | 3,5   | 7,1   | 14,2  | 21,3  | 30,4  | 37,6  |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 0,6   | 1     | 2,1   | 4,4   | 6,6   | 11,8  | 15,7  |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 1,2   | 2,5   | 5,0   | 9,8   | 14,7  | 18,6  | 21,9  |

Таблица 8

(Опыт № 9)

Зависимость потенциала Mg-катода ( $\eta$  в mV) от плотности тока  
(Электролит KCl.NaCl + 8,88 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (A/cm <sup>2</sup> )  | 0,030 | 0,065 | 0,137 | 0,232 | 0,365 | 0,480 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катодe). | 4,5   | 9,1   | 17,2  | 28    | 40    | 47,5  |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 1,0   | 2,2   | 4,6   | 7,8   | 12,3  | 16,2  |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 3,5   | 6,9   | 12,6  | 20,2  | 27,7  | 31,3  |

Таблица 9

(Опыт № 10)

Зависимость потенциала Mg-катода ( $\eta$  в mV) от плотности тока  
(Электролит KCl.NaCl + 8,3 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (A/cm <sup>2</sup> )  | 0,020 | 0,030 | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,330 | 0,465 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катодe). | 2,2   | 4,0   | 8,6   | 15,2  | 21,8  | 33,4  | 43,6  |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 0,6   | 1,0   | 2,2   | 4,4   | 6,6   | 11,1  | 15,6  |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 1,6   | 3,0   | 6,4   | 10,8  | 15,2  | 22,3  | 28,0  |

В качестве следствия из уравнения (2) можно получить связь между выходом по току на магний (калий) с наблюдаемым перенапряжением. При  $D = \text{const}$  уравнение (2) переписывается следующим образом:

$$\eta = a' + \frac{RT}{F} \ln(1 - a_{\text{Mg}}).$$



Таблица 10

(Опыт № 11)

Зависимость потенциала Mg-катада ( $\eta$  в mV) от плотности тока  
(Электролит KCl. NaCl + 4,9 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (A/cm <sup>2</sup> )  | 0,020 | 0,030 | 0,065 | 0,131 | 0,465 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катоде). | 1,3   | 7,5   | 23,1  | 35,2  | 66,4  |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 0,6   | 0,9   | 1,8   | 3,7   | 13,1  |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 0,7   | 6,6   | 21,3  | 31,5  | 53,3  |

Таблица 11

(Опыт № 12)

Зависимость потенциала Mg-катада ( $\eta$  в mV) от плотности тока  
(Электролит KCl. NaCl + 3,58 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (A/cm <sup>2</sup> )  | 0,020 | 0,030 | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,330 | 0,465 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катоде). | 0,8   | 4,0   | 17,1  | 37,2  | 48,3  | 89,4  | 108,6 |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 0,6   | 0,9   | 1,9   | 3,9   | 5,8   | 9,7   | 13,7  |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 0,2   | 3,1   | 15,2  | 33,3  | 42,5  | 79,7  | 94,9  |

Таблица 12

(Опыт № 13)

Зависимость потенциала Mg-катада ( $\eta$  в mV) от плотности тока  
(Электролит KCl. NaCl + 1,9 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (A/cm <sup>2</sup> )  | 0,030 | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,278 | 0,345 | 0,462 | 0,575 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катоде). | 7,5   | 13,1  | 28,7  | 58,2  | 87,4  | 124,4 | 205,6 | 233   |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 0,9   | 1,9   | 3,8   | 5,7   | 8,1   | 10    | 13,4  | 16,6  |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 6,6   | 11,2  | 24,9  | 52,5  | 79,3  | 114,4 | 192,2 | 216,4 |

Отсюда:

$$1 - a_{Mg} = e^{\frac{F}{RT}(\eta - a)}$$

Таблица 13

(Опыт № 14)

Зависимость потенциала Mg-катада ( $\eta$  в mV) от плотности тока  
(Электролит KCl·NaCl + 1,56 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (A/cm <sup>2</sup> )  | 0,020 | 0,030 | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,330 | 0,465 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катоде). | 3,6   | 8,6   | 13,1  | 36,2  | 117   | 217,5 | 290,7 |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 0,6   | 0,9   | 1,9   | 3,8   | 5,7   | 9,6   | 13,5  |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 3,0   | 7,7   | 11,2  | 32,4  | 111,3 | 207,9 | 277,2 |

Таблица 14

(Опыт № 15)

Зависимость потенциала Mg-катада ( $\eta$  в mV) от плотности тока  
(Электролит KCl·NaCl + 0,86 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (A/cm <sup>2</sup> )  | 0,020 | 0,030 | 0,065 | 0,131 | 0,197 | 0,330 | 0,465 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катоде). | 12,6  | 24,6  | 67,1  | 125,2 | 207,3 | 289   | 378   |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 0,6   | 0,9   | 1,9   | 3,8   | 5,7   | 9,6   | 13,5  |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 12,0  | 23,7  | 65,2  | 121,4 | 201,6 | 279,4 | 364,5 |

Таблица 15

(Опыт № 16)

Зависимость потенциала Mg-катада ( $\eta$  в mV) от плотности тока  
(Электролит KCl·NaCl + 0,7 мол. % MgCl<sub>2</sub>)

| $D$ (A/cm <sup>2</sup> )  | 0,030 | 0,165 | 0,131 | 0,197 | 0,330 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Измеренные значения потенциала в mV (с поправкой на падение напряжения в катоде). | 44,5  | 120,1 | 252,2 | 304,3 | 457,4 |
| Поправка на падение напряжения в электролите, mV . . . . .                        | 0,8   | 1,8   | 3,7   | 5,5   | 9,3   |
| $\eta$ , mV . . . . .   | 43,7  | 118,3 | 248,5 | 298,8 | 448,1 |

При  $a_{Mg} = 0$

$$a = \eta_{a_{Mg} = 0}$$

Окончательно имеем:

$$1 - a_{Mg} = e^{(\eta - \eta_{a_{Mg} = 0}) \cdot \frac{F}{RT}} \quad (4)$$

Зависимость между перенапряжением и составом электролита (рис. 7)<sup>1)</sup>, построенная для двух плотностей тока, позволяет, пользуясь уравнением (4), наметить ход изменения выхода по току на магний с уменьшением концентрации хлористого магния. Экспериментальное определение выходов по току на магний при электролизе различных по составу электролитов, которое выполняется нами в настоящее время, позволит проверить зависимость, представленную уравнением (4).

### Выводы

1. Произведено измерение поляризации при катодном выделении магния из расплавленных систем: KCl и MgCl<sub>2</sub> и KCl · NaCl и MgCl<sub>2</sub> в области концентрации от 0,5 до 80 мол. % MgCl<sub>2</sub> при температуре 700° С.

2. Показано, что при содержании в расплаве хлористого магния от 10 до 80 мол. % осаждение магния на катоде протекает почти при равновесном потенциале, при увеличении плотности тока до 0,5 А/см<sup>2</sup>.

3. По мере понижения содержания в электролите хлористого магния (от 10 до 0%) становится заметным разряд щелочных металлов, при приблизительно 4 мол. % MgCl<sub>2</sub> в электролите, поляризация резко возрастает благодаря обогащению катодной поверхности атомами щелочных металлов (заметное падение выхода по току на магний).

4. Поскольку экспериментальный материал дает прямолинейную зависимость между поляризацией и логарифмом плотности тока можно предполагать в рассматриваемом случае справедливость известной зависимости

$$\eta = a + b \ln(D - D_0),$$

которую в нашем случае мы вывели известным путем, исходя из предпосылок, аналогичных применяемым в водных растворах, но с учетом особенностей рассматриваемого случая.

г. Свердловск  
УНИХИМ

Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию  
1 июня 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Aten, Den Hertog u. Westenberg, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **47**, 265, 1925.
2. T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem., **A 157**, 165, 1931.
3. T. Erdey-Gruz u. R. Kardos, Z. physik. Chem., **A 178**, 263, 1937.
4. С. Карпачев и О. Полторацкая, Журнал физич. химии, **6**, 966, 1935.
5. С. Плетенев и В. Розов, Журнал физич. химии, **11**, 641, 1938.
6. С. Карпачев и С. Ремпель, Журнал физич. химии, **11**, 144, 1938.
7. P. Drossbach, Z. Elektrochem., **42**, 66, 1936.
8. С. Карпачев А. Стромберг и О. Полторацкая, Отчет УНИХИМ, 1932.
9. А. Щербаков и Б. Марков, Журнал физич. химии, **13**, 621, 1939.
10. С. Ремпель, Заводская лаборатория, **7**, 8—9, 1053, 1938.
11. P. Drossbach, Z. Elektrochem., **43**, 891, 1938.
12. А. Журин, Металлург, **1**, 89, 1935 и **4**, 87, 1935.
13. D. Smith, Z. anorg. Chem., **56**, 114, 1908; C. Mathewson, Z. anorg. Chem., **48**, 194, 1906.
14. И. Щербаков и Л. Юманова, Калий, № 3, 1937.

<sup>1)</sup> Эта кривая очень напоминает зависимость между составом электролита и содержанием щелочных металлов в магнии, полученным в этих электролитах.

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРИДА ТИТАНА

## III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

А. Х. Брегер

В настоящей работе мы излагаем результаты исследования поликристаллических препаратов нитрида титана, полученных различными способами, при различных температурах, с последующей прокалкой от 400 до 3000°С (температура плавления нитрида титана). Данные рентгенографических исследований твердых и тугоплавких соединений вообще и нитрида титана в частности<sup>1)</sup> очень немногочисленны и противоречивы. Систематической работы в этом направлении не проводилось.

## Получение препаратов

Все препараты нитрида титана были синтезированы в лаборатории твердых соединений<sup>2)</sup> двумя следующими способами:

1. Взаимодействием газообразных четыреххлористого титана и аммиака при 800°С на инертной подкладке. Полученный таким образом нитрид титана нагревался в специальной аппаратуре в инертной атмосфере до различных температур от 800 до 3000°С.

2. Термическим разложением аминохлоридов титана<sup>1)</sup> ( $\text{TiCl}_4 \cdot n\text{NH}_3$ ;  $n = 4, 6, 8$ ), полученных в результате взаимодействия тетраоксида титана и аммиака при комнатной или более низкой (—25°С) температуре.

## Химический состав и плотность препаратов

На рис. 1 приведены данные по химическому составу [кривая  $x=f(t)$ ] и плотности [кривая  $\sigma=\varphi(t)$ ] всех исследованных препаратов нитрида титана. Здесь  $x$  обозначает коэффициент в формуле  $\text{Ti}_x\text{N}$  в соответствии с аналитическими данными. Кривая  $x=f(t)$  показывает, что препараты, полученные при низких температурах (400—800°), обладают значительным недостатком титана по сравнению с формулой  $\text{TiN}$ . Коэффициент  $x$  увеличивается с повышением температуры прокалики и при 1400—1600°С приближается к 1, после чего кривая идет параллельно оси температур. Кривая плотности ( $\sigma$ ) показывает, что плотность возрастает с температурой и достигает максимальной величины при 1400—1600°С; дальнейшее нагревание не приводит к изменению плотности. Дебаеграммы всех препаратов (см. ниже) совершенно идентичны по расположению линий и указывают на то, что все препараты обладают структурой типа хлористого натрия в соответствии со структурой монокристалла<sup>2)</sup>.

Поэтому для интерпретации столь сильного изменения химического состава и плотности имелось две возможности.

1. Лишние атомы азота внедряются в промежуточное пространство в решетке нитрида титана, т. е. атомы азота, ранее занимавшие лишь октаэдрические дыры в решетке титана, занимали бы в этом случае также и часть тетраэдрических дыр.

<sup>1)</sup> См. ссылки на литературу в работе А. Брегер, Журнал физич. химии, 13, 272, 1939.

<sup>2)</sup> Автор выражает благодарность сотрудникам этой лаборатории: Б. А. Петрову и М. В. Павловой, предоставившим автору препараты нитрида титана, и Е. Н. Медведевой, анализировавшей исследованные препараты.

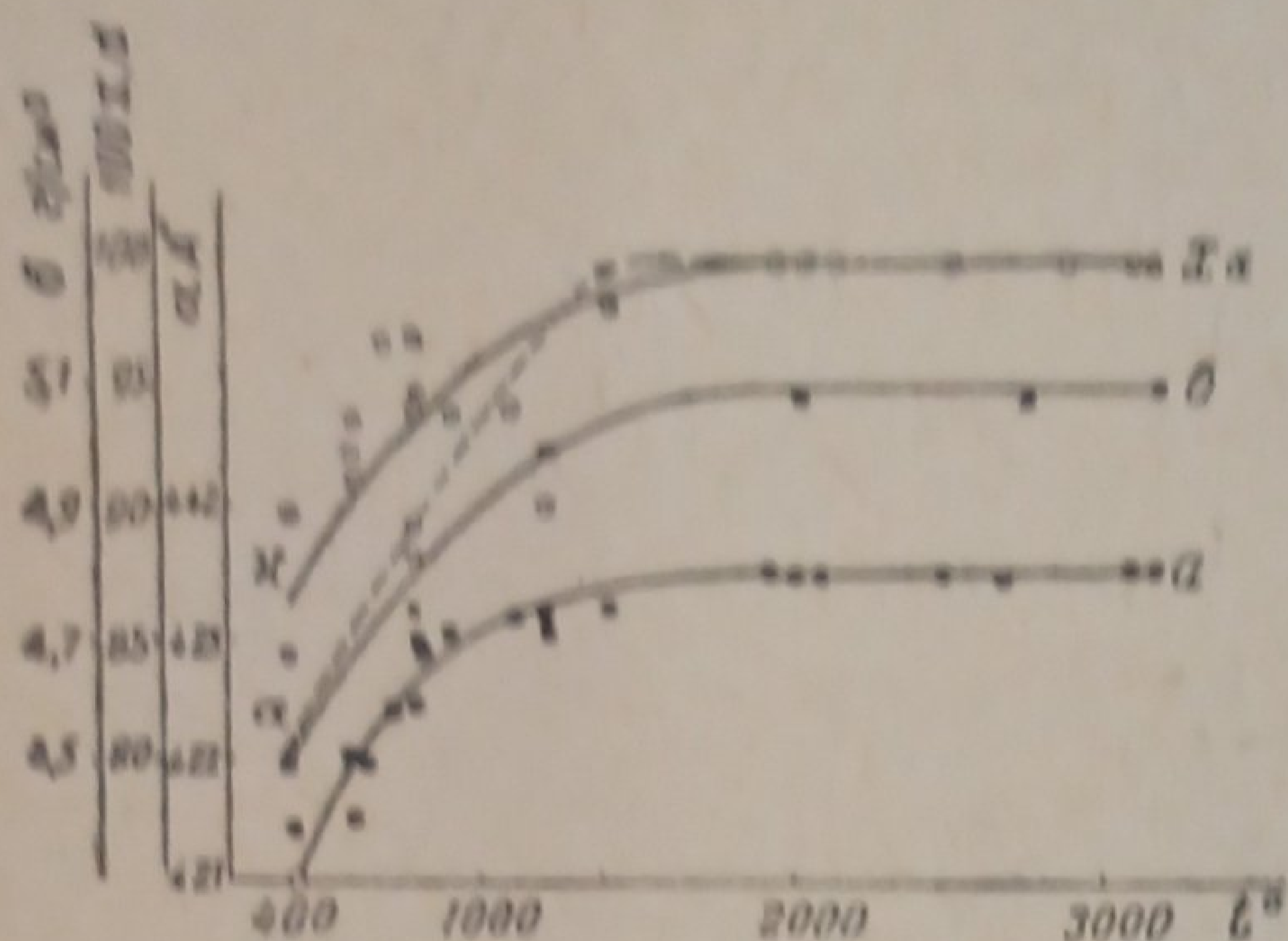


Рис. 1

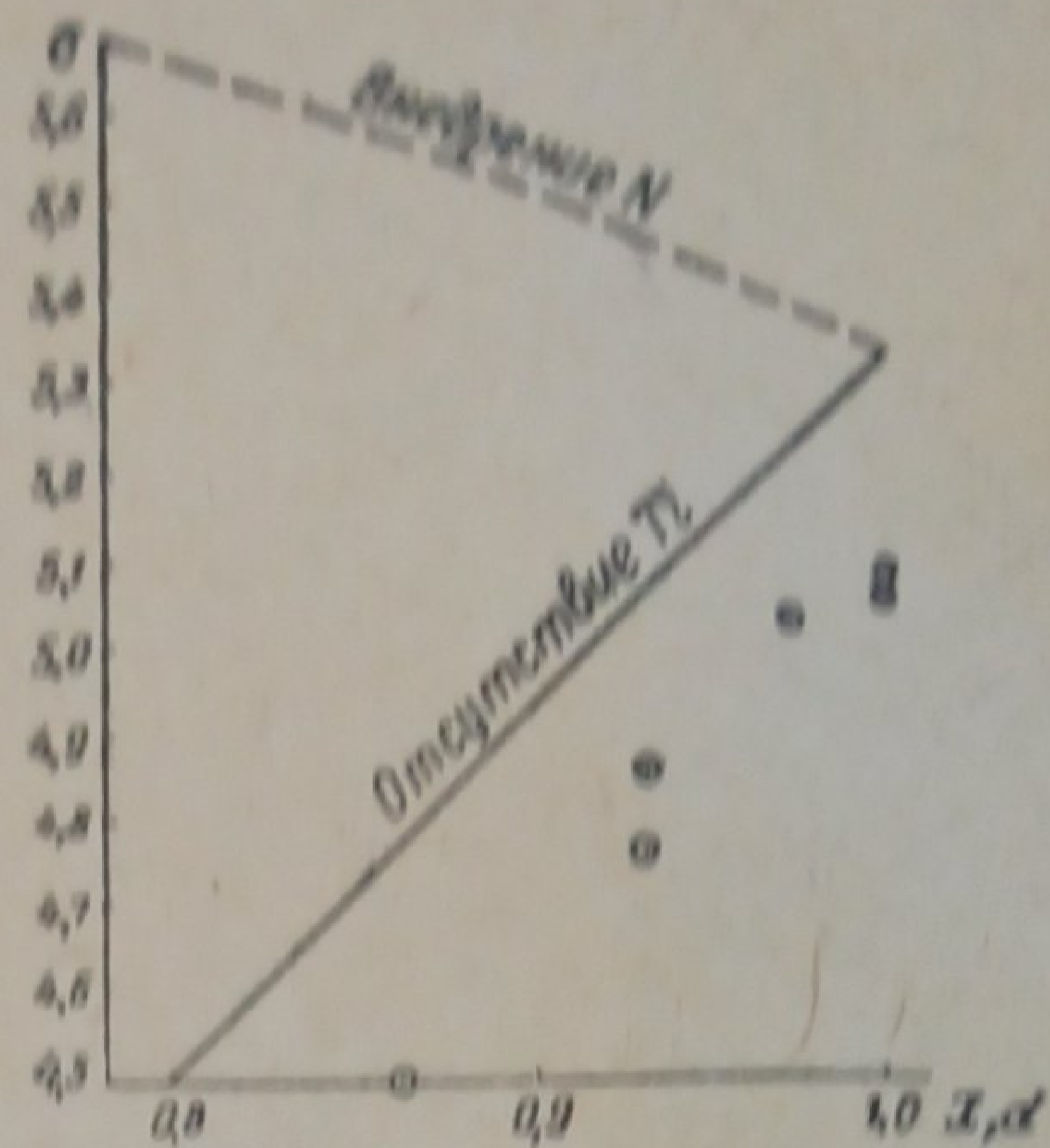


Рис. 2

2. В решетке нитрида титана имеются титановые дыры<sup>1)</sup>, т. е. часть предназначенных для атомов титана узлов решетки не занята ими.

Выбор между этими двумя вариантами был в первую очередь произведен на основании сравнения плотности различных образцов нитрида титана с вычисленной плотностью для этих двух вариантов. На рис. 2 представлены кривые зависимости плотности от количества титановых дыр и от количества внедренных атомов азота.

Мы видим, что точки, соответствующие экспериментально найденным значениям плотности, следуют параллельно кривой для случая 1-го и не могут быть приведены в соответствие с кривой для случая 2-го. Тот факт, что экспериментальные величины плотности все же ниже вычисленных (даже для случая 2-го), свидетельствуют о наличии пор, трещин в кристаллах нитрида титана (что подтверждается микроскопическими наблюдениями Б. А. Петрова).

Мы не обсуждаем здесь возможность внедрения излишней части атомов азота в пустые титановые места, так как 1) эти дыры значительно больше по размерам, чем атомы азота (радиус атома титана 1,49 Å, а радиус атома азота 0,71 Å), и 2) совпадение вычисленных плотностей с экспериментальными для этого случая было бы хуже, чем в случае 2-м.

### Проверка структуры и определение интенсивностей

С каждого исследуемого препарата производились съемки рентгенограмм на медном излучении в обычной камере Дебая (диаметр 56,6 мм), по которым:

- 1) проверялось, не произошло ли каких-либо изменений в структуре нитрида титана, т. е. не появились ли посторонние линии (кроме линий нитрида титана) на дебаграмме;
- 2) производилось микрофотометрирование для определения ширины линий;
- 3) производилось микрофотометрирование для определения интенсивности линий.

### Проверка структуры

В табл. 1 приведены данные по индицированию одной из дебаграмм нитрида титана. Излучение  $\text{Cu K}_\alpha$ .

Никаких дополнительных линий ни на одной из дебаграмм обнаружено не было. Таким образом, во всех исследованных препаратах мы имели дело со структурой типа хлористого натрия. Единственным исключением являются дебаграммы препаратов плавленого нитрида титана, на которых была обнаружена самая сильная линия (101) дебаграммы чистого металлического титана. Эта линия видна на наших рентгенограммах

<sup>1)</sup> Эти незанятые узлы решетки — «дыры» — не следует смешивать с «порами», «трещинами» в кристалле, имеющими размеры по порядку величины значительно больше атомных размеров.

Таблица 1

Индексирование дебаеграммы нитрида титана

| № линий | $\sin \theta_{\text{эксп}}$ | $hkl$    | $\sin \theta_{\text{теор}} (\alpha = 4,22 \text{ \AA})$ |
|---------|-----------------------------|----------|---|
| 1       | 0,316                       | 111      | 0,316   |
| 2       | 0,364                       | 200      | 0,365   |
| 3       | 0,516                       | 220      | 0,516   |
| 4       | 0,605                       | 311      | 0,605   |
| 5       | 0,632                       | 222      | 0,632   |
| 6       | 0,727                       | 400      | 0,730   |
| 7       | 0,794                       | 331      | 0,795   |
| 8       | 0,815                       | 420      | 0,816   |
| 9       | 0,893                       | 422      | 0,894   |
| 10      | 0,949                       | 511, 333 | 0,948   |

весьма слабо, поэтому других линий титана [они слабее линии (101) в 2,5 раза и больше] обнаружить не удалось. Этот факт свидетельствует о том, что в исследованных препаратах плавленого нитрида титана происходила диссоциация на металлический титан и газообразный азот. Плавленные образцы нитрида титана имеют серебряный цвет, что, вероятно, обусловлено наличием металлического титана. По данным химического анализа, эти препараты содержат титана больше, чем следует по формуле  $\text{TiN}$ , что является подтверждением наличия в них двухфазной системы  $\text{TiN} + \text{Ti}$ .

## Ширина линий

В табл. 2 приведены результаты измерений трех серий микрофотограмм линии (311) на дебаеграммах различных препаратов. Мы видим, что имеет место постепенное уменьшение ширины линий с повышением температуры получения препаратов.

Этот факт может быть связан с величиной кристаллов нитрида титана, а также с наличием несовершенств в структуре в виде мозаичной структуры, либо может быть вызван наличием набора структур с весьма близкими периодами решеток. Детальное исследование этого вопроса требует применения специальной методики и в задачу настоящей работы не входило.

## Вычисление интенсивностей

Дальнейшее подтверждение наличия титановых дыр в решетке было получено из сравнения экспериментальных и вычисленных интенсивностей ряда линий дебаеграммы. Наличие титановых дыр в решетке должно существенно сказаться на интенсивности ряда линий дебаеграммы. При этом различить упорядоченное расположение дыр (т. е. когда в различных элементарных ячейках отсутствуют атомы, занимавшие одинаковые положения) от статистического (когда в различных элементарных ячейках отсутствуют атомы занимавшие разные положения) не представлялось возможным, так как дополнительные сверхструктурные линии, которые должны появиться лишь при упорядоченном расположении дыр, настолько слабы, что их нельзя обнаружить на рентгенограмме. Поэтому вопрос о характере распределения дыр в решетке нитрида титана остается открытым.

Наличие дыр было учтено нами при вычислении интенсивностей умножением атомного фактора титана на коэффициент  $\alpha$ , показывающий долю заполненных титановых мест ( $\alpha \leq 1$ ). В табл. 3 приведены вычисленные интенсивности для величин  $\alpha = 0,8; 0,9; 1$ . Из этой таблицы видно, что отсутствие части атомов титана значительно сказывается на интенсивности линий. Мы сравнивали с экспериментом отношения интенсивностей трех пар соседних линий:  $I_{111}/I_{200}$ ;  $I_{311}/I_{222}$  и  $I_{331}/I_{420}$ .

Из микрофотограммы<sup>1)</sup> (рис. 3) видно, что линии 111 и 200 находятся на очень крутом ходе кривой фона, а линии 331 и 420 мало интенсивны. Поэтому точность измерения интенсивностей этих линий невелика. Самыми надежными являются изме-

Таблица 2

Ширина линии (311) на середине высоты в мμ

| $t^{\circ} \text{C}$ | $l$  | $l$  | $l$  |
|----------------------|------|------|------|
| 400                  | 23,0 | 22,0 | 24,5 |
| 600                  | 21,5 | 21,0 | 23,0 |
| 800                  | 20,0 | 19,5 | 21,0 |
| 1200                 | 19,0 | 19,0 | 19,5 |

1) Микрофотометрирование производилось на микрофотометре Цейсса при стандартных условиях. С каждой дебаеграммы снимались три микрофотограммы, из данных измерений которых вычислялось арифметическое среднее.

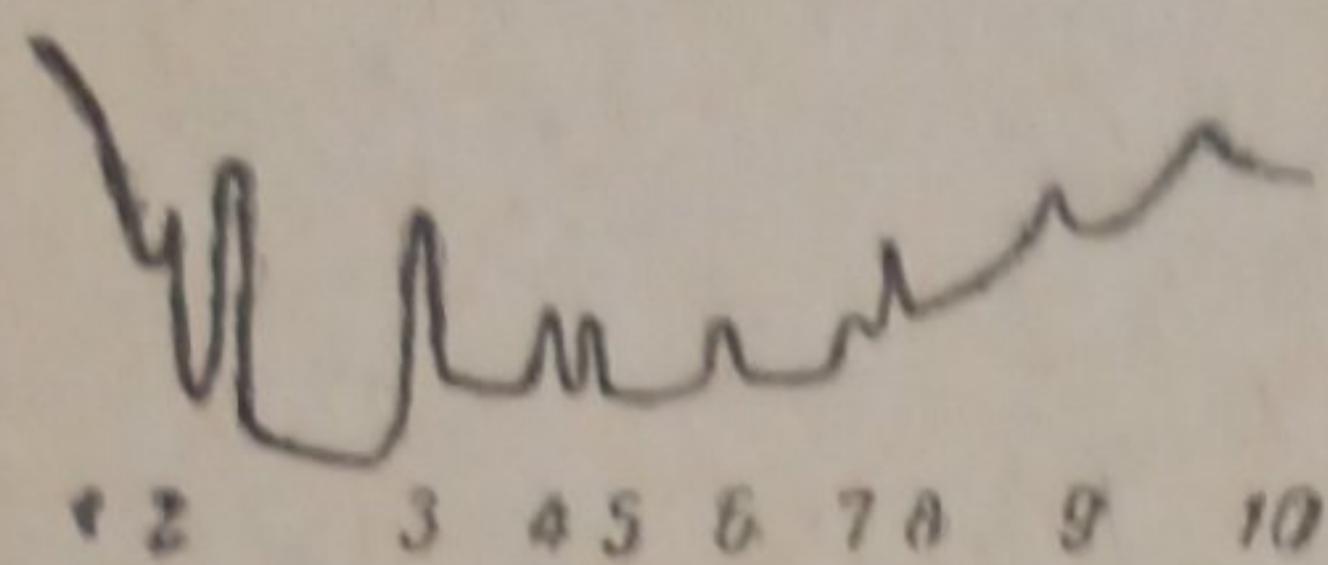


Рис. 3

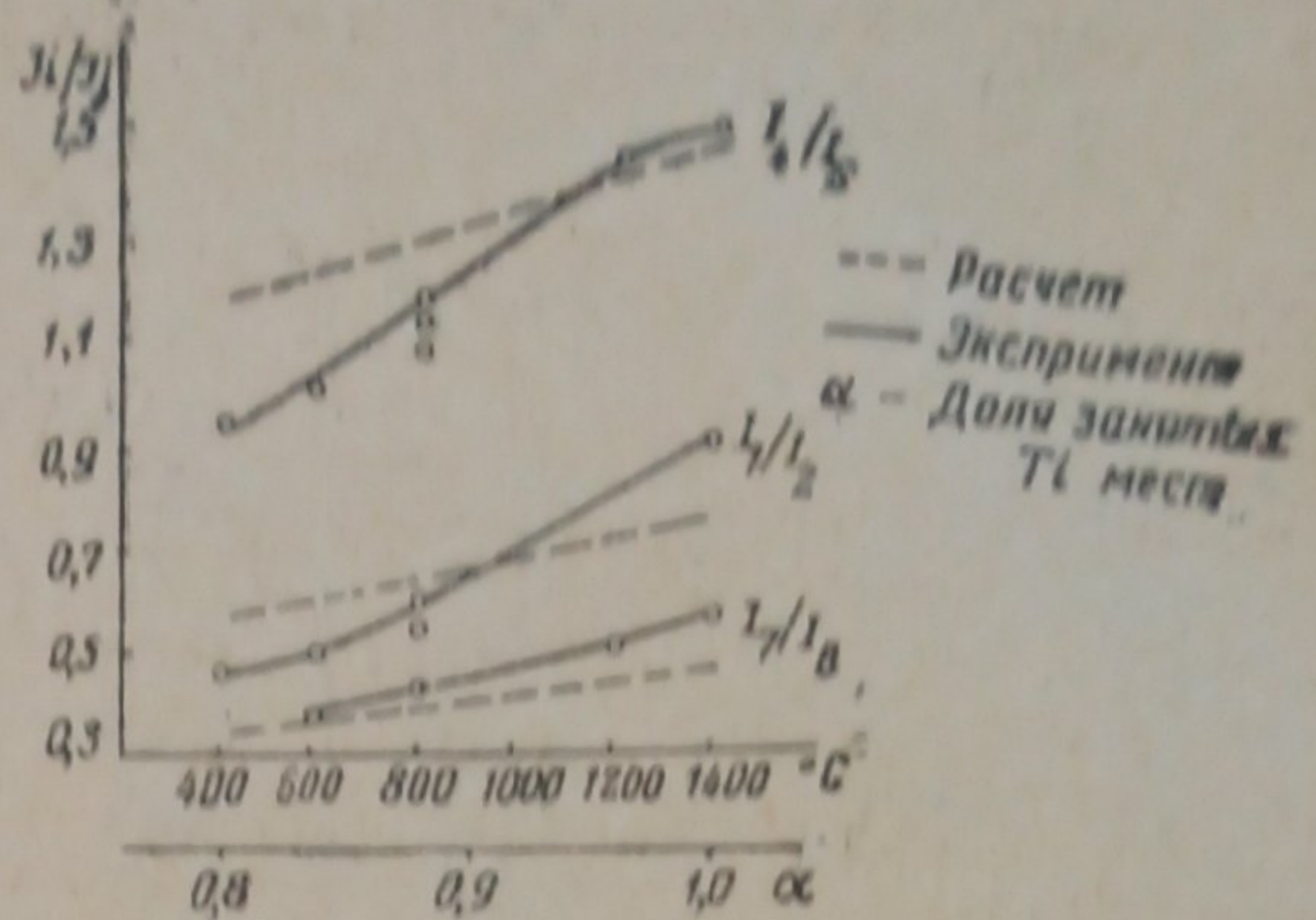


Рис. 4

рения интенсивностей линий 311 и 222, так как они находятся в середине пленки, где фон равномерен.

Так как мы сравнивали интенсивности лишь близлежащих друг от друга линий, то можно было не учитывать абсорбционного и температурного факторов.

Расчет производился по формулам:

$$I_i = p_i L_i (N_i + aTi_i)^2 \cdot C(\theta_i); \tag{1}$$

$$I_j = p_j L_j (N_j - aTi_j)^2 \cdot C(\theta_j). \tag{2}$$

Здесь  $C(\theta)$  обозначает произведение температурного и абсорбционного факторов. Для близлежащих линий  $C(\theta_i) \cong C(\theta_j)$ ; получаем:

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{p_i}{p_j} \frac{L_i}{L_j} \frac{(N_i + aTi_i)^2}{(N_j - aTi_j)^2}. \tag{3}$$

Таблица 3

$$I \cong pL|F|^2$$

$p$  — фактор повторяемости;  $L$  — фактор Лоренца;  
 $F$  — структурная амплитуда

| $hkl$ | $\alpha = 0,8$ | $\alpha = 0,9$ | $\alpha = 1,0$ |
|-------|----------------|----------------|----------------|
| 111   | 10,2           | 14,1           | 19,0           |
| 200   | 17,8           | 21,2           | 25,2           |
| 220   | 10,1           | 12,2           | 14,5           |
| 311   | 3,7            | 5,0            | 6,5            |
| 222   | 3,1            | 5,0            | 4,4            |
| 400   | 1,6            | 3,7            | 2,4            |
| 331   | 2,0            | 2,0            | 3,7            |
| 420   | 5,8            | 2,8            | 8,3            |
| 422   | 6,3            | 7,0            | 9,1            |
| 511   | 1,1            | 1,5            | 1,9            |

На рис. 4 изображены вычисленные и экспериментальные отношения интенсивностей. Общий ход изменения этих отношений интенсивностей с температурой несомненно указывает на наличие титановых дыр в решетке и на уменьшение числа этих дыр с повышением температуры. Полученные таким образом данные о степени заполнения титановых мест в зависимости от температуры нанесены на рис. 1 в виде пунктирной кривой  $\alpha(t)$ .

Мы видим, что эта кривая сначала идет параллельно, а затем совпадает с кривой состава нитрида титана по данным химического анализа  $[x = f(t)]$ , что представляет собой новое подтверждение гипотезы о наличии титановых дыр.

По найденному экспериментально значению отношения интен-

сивностей можно вычислить коэффициент  $\alpha$ . Мы провели такой расчет из отношения  $I_{311}/I_{222}$  как наиболее надежного. Результаты этого расчета приведены в табл. 4.

Таблица 4

Вычисление  $\alpha$  из  $I_{311}/I_{222}$

| $t^\circ$ | 400  | 600  | 800  | 1200 | 1400 |
|-----------|------|------|------|------|------|
| $\alpha$  | 0,70 | 0,75 | 0,80 | 1,0  | 1,03 |

Точность наших определений интенсивностей не превышает 12—15%. Соответственно с этим вычисленное  $a$  отличается от данных химического анализа ( $x$ ) на 15% (в худшем случае) 1).

### Определение периода решетки

В виду того, что колебания периода решетки в различных препаратах лежат на пределе (и ниже) точности обычного метода Дебая, нужно было определять период решетки нитрида титана с точностью до 0,001 Å (т. е. 0,025%).

#### Метод

Для точного определения периода решетки мы снимали рентгенограммы в фокусирующих камерах Престона<sup>3</sup>. Экстраполяция точного значения периода решетки производилась по методу, предложенному Когеном<sup>4</sup>. Исходя из расчетов зависимости величины ошибки в определении междуплоскостного расстояния от брэгговского угла  $\theta$ , сделанных Брэдли и Джей<sup>5</sup>, Коген показал, что как для фокусирующих камер, так и для камер с расположением пленки по ван-Аркелю<sup>1</sup> все систематические ошибки в определении угла  $\theta$  сводятся к члену  $D \cdot \sin^2 2\theta_i$  ( $D$  — коэффициент пропорциональности), который нужно ввести в уравнение Брэгга, при чем оно превращается в:

$$A_0 a_i + D \cdot \sin^2 2\theta_i = \sin^2 \theta_i. \quad (4)$$

Здесь  $A = \lambda/4a^2$ ;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $a$  — период решетки;  $a_i = h_i^2 + k_i^2 + l_i^2$  (для кубической системы).

Система уравнений (4), составленных для каждой линии рентгенограммы, обрабатывается далее по методу наименьших квадратов, что приводит к следующим двум (для кубической системы) определяющим уравнениям:

$$\begin{aligned} A_0 \sum a_i^2 + D \sum a_i \cdot \delta_i &= \sum a_i \sin^2 \theta_i; \\ A_0 \sum a_i \delta_i + D \sum \delta_i^2 &= \sum \delta_i \sin^2 \theta_i. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $\delta_i = 10 \cdot \sin^2 2\theta$  (для камеры Дебая) или  $\delta_i = 10\varphi \sin \varphi$  (для фокусирующих камер) ( $\varphi = \pi - 2\theta$ ).

Решение уравнений (5) приводит к определению  $A$ , а следовательно и  $a$ , и  $D$ , коэффициента, дающего объективную оценку величины экспериментальных ошибок, допущенных при съемке рентгенограммы.

### Уточнение метода Когена

Следует указать, что в расчетах Когена имеется одна принципиальная неточность, повторяющаяся во всех примерах. В тех случаях, когда  $\alpha$ -дублет на рентгенограмме расщепляется и удается промерить линии, соответствующие  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , или имеются отражения, соответствующие  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучению, Коген поступает следующим образом: все  $\sin^2 \theta$ , определенные по рентгенограмме, пересчитываются на  $\lambda_{\alpha_1}$  умножением  $\sin^2 \theta$  на:

$$\left(\frac{\lambda_{\alpha_1}}{\lambda_{\alpha_2}}\right)^2 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\lambda_{\alpha_1}}{\lambda_{\beta}}\right)^2, \quad (6)$$

при вычислении же  $\delta = 10 \cdot \sin^2 2\theta$  или  $\delta = 10\varphi \sin \varphi$  принимаются значения  $\sin \theta$  непосредственно из рентгенограммы без пересчета. Таким образом, уравнения (4) для разных линий  $\alpha$ -дублета (или  $\alpha$  и  $\beta$ ), содержат значения  $\delta$ , относящиеся к разным величинам  $\lambda$ . Кроме того, величина  $A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$ , входящая во все уравнения, также содержит длину волны.

Очевидно, что для линии  $\alpha_1$  это выражение содержит  $\lambda_{\alpha_1}$ , для линии  $\alpha_2$  —  $\lambda_{\alpha_2}$  и т. д. Таким образом, неизвестное  $A$  имеет разные значения в различных уравнениях, которые по этой причине вообще нельзя решать совместно.

Правда, в своих расчетах Коген при вычислении  $a$  из  $A$  берет только одну длину волны  $\lambda_{\alpha_1}$ , но величины  $\delta$  остаются непересчитанными на эту

1) Мы не сомневаемся, что, уточнив методику измерения интенсивностей по микрофотограммам, можно получить более точные результаты



длину волны. Дело сводится, таким образом, к тому, что в уравнении (4) члены  $a_i A$  и  $\sin^2 \theta_i$  умножаются на одно из выражений (6), в то время как член  $\delta_i D$  не умножается на такую же величину. Таким образом, вновь полученные уравнения не являются эквивалентными уравнению (4).

Мы предлагаем вести расчет следующим образом:

Вводя  $A' = \left[ \frac{1}{2a} \right]^2$  мы получим ряд уравнений:

$$A' a_i \lambda_i^2 + \delta_i D = S_i. \quad (4a)$$

Здесь  $S_i = \sin^2 \theta_i$ .

Для каждой линии (для каждого уравнения)  $\lambda_i$  — известная величина.

Введя обозначение  $a_i \lambda_i^2 = a'_i$  получим:

$$A a'_i + \delta_i D = S_i. \quad (4b)$$

Систему таких уравнений нужно далее обработать по методу наименьших квадратов, как было описано выше, причем величины  $S_i$  и  $\delta_i$  не нужно пересчитывать на какую-нибудь одну длину волны, а брать для расчета непосредственно экспериментальные значения соответствующих величин.

Как Коген, так и исследователи, применявшие его метод<sup>7</sup>, указывают, что этот метод для кубических кристаллов применим при наличии отщеплений по крайней мере от двух систем плоскостей. Нам кажется, что метод Когена, разумеется, без обработки получающихся в этом случае двух уравнений по методу наименьших квадратов, применим даже и в том случае, когда на рентгенограмме имеется один  $\alpha$ -дублет.

Напишем исправленные по Когену уравнения Брэгга для двух линий  $\alpha$ -дублета:

$$\left( \frac{\lambda_1}{2a} \right)^2 a_i + D \delta_1 = S_1; \quad (7)$$

$$\left( \frac{\lambda_2}{2a} \right)^2 a_i + D \delta_2 = S_2. \quad (8)$$

Здесь  $\lambda_1 = \lambda_{\alpha_1}$ ;  $\lambda_2 = \lambda_{\alpha_2}$ ;  $S_1 = \sin^2 \theta_{\alpha_1}$ ;  $S_2 = \sin^2 \theta_{\alpha_2}$ .

Уравнения (7) и (8) перепишем в виде:

$$A' \lambda_1^2 a_i + D \delta_1 = S_1; \quad (7a)$$

$$A' \lambda_2^2 a_i + D \delta_2 = S_2. \quad (8a)$$

Отсюда найдем:

$$D = \frac{\lambda_1^2 S_2 - \lambda_2^2 S_1}{a_i (\lambda_1^2 \delta_2 - \lambda_2^2 \delta_1)}; \quad (9)$$

$$a = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(\lambda_1^2 \delta_2 - \lambda_2^2 \delta_1) a_i}{S_1 \delta_2 - S_2 \delta_1}}. \quad (10)$$

То же самое относится и к тем случаям, когда на рентгенограмме имеются только две линии  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  от одной системы плоскостей. Разумеется, во всех случаях необходимо, чтобы обе линии лежали в прецизионной области ( $70^\circ < \theta < 90^\circ$ ). Вообще говоря, в случае наличия только двух линий точность определения периода решетки уменьшается, так как усиливается влияние случайных ошибок.

#### Измерение периода решетки поликристаллических препаратов

Расчет показывает, что ни один из общеупотребительных антикатодов не дает в случае решетки нитрида титана ( $a = 4,22 - 4,24 \text{ \AA}$ ) более чем один  $\alpha$ -дублет в прецизионной области. Расчет точности определения

Таблица 5

Расчет престонограммы нитрида титана (диаметр кассеты 85,1 мм)

| L (мм) | $\varphi$ (рад) | $\varphi^\circ$ | $\theta = \frac{180 - \varphi}{2}$ | $\sin^2 \theta$ | $\sin \varphi$ | $\delta_i = 5r \sin \varphi$ | $\alpha$ | hkl                   | $\lambda$ | $\alpha' = \alpha \lambda^2$ |
|--------|-----------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|----------------|------------------------------|----------|-----------------------|-----------|------------------------------|
| 114,47 | 0,672562        | 38°32'06"       | 70°43'57"                          | 0,891123        | 0,673          | 2,095                        | 27       | 511 — Cu K $\alpha_1$ | 1,5374    | 63,8172                      |
| 111,96 | 0,657821        | 37°41'25"       | 71°09'18"                          | 0,895665        | 0,611          | 2,10                         | 27       | 511 — Cu K $\alpha_2$ | 1,5412    | 64,1343                      |
| 99,27  | 0,583255        | 33° 5'05"       | 73°17'28"                          | 0,917339        | 0,551          | 1,607                        | 24       | 4/2 — Ni K $\alpha_1$ | 1,6545    | 65,6969                      |
| 96,44  | 0,566628        | 32°27'55"       | 73°46'03"                          | 0,921861        | 0,537          | 1,521                        | 24       | 4/2 — Ni K $\alpha_2$ | 1,6583    | 65,9990                      |

$$\sum \alpha_i'^2 = 16857,794$$

$$\sum \delta_i^2 = 13,325$$

$$\sum \alpha_i' \sin^2 \theta_i = 235,420$$

$$\sum \alpha_i' \delta_i = 468,5664$$

$$\sum \delta_i \cdot \sin^2 \theta_i = 6,544$$

$$A = \frac{\sum \alpha_i' \cdot \sin^2 \theta_i \quad \sum \alpha_i' \delta_i}{\sum \delta_i \cdot \sin^2 \theta_i \quad \sum \delta_i^2} = \frac{\sum \alpha_i' \delta_i \quad \sum \alpha_i'^2}{\sum \alpha_i' \delta_i \quad \sum \delta_i^2} = 0,0139696$$

$$D = \frac{\sum \alpha_i' \sin^2 \theta_i \quad \sum \alpha_i' \delta_i}{\sum \delta_i \cdot \sin^2 \theta_i \quad \sum \delta_i^2} = 0,0002$$

$$\sigma = \frac{1}{2\sqrt{A}} = 4,230_3 \text{ \AA}$$

периода решетки в этом случае показывает, что при наличии одного  $\alpha$ -дублета от медного излучения ( $\theta \approx 71^\circ$ ) и при измерении расстояния между линиями на престонограмме с точностью до 0,1 мм точность определения  $a$  не превышает 0,003 Å. В соответствии с этим период решетки  $a$ , определенный нами из различных престонограмм одного и того же препарата, колебался на 0,003—0,004 Å. Для увеличения числа линий престонограммы в прецизионной области мы применили анод из сплава Cu-Ni. В этом случае на престонограмме получается  $\alpha$ -дублет (511) от медного излучения ( $\theta \approx 71^\circ$ ) и  $\alpha$ -дублет (422) от никелевого излучения ( $\theta \approx 73^\circ$ ). Чтобы уменьшить имеющуюся на престонограммах сильную вуаль от вторичного титанового излучения, мы были вынуждены поставить перед пленкой алюминиевый фильтр толщиной 0,04 мм, что вызвало увеличение экспозиции (при 10mA и 30kV) до 40—50 час. Для уменьшения вуали от рассеяния рентгеновских лучей воздухом съемки производились в большом ящике, из которого эвакуировался воздух до давления 1—2 мм ртутного столба. Съемки престонограмм производились на трубке Ширера, дающей возможность значительно уменьшить расстояние от анода до препарата.

В табл. 5 приведен расчет одной из престонограмм нитрида титана на комбинированном аноде (медь—никель) по методу Когена, с учетом нашей поправки.

С каждого препарата снимались три престонограммы, из которых вычислялось среднее значение периода. Колебания периода решетки при этом не превышали 0,001 Å.

Результаты этих измерений приведены на рис. 1 [кривая  $a = \Phi(t)$ ].

[Период решетки низкотемпературных препаратов (400—600°С) определялся по дебаеграммам с точностью до 0,01 Å, так как линии на престонограммах этих препаратов получаются столь диффузными, что  $\alpha$ -дублет сливается.]

Период решетки возрастает с повышением температуры до некоторого предела ( $a = 4,235$  Å), а начиная с температуры 1400—1600°, рост этот прекращается, и кривая идет параллельно оси абсцисс. Объяснение этого факта мы также находим в наличии титановых дыр в решетке. При низких температурах (400—1000°) в решетке имеется 10—20% дыр; при этом хотя геометрически ячейка в целом и остается неизменной, но атомы, ближайшие к этим дырам, несколько сместятся, что обуславливает некоторое сжатие всей решетки. По мере уменьшения числа дыр (происходящего с повышением температуры) или, что то же, по мере заполнения атомами титана всех предназначенных для них мест решетка несколько расширяется до некоторого предела, который соответствует полному заполнению всех мест титана ( $a = 1$ ), и дальнейшее повышение температуры уже не вызывает изменения периода решетки.

Таким образом, увеличение периода решетки нитрида титана с повышением температуры и с ростом коэффициентов  $x$  и  $a$  является четвертым доказательством наличия титановых дыр в решетке.

Укажем, что все эти изменения структуры и состава сопровождаются изменением цвета нитрида титана (от черно-синего до коричневого и золотистого).

### Обсуждение результатов

Кривые рис. 1 ясно показывают, что нитрид титана, полученный при температуре 400—800°, обладает решеткой с дефектами в виде титановых дыр (до 20%). По мере повышения температуры число этих дыр уменьшается, и при температуре 1400—1600° все места заполняются атомами титана, соотношение между титаном и азотом приближается

к 1:1, плотность и период решетки достигают своих максимальных значений, соответственно,  $5,1 \text{ г. см}^{-3}$  и  $4,235 \text{ \AA}^3$ ).

На основании исследованных нами<sup>1</sup> структур промежуточных продуктов, образующихся в процессе получения нитрида титана, механизм его образования можно представить следующим образом.

Термическая обработка амиохлорида титана, вызывающая выделение хлористого аммония из этой дырчатой структуры (на стенках сосуда обнаружен налет хлористого аммония), приводит к увеличению концентрации атомов титана в элементарной ячейке и к усилению связей Ti—N. При этом решетка остается геометрически неизменной до тех пор, пока соотношение  $\text{Ti}:(\text{N} + \text{Cl}) \leq 4$ , т. е. до этого момента структура представляет собой решетку типа хлористого аммония, в дырах которой распределены тем или иным способом ионы титана. При дальнейшем нагревании выделение хлористого аммония сопровождается еще большим усилением связи Ti—N, перестройкой всей решетки, и кубическая структура переходит<sup>2)</sup> в тетрагональную (TiNCl). Для того, чтобы вырвать последний ион (атом) хлора из этой решетки, нужно еще более сильное нагревание до  $400\text{--}800^\circ$  и даже  $1000^\circ \text{C}$ .

При выделении хлора образуются дыры, которые постепенно заполняются титаном, структура вновь перестраивается и переходит в структуру типа поваренной соли. Естественно, что такая решетка, образованная из значительно больших по размерам элементарных ячеек таких "рыхлых" структур, как  $\beta$ - и  $\alpha$ - $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  и, вероятно, TiNCl, содержит дыры, заполняющиеся титаном лишь при дальнейшем нагревании, и при  $1400\text{--}1600^\circ$  структура окончательно упорядочивается.

В нашей работе не установлено, каким образом распределяются в решетке нитрида титана атомы хлора и (предположительно) кислорода. Количество хлора невелико и с повышением температуры быстро убывает. Возможно, что TiNCl, из которого получается нитрид, разлагается не сразу при  $400^\circ$ , а некоторая часть его остается до более высоких температур. Линий же, соответствующих структуре TiNCl, на дебаеграмме мы не видим, так как концентрация этого вещества очень мала. Что касается неопределенного по химическому анализу остатка (вероятно — кислород), то естественно было бы предположить, что атомы кислорода занимают такие же места, как и азот (так как структура TiO изоморфна и имеет близкий период решетки со структурой TiN). Однако в этом случае число титановых дыр стало бы еще большим, и плотность (как показывает расчет) стала бы значительно ниже экспериментальной. Уточнение вопросов о распределении примесей в структуре нитрида титана составит предмет специального исследова-

1) В связи с этим интересно привести часть таблицы из работы Фридериха и Зиттига<sup>8</sup> по данным Беккера и Эберта, помещенную без всяких замечаний и показывающую, до какой степени небрежно исследовались твердые соединения.

|           | $a \text{ \AA}$ | Плотность |         |
|-----------|-----------------|-----------|---------|
|           |                 | вычисл.   | экспер. |
| TiN > . . | 4,40            | 4,81      | 5,18    |

Авторы обошли молчанием такое большое расхождение экспериментальной и вычисленной плотности. Это расхождение особенно существенно, так как в данном случае экспериментальная плотность на  $80\%$  больше вычисленной, что никак не может быть объяснено.

1) Определение структуры TiNCl еще не закончено, но предварительные данные по индиферированию дебаеграммы этой фазы приводят к тетрагональной структуре.

ния, являющегося продолжением данной работы, результат которой в этом смысле следует рассматривать как первое приближение.

Определение механических свойств препаратов нитрида титана, полученных при различных температурах, является предметом исследования лаборатории твердых соединений (М. В. Пазлова и др.) и в настоящее время еще не закончено. Во всяком случае, можно сказать, что препараты, полученные при 400, 600° (в которых количество дыр максимально), размазываются в ступке подобно графиту. С повышением температуры (и следовательно, с уменьшением числа дыр) нитрид титана, судя по предварительным данным, делается значительно более твердым (и хрупким) и при 1400—1600° (когда  $\alpha=1$  и удаляются последние следы хлора) приобретает свою максимальную твердость (если не считать плавленого нитрида, твердость которого, по предварительным данным, еще выше).

Нет сомнения, что вопрос о механических свойствах нитрида титана не сводится лишь к наличию или отсутствию дыр в его решетке, а связан как с присутствием примесей, так и с наличием мозаичной, блочной структуры и других факторов.

Автор выражает благодарность Б. Ф. Ормонту, предложившему направление и объект исследования и принимавшему участие в обсуждении результатов, и Г. С. Жданову — за ряд ценных указаний, сделанных в процессе этой работы и при обсуждении результатов.

### Выводы

1. Рентгенографически прослежен процесс образования нитрида титана<sup>2</sup> и процесс термообработки полученных образцов до температуры плавления (3000° С).
2. Различные способы получения нитрида титана: а) термическое разложение аминохлоридов и б) выращивание из газовой фазы, приводят к одной и той же структуре нитрида титана (типа хлористого натрия).
3. Прецизионное определение периода решетки поликристаллических препаратов, произведенное в фокусирующих камерах (с расчетом по методу Когена, с учетом исправления, данного в настоящей работе) показало, что период решетки нитрида титана меняется (в зависимости от температуры получения или рекристаллизации) от 4,21 до 4,235 Å.
4. Установлено наличие титановых дыр в решетке нитрида титана на основании:
  - а) данных химического анализа (недостаток титана);
  - б) данных по плотности различных препаратов (экспериментальные значения на много ниже величин, вычисленных из рентгенографических данных);
  - в) данных по интенсивности линий на дебаеграммах различных препаратов;
  - г) увеличения периода решетки с повышением температуры.
5. Показано, что доля занятых титановых мест возрастает с повышением температуры, причем при температуре 1400—1600° приближается к 1. При этой же температуре соотношение титан: азот в нитриде титана приближается к 1, а плотность и период решетки — к своим наибольшим значениям. Дальнейшее нагревание (до температуры плавления) не приводит к изменениям в структуре. Таким образом, при 1400—1600° С решетка нитрида титана становится наиболее совершенной.
6. Плавление нитрида титана в исследованных препаратах сопровождалось диссоциацией и образованием двухфазной системы TiN + Ti (нитрид титана был сплавлен Б. А. Петровым и О. В. Быстроковой).

7. Таким образом, нитрид титана обнаруживает довольно значительные колебания как в соотношении основных компонентов (титан, азот), так и в структуре решетки.

Москва  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Рентгеновская лаборатория и  
Лаборатория комплексных и  
твердых соединений

Поступило в редакцию  
19 июня 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Брегер, Журнал физич. химии, **13**, 1304 1939.
2. А. Брегер, Журнал физич. химии, **13**, 272 1939.
3. M. Gayler, G. D. Preston, J. Inst. Met. (London), **41**, 191, 1929.
4. M. U. Cohen, Rev. Sci. Instr., **6**, 68, 1935; **7**, 155, 1936; Z. Krist., **A94**, 288, 1936  
**A94**, 356, 1936.
5. A. J. Bradley, A. H. Jay, Proc. Physic. Soc. (London), **44**, 563, 1932; **45**, 507, 1933.
6. A. E. van-Arkel, Z. Krist., **67**, 235, 1928.
7. E. R. Jette, F. Foote, J. Chem. Phys., **3**, 605, 1935.
8. E. Friederich, L. Sittig, Z. allg. anorg. Chem., **143**, 293, 1925.



Определения плотности морской воды немногочисленны. Средние результаты, полученные разными авторами, приведены на табл. 1.

Глубины взятия проб не даны, так как ясно выраженной связи между изотопным составом и глубиной не было обнаружено, в противоречии с тем, что можно было ожидать на основании Больцмановского распределения<sup>1)</sup>. Настоящая работа также подтверждает отсутствие такой связи.

За исключением двух последних мест, где морская вода сильно опреснена, избыток плотности разных образцов колеблется между 1,0 и 2,3 γ<sup>2)</sup>. Исключение составляет проба из Баренцева моря (2,9 γ), которой вместе в тремя пробами из Берингова моря ограничивается то, что было до сих пор сделано в исследовании плотностей арктических вод. Как будет ниже показано, общее изменение плотности мало характерно, между тем как изменения в содержании дейтерия и тяжелого кислорода обнаруживают характерные закономерности.

### Методика анализа

Методика, примененная для изотопного анализа, была подробно описана в предыдущей статье<sup>1)</sup>. К сказанному там надо добавить следующее.

Измерения с концентратами  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ , полученными в нашей лаборатории<sup>8)</sup>, дали для разности показателей преломления чистых  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  величину +0,00069 (20°, желтая линия  $\text{He}^3$ ) вместо принятого раньше старого числа Льюиса и Лютена<sup>9)</sup>: +0,0008). Для разности плотностей  $\text{D}_2\text{O}^{16}$  и обыкновенной воды принято число +0,1073 согласно новым измерениям Тронстада и Бруна<sup>10)</sup>, вместо прежнего +0,108. Это вносит малосущественные изменения в числовые коэффициенты формул для вычисления изотопного состава по разности  $\Delta d$  плотностей и  $\Delta n$  показателей преломления. Новые зависимости имеют вид:

$\Delta d_x = 0,1314 \Delta d - 20,44 \Delta n$ ;  $\Delta d_y = 0,8686 \Delta d + 20,44 \Delta n$ , где  $\Delta d_x$  и  $\Delta d_y$  — доли приращения плотности, зависящие от избыточного содержания дейтерия и тяжелого кислорода  $\text{O}^{18}$ .

Более существенно то, что новое определение разности показателей преломления  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  внесло значительную достоверность в значения коэффициентов вышеприведенных зависимостей. При осторожной оценке можно сейчас считать, что недостоверность в числовых значениях коэффициентов вносит в результат недостоверность порядка 2—3% от суммарной  $\Delta d$ , вместо прежних 20%.

Значительно более серьезную ошибку вносит в результат недостаточная точность интерферометрического измерения величины  $\Delta n$ . При точности определения равновесной температуры поплавок в 0,0015° и интерференционного сдвига в 1/70 полосы ( $\Delta n = 5,10^{-8}$  при кювете длины 8 см) недостоверность величин  $\Delta d_x$  и  $\Delta d_y$  равна 1,2—1,3 γ при точности их суммы в 0,3—0,4 γ. Правильность такой оценки ошибок подтверждается сравнением анализов сходных образцов и особенно совпадением совершенно независимых анализов на разных приборах, сделанных в разное время двумя или тремя сотрудниками нашей лаборатории. Эти сравнения показывают, что ошибка лишь в отдельных случаях достигала 1 γ для  $\Delta d_x$  или  $\Delta d_y$ .

Такое же сходжение получил С. Г. Демиденко<sup>2)</sup>, измеряя синтетические смеси из обыкновенной, „легкой“ (свободной от дейтерия), тяжелой за счет  $\text{D}_2\text{O}^{16}$  и тяжелой за счет  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  воды с изотопным составом, близким к разным природным водам.

Указанные границы точности, достаточные для изотопного анализа искусственно приготовленных концентратов, не могут считаться удовлетворительными для анализа природных вод, где изменения в изотопном составе часто перекрываются ошибками анализа. Однако для большинства образцов полуколичественные выводы об изменении отношений  $\text{H}:\text{D}$  и  $\text{O}^{16}:\text{O}^{18}$  все же могут быть сделаны с достаточной достоверностью.

Мы не уверены в возможности значительного увеличения точности анализа при известных в настоящее время методах. Увеличение точности интерферометрических измерений путем увеличения длины кюветок дало бы результат лишь при более тщательной очистке воды, которую мы довели не без затруднений до воспроизводимости, отвечающей точности измерений  $\Delta d$  и  $\Delta n$ , указанной выше. Более тщательная очистка связана с опасностью фракционирования изотопов, ошибки от которого могут уничто-

1) Вирт и др.<sup>6)</sup> указывают на связь плотности на разных глубинах с содержанием кислорода.

2) Ф. Уорлей<sup>7)</sup> нашел  $\Delta d = 0$  для океанской воды на глубине 4000—5000 м. Этот результат, повидимому, ошибочен.

3) При  $d_{\text{H}_2\text{O}^{18}} = d_{\text{D}_2\text{O}^{16}}$ .



Таблица 2  
Пробы ледовой воды

| № | Район                                    | Координаты<br>взятия пробы                   | Экспедиция                    | Дата          | Толщина<br>льдины<br>(м) | Горизонт<br>пробы       | Cl'        | $\Delta d_{\alpha}$<br>γ | $\Delta d_{\beta}$<br>γ |
|---|--|--|-------------------------------|---------------|--------------------------|-------------------------|------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | Папанинская льдина<br>с Северного полюса | 70°33' с. ш.<br>19°27' з. д.                 | Лагерь папанинцев             | 19/II 1938 г. | 3                        | Середина                | 196,10 м/л | -1,5                     | -4,5                    |
| 2 | То же                                    | То же  | То же                         | 19/II 1938 г. | 3                        | Низ                     | 284,15 м/л | -1,5                     | +5,0                    |
| 5 | Чукотское море                           | Траверс мыса Ван-карем, 15 миль<br>от берега | Ледокол "Красин"<br>(1936 г.) | 1/IX 1936 г.  | 0,8                      | Верхний слой<br>в 35 см | 167 м/л    | +3,0                     | 0                       |
| 6 | То же                                    | То же  | То же                         | 1/IX 1936 г.  | 0,8                      | Нижний слой<br>в 15 см  | 216 м/л    | -2,5                     | +0,5                    |

жить преимущества от более точных интерферометрических измерений. Мы сейчас заняты попытками в указанном направлении. Применяемое разными авторами вымывание избытков дейтерия и  $O^{18}$  обменными реакциями с пропускаемым через воду током газа или электролитическое разделение  $H_2$  и  $O_2$  с последующей их рекомбинацией с  $O_2$  или  $H_2$  нормального изотопного состава дают, как показывает изучение литературных данных, результаты, значительно уступающие в точности нашему методу.

Недавняя работа Рендаля и Лонгтейна<sup>11</sup>, посвященная методу поплавка, содержит расчет поправки на термическое расширение поплавка. Для применяемых нами поплавков из кварца в такой поправке не встречается надобности. Формулы этих авторов дают с достаточным приближением  $\Delta d = \Delta t (x - x^1)$  вместо применяем й нами  $\Delta d = \Delta t \cdot x$  ( $\Delta t$  — изменение равновесной температуры поплавка,  $x$  и  $x^1$  — кубические коэффициенты термического расширения воды и материала поплавка). При  $x = 2,5 \cdot 10^{-4}$  (около 25°) и  $x^1 = 0,015 \cdot 10^{-4}$  (кварц) поправка меньше 1%. Для стеклянных поплавков, применяемых этими авторами, поправка достигает 4%.

#### Результаты анализов

Нами были изучено 18 проб, взятых в экспедициях ВАИ на ледоколе „Красин“ в 1936 г., на судне „Нерпа“ в 1936 и 1937 гг. и во время Папанинского дрейфа в 1938 г. Как видно из прилагаемой карты, пробы были взяты в разных точках, обнимающих площадь между 73 и 90° с. ш.<sup>1)</sup> и между 19° з. д. и 173° в. д.

На табл. 2 даны сведения о пробах ледовой воды, а на табл. 3 — морской воды. Места и глубины взятия проб, равно как их соленость, даны по сведениям Химической лаборатории Всесоюзного арктического института. На табл. 4 даны результаты анализов, причем  $m$  означает число деления барабана интерферометра в кюветке 8 см (1 полоса = 14,4 дел.),  $t$  — равновесная температура поплавка в пробе,  $\Delta t$  — избыток ее над температурой в стандартной воде р. Днепра (подвергнутой точно такой же очистке, как и проба),  $\Delta n$  — разность показателей преломления пробы и стандартной воды. Нумерация 1-го столбца отвечает карте, а нуме-

<sup>1)</sup> Пробы льдины лагеря Папанина были взяты 19/II 1938 г. около восточных берегов Гренландии. К этому времени льдина имела толщину 3 м и одинаковый изотопный состав по толщине. Можно поэтому с уверенностью считать ее изотопный состав тем же, каким он был к началу дрейфа лагеря около Северного полюса.



Таблица 3  
Пробы морской воды

| №  | Район                    | № ВАИ | Координаты<br>взятия<br>пробы    | Экспеди-<br>ция                  | Дата            | Глубина моря (м) | Горизонт пробы (м) | Соленость (‰) | $\Delta d_x$<br>( $\gamma$ ) | $\Delta d_y$<br>( $\gamma$ ) |
|----|--------------------------|-------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|------------------|--------------------|---------------|------------------------------|------------------------------|
| 17 | Гренландское море 1)     |       | 70°30' с. ш.<br>13°30' в. д.     | Папанина                         | 22/II<br>1938   | —                | —                  | 34,97         | 0                            | +1,5                         |
| 3  | Восточно-Сибирское море  | 2003  | 70°10' с. ш.<br>173°31' в. д.    | Ледокол<br>„Красин“<br>(1936 г.) | 3 VIII<br>1936  | 22               | 0                  | 28,59         | -1,5                         | +4,0                         |
| 4  | Восточно-Сибирское море  | 2110  | Те же                            | Та же                            | 3/VIII<br>1936  | —                | 20                 | 31,04         | -2,0                         | +4,0                         |
| 7  | Северный Ледовитый океан | 9     | 81°48' с. ш.<br>58°30' в. д.     | в/с.<br>„Нерпа“<br>(1937 г.)     | 24/VIII<br>1937 | 138              | 0                  | 33,06         | +2,5                         | +0,5                         |
| 8  | Карское море             | 16Б   | 78°57' с. ш.<br>70°47' в. д.     | Та же                            | 7/X<br>1937     | 552              | 0                  | 34,22         | +2,0                         | -0,5                         |
| 9  | „ „                      | 19    | Те же                            | „                                | 7/X<br>1937     | 552              | 550                | 34,99         | +2,5                         | 0                            |
| 10 | „ „                      | 2     | 76°58',5 с. ш.<br>71°11',5 в. д. | „                                | 26/VII<br>1937  | 462              | 0                  | 33,95         | +2,0                         | 0                            |
| 11 | „ „                      | 4     | Те же                            | „                                | 26/VII<br>1937  | 462              | 460                | 35,01         | +2,0                         | 0                            |
| 15 | „ „                      | 21    | 76°31',7 с. ш.<br>81°52' в. д.   | „                                | 14/X<br>1937    | 62               | 0                  | 33,55         | +0,5                         | +2,5                         |
| 16 | „ „                      | 22Б   | Те же                            | „                                | 14/X<br>1937    | 62               | 61                 | 34,27         | +0,5                         | +2,5                         |
| 18 | „ „                      | 22А   | 76°18',7 с. ш.<br>69°00' в. д.   | в/с.<br>„Нерпа“<br>(1936 г.)     | 2/X<br>1936     | 116              | 25                 | 33,49         | +2,0                         | +0,5                         |
| 14 | „ „                      | 20    | 75°19',6 с. ш.<br>72°59',5 в. д. | Та же                            | 19/IX<br>1936   | 40               | 0                  | 11,92         | 0                            | +1,5                         |
| 12 | „ „                      | 16А   | 73°46',9 с. ш.<br>73°06' в. д.   | „                                | 30/VIII<br>1936 | 26               | Дно                | 31,04         | +3,0                         | -1,0                         |
| 13 | Северный Ледовитый океан | 1582  | 80°43',6 с. ш.<br>61°05',1 в. д. | в/с.<br>„Нерпа“<br>(1937 г.)     | 26/IX<br>1937   | 152              | 0                  | 32,97         | +2,0                         | 0                            |

рация 3-го столбца — номерам проб ВАИ. На табл. 2 и 3 даны округленные до 0,5  $\gamma$  значения  $\Delta d_x$  и  $\Delta d_y$  из табл. 4. На табл. 2 и 3 воды сгруппированы по районам, а на табл. 4 — по сходному изотопному составу.

#### Обсуждение результатов

Полученные нами результаты не обнаруживают связи ни с соленостью, ни с глубиной в пределах колебаний этих величин для наших проб. Увеличение плотности воды колеблется от 1,5 до 3,2  $\gamma$ , не обнаруживая определенных закономерностей. Ряд проб имеет более высокую плотность, чем все исследованные до сих пор образцы морской воды, кроме пробы около северных берегов Швеции, изученной Нейманом и Томфор (табл. 1). Повидимому, более высокая плотность арктических морей, чем остальных, может считаться установленным фактом.

1)  $t$  воды  $-0,8^\circ$ ; содержание  $Cl'$  19,36‰.

Таблица 4  
Изотопный состав вод и льдов

| №  | Место                    | № ВАН | $m$  | $\Delta n \cdot 10^6$ | $t$    | $\Delta t$ | $\Delta d$<br>(%) | $\Delta d_D$<br>(%) | $\Delta d_H$<br>(%) |
|----|--------------------------|-------|------|-----------------------|--------|------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| 1  | Льдина папанинцев        |       | +0,4 | +0,10 <sub>1</sub>    | 24,489 | +0,012     | +2,9              | -1,7                | +4,6                |
| 2  | " "                      |       | +0,4 | +0,10 <sub>1</sub>    | 23,791 | +0,013     | +3,2              | -1,6                | +4,8                |
| 3  | Восточно-Сибирское море  | 2003  | +0,3 | +0,07 <sub>6</sub>    | 23,815 | +0,010     | +2,4              | -1,6                | +4,0                |
| 4  | Восточно-Сибирское море  | 2110  | +0,4 | +0,10 <sub>1</sub>    | 23,832 | +0,009     | +2,2              | -1,8                | +4,0                |
| 5  | Льдина Чукотского моря   | III   | -0,5 | -0,12 <sub>6</sub>    | 23,818 | +0,013     | +3,2              | +3,0                | +0,2                |
| 6  | " "                      | I     | -0,4 | -0,10 <sub>1</sub>    | 23,819 | +0,013     | +3,2              | +2,5                | +0,7                |
| 7  | Северный Ледовитый океан | 9     | -0,4 | -0,10 <sub>1</sub>    | 24,558 | +0,011     | +2,8              | +2,4                | +0,4                |
| 8  | Карское море             | 16B   | -0,3 | -0,07 <sub>6</sub>    | 23,793 | +0,006     | +1,5              | +2,1                | -0,6                |
| 9  | " "                      | 19    | -0,4 | -0,10 <sub>1</sub>    | 23,817 | +0,010     | +2,5              | +2,4                | +0,1                |
| 10 | " "                      | 2     | -0,3 | -0,07 <sub>6</sub>    | 23,827 | +0,008     | +2,0              | +2,2                | -0,2                |
| 11 | " "                      | 4     | -0,3 | -0,07 <sub>6</sub>    | 23,823 | +0,009     | +2,2              | +2,2                | 0                   |
| 12 | " "                      | 16A   | -0,5 | -0,12 <sub>6</sub>    | 23,832 | +0,008     | +2,0              | +2,8                | -0,8                |
| 13 | Северный Ледовитый океан | 1582  | -0,3 | -0,07 <sub>6</sub>    | 23,824 | +0,008     | +2,0              | +2,2                | -0,2                |
| 14 | Карское море             | 20    | 0    | 0                     | 23,777 | +0,007     | +1,7              | +0,2                | +1,5                |
| 15 | " "                      | 21    | 0    | 0                     | 23,826 | +0,011     | +2,7              | +0,4                | +2,3                |
| 16 | " "                      | 22B   | 0    | 0                     | 23,835 | +0,012     | +2,9              | +0,4                | +2,5                |
| 17 | Гренландское море        |       | 0    | 0                     | 24,490 | +0,007     | +1,8              | +0,2                | +1,6                |
| 18 | Карское море             | 22A   | -0,3 | -0,07 <sub>6</sub>    | 24,598 | +0,014     | +3,5              | +2,0                | +1,5                |

Таблица 5  
Изотопный состав по группам

| Группа | № пробы | $\Delta d$ | $\Delta d_D$ | $\Delta d_H$ | $\bar{x}$ ‰ | $\bar{y}$ ‰ |
|--------|---------|------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| I      | 1—4     | +2,6       | -1,7         | +4,3         | -10         | +2,5        |
| II     | 5—13    | +2,4       | +2,4         | 0,0          | +14         | 0           |
| III    | 14—17   | +2,3       | +0,3         | +2,0         | +2          | +1,2        |

При сопоставлении изотопного состава проб можно сделать некоторые обобщающие выводы. По изотопному составу пробы можно разбить на три резко обособленные группы, как видно из табл. 4. Средний для каждой группы изотопный состав приведен на табл. 5, где также указаны отклонения содержания дейтерия ( $\bar{x}$ ) и  $O^{18}$  ( $\bar{y}$ ) от нормы<sup>1)</sup> в процентах.

В пределах одной группы отклонения в изотопном составе от средней величины редко превышают  $1/2 \gamma$ , в то время как самый изотопный состав в разных группах сильно различается.

В большинстве случаев можно установить сходный характер проб в пределах одной группы. К группе I относится льдина Северного полюса и вода Восточно-Сибирского моря (№ 1, 2, 3, 4). Новые данные достоверно установили перемещение вод и льдов по направлению от северных берегов Аляски мимо района между Северным полюсом и Землей Франца Иосифа к Гренландскому проливу и затем вдоль восточных берегов Гренландии<sup>12</sup>. Оба места взятия проб лежат на линии этого течения (см. карту) и Папанинская льдина составляет часть накового поля, образованного многолетними льдами, основная масса которых

1) Считая в стандартной воде  $\Delta d_x = +17,7 \gamma$  и  $\Delta d_y = +171 \gamma$  по отношению к чистой легкой воде  $H_2O^{16}$ .

образовалась, вероятно, значительно восточнее полюса. Эта группа отличается сильно пониженным содержанием дейтерия и сильно повышенным содержанием тяжелого кислорода.

К группе II относятся несколько проб, расположенных на одном течении, огибающем с востока северный конец Новой Земли (№ 8, 9, 10, 11) и резко обособленном от направления основного перемещения арктических вод<sup>1)</sup>.

Сходный изотопный состав имеют пробы, взятые около тех берегов, где преобладают береговые льды и где нет существенного поступления речных вод. К этим местам, также обособленным от основного течения и лежащим в областях завихрения течений, относятся берег Земли Франца Иосифа (пробы 7, 13) и берег Чукотского моря (пробы 5 и 6). Эта группа характеризуется сильно повышенным содержанием дейтерия и нормальным содержанием  $O^{18}$ .

К III группе принадлежат три пробы из Карского моря, лежащие на линии выноса воды из р. Оби (пробы 14, 15 и 16), и проба около восточного берега Гренландского моря (проба 17). Сходный изотопный состав в обоих районах, вероятно, случаен. Эта группа характеризуется нормальным содержанием дейтерия и повышенным содержанием  $O^{18}$ .

Пробу 18, взятую у северного берега Новой Земли, несколько сходную с группой II, пришлось выделить особо. В ней повышено содержание обоих тяжелых изотопов. Возможно, что близость берега обуславливает некоторое сходство состава этой пробы с пробами 5, 6, 7 и 13.

Принадлежность пробы 12, взятой у выхода Обской губы, к группе II не может быть сейчас объяснена.

Таким образом, все пробы за исключением двух, удовлетворительно укладываются в общую классификацию, основанную не на орографических признаках, а на сходном характере местностей и на принадлежности к общим течениям.

Характерных различий между изотопным составом морской воды и морских льдов не было обнаружено. Обращает на себя внимание близость изотопного состава группы I и снеговой воды<sup>1,2</sup>.

Предложенные до сих пор объяснения для повышенной плотности морской воды основаны на том, что главные массы атмосферной влаги образуются от испарения с морей, которое сопровождается обогащением воды легкими изотопами. Поэтому, конденсат этой влаги в виде рек и озер должен иметь меньшую плотность, чем морская вода<sup>3, 5, 13</sup>. Простой расчет дает для  $\Delta d_x$  и  $\Delta d_y$  величины одного знака и одного порядка. Подтверждением этого расчета служит работа фракционной колонки<sup>8</sup>. Полученные нами данные, где, при сходных  $\Delta d$ , доли  $\Delta d_x$  и  $\Delta d_y$  сильно различаются по величине и даже по знаку, заставляют отбросить такое простое объяснение. К этому же выводу приводит изучение изотопного состава снега<sup>1</sup>. Очевидно, что изотопный состав морских вод регулируется другими механизмами, которые смогут быть выяснены лишь после накопления более обширного материала.

Интересно также отметить, что именно пресные воды имеют очень постоянный изотопный состав, а в морских водах, количество которых в 300 раз больше, он сильно колеблется. Однако сопоставление количеств воды в разных частях земной коры показывает, что даже при значительных различиях в изотопном составе морей быстрый круговорот атмосферной влаги должен выравнивать изотопный состав пресных вод, гораздо меньше влияя на изотопный состав морей. Действительно, океаны и моря содержат  $1,4 \cdot 10^{18}$  т воды, а реки и озера<sup>14</sup> — лишь  $4 \cdot 10^{15}$  т. При содержании ее  $1,3 \cdot 10^{13}$  т в атмосфере<sup>15</sup> ежегодный круговорот составляет  $3,8 \cdot 10^{14}$  т, из которых  $\frac{1}{3}$  падает на сушу<sup>16</sup>.

<sup>1)</sup> Эти и дальнейшие данные основаны на картах течений из Большого Советского Атласа Мира БСАИ (карты 42 и 43).

Дальнейшее исследование покажет, насколько общий характер имеют закономерности, выведенные в настоящей работе на основании исследования лишь 18 образцов из 12 мест, но уже сейчас можно утверждать, что продолжение исследования изотопного состава морей и льдов составит важное звено в изучении проблем Арктики и океанографии.

Мы выражаем благодарность Химической лаборатории Всесоюзного арктического института за предоставление проб и сведений о них, а также С. Г. Демиденко за помощь в анализах.

### Выводы

1. Установлен изотопный состав 18 проб арктических вод и льдов (Папанинская льдина, Чукотское, Восточно-Сибирское, Карское и Гренландское моря, Северный Ледовитый океан).

2. По изотопному составу пробы сильно различаются. Их можно разбить на три резко обособленных группы с значительными положительными и отрицательными отклонениями в содержании тяжелых изотопов водорода и кислорода от нормы (речная вода).

3. Группы объединяют воды одинакового характера, лежащие по путям одних и тех же течений.

4. Предложенные раньше разными авторами объяснения разных плотностей морской и речной воды, основанные на фракционировании при испарении, несостоятельны.

5. Увеличена точность и достоверность предложенного раньше метода изотопного анализа природных вод.

Днепропетровск  
Институт физической химии АН УССР  
им. Л. В. Писаржевского  
Отделение химии изотопов

Поступило в редакцию  
15 июня 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, О. К. Скарре, Е. И. Донцова и М. М. Слуцкая, Журнал физич. химии, **10**, 731, 1937.
2. С. Г. Демиденко (в печати).
3. E. S. Gilfilan, J. Am. Chem. Soc., **56**, 406, 1934.
4. Ch H. Greene a. R. J. Voskuyl, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1649, 1934.
5. K. Neumann u. G. Tohmfor, Z. physik. Chem., **A 176**, 226, 1936.
6. H. E. Wirth, Th. G. Thomson a. C. L. Utterback, J. Am. Chem. Soc., **57**, 400, 1935.
7. F. P. Worley, Trans. R. Soc. New Zealand, **66**, 97, 1936.
8. О. К. Скарре и А. И. Бродский, ДАН СССР, **20**, 569, 1938.
9. G. N. Lewis a. D. B. Luten, J. Am. Chem. Soc., **55**, 5061, 1933.
10. L. Tronstad a. J. Brun, Trans. Farad. Soc., **34**, 766, 1938.
11. M. Randall a. B. Longtin, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., **11**, 44, 1939.
12. Н. Н. Зубов, Морские воды и льды, 313, 1938; В. Ю. Визе, Природа, **27**, 14, 1938.
13. E. H. Riesenfeld u. T. L. Chang, Ber., **69**, 1305, 1936.
14. В. И. Вернадский, Очерки геохимии, 98, 1934.
15. В. Гемфрис, Физика воздуха, 78, 1936.
16. Р. Берштейн и Б. Брюкман, Введение в метеорологию, 200, 1938.

ОПЫТНАЯ ПРОВЕРКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ  
СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Н. А. Шлезингер и Ф. П. Зоркин

В противоположность теории жидких растворов, термодинамике твердых растворов уделялось мало внимания. Все же некоторые шаги в этом направлении уже сделаны. Мы имеем в виду интересные работы Гримма и Герцфельда<sup>1,2</sup>, пытавшихся методами статистической механики вычислить энтропию и другие характеристические функции смешанных кристаллов. Однако отсутствие подходящего экспериментального материала затрудняло сравнение полученных выводов с опытом. Проверка теории Герцфельда и составляет задачу настоящего исследования.

Гримм и Герцфельд исходят из Борновской теории кристаллической решетки. Их работа, напечатанная в 1923 г., опирается, естественно, на классическую, а не на волновую механику. При вычислении энергии кристаллической решетки они принимают для потенциала отталкивания выражение вида  $\frac{\beta e^2}{r^{n'}}$ , где  $e$  — заряд иона,  $r$  — расстояние между двумя ионами,  $\beta$  — константа отталкивания,  $n'$  — некоторое число. Отсюда, как известно, получается энергия  $N$  пар катионов и анионов кристаллической решетки равной:

$$u = N \frac{e^2 a}{r} \left[ 1 - \frac{1}{n'} \right]. \quad (1)$$

Здесь  $a$  так называемая постоянная Маделунга, зависящая от вида решетки.

Выражение (1) дает<sup>3</sup> приблизительно правильные результаты для электронного сродства галогенов, для теплоты растворения солей, для теплоты диссоциации паров солей и т. д., однако в силу ряда соображений формула (1) тем не менее не может считаться совершенно верной. Поэтому Борн заменил<sup>3</sup> позднее выражение потенциала отталкивания  $\frac{\beta e^2}{r^{n'}}$  другим, с экспоненциальным множителем, согласным с выводами волновой механики, учел, далее, силы ван-дер-Ваальса, а также некоторые выводы Паулинга касательно квантово-механических взаимодействий ионов. Таким путем Борн получил более точную формулу для энергии кристаллической решетки. К сожалению, эта формула по своей сложности мало удобна в качестве фундамента для теории твердых растворов. Мы задались поэтому целью посмотреть, нельзя ли подходящим выбором числа  $n'$  в формуле (1) получить согласие теории с опытом, оставаясь на почве выражения (1) для энергии кристаллической решетки.

При известных ограничениях, выполненных в случае изученных нами смешанных кристаллов, можно распространить формулу (1) и на них. Параметр кристаллической решетки смешанного кристалла оказывается функцией параметров обеих составляющих его солей; в нашем случае бромистого калия ( $a$ ) и хлористого калия ( $b$ ), а именно для кристалла,

содержащего молярную дробь  $x$  бромистого калия, Гримм и Герцфельд находят:

$$r^n = b^n (1 + \gamma_n x), \quad (2)$$

где

$$n = n' - 1; \quad \gamma_n = \frac{a^n}{b^n} - 1.$$

Гримм и Герцфельд предполагали, что  $n$  равно 3. Однако проверить свое предположение они не смогли ни на основании объемов смешанных кристаллов, ни на основании теплоты их образования, так как имеющийся опытный материал очень далек от требуемой для этой цели точности.

От вычисления энергии смешанного кристалла Герцфельд перешел к вычислению его энтропии. Она складывается из двух частей. Первая часть обусловлена возможностью различных распределений ионов (в нашем случае хлора и брома) в узлах кристаллической решетки; вторая же часть связана с тепловыми колебаниями. Зная энергию и энтропию, легко вычислить свободную энергию смешанного кристалла, а затем и химические потенциалы его составных частей. Отсылая читателя за выводами к статье Герцфельда, приведем прямо нужную нам для дальнейших расчетов формулу для активности ( $a_1$ ) бромистого калия в смешанном кристалле:

$$-\ln a_1 = \frac{u_0}{bkT} \frac{1}{(1 + \gamma_n x)^{1/n}} \left[ 1 - \gamma_n \frac{1-x}{n(1 + \gamma_n x)} \right] + \frac{A}{n} \ln [1 + \gamma_n x] + \frac{A}{n} \gamma_n \frac{1-x}{1 + \gamma_n x} - A \ln \frac{a}{b} - \ln x - 6 \ln \frac{h\nu}{kT} \quad (3)$$

В этой формуле  $u_0$  означает выражение  $Ne^2 a \left(1 - \frac{1}{n'}\right)$  в формуле (1);  $k$  — постоянная Больцмана;  $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — геометрическое среднее из всех частот колебаний кристаллической решетки. Величина  $A$  равна, по Герцфельду, 9.

Для проверки теории Герцфельда и для установления значения показателя степени в законе отталкивания мы избрали следующий путь. Мы вычислили на основании теории Герцфельда коэффициенты активности бромистого калия в смешанных кристаллах его с хлористым калием для ряда концентраций. С другой стороны, мы определили те же коэффициенты опытным путем и искали то значение показателя степени  $n$ , которое дает наилучшее совпадение вычисленных и найденных коэффициентов активности. Ход проверки был следующий.

Вычисление коэффициента активности по теории Герцфельда производилось нами, исходя из формулы (3). Она сразу дает так называемый рациональный коэффициент активности, т. е. отношение активности бромистого калия к его молярной дроби в смешанном кристалле ( $f = \frac{a_1}{x}$ ), а именно:

$$-\ln f = \frac{u_0}{bkT} \frac{1}{(1 + \gamma_n x)^{1/n}} \left[ 1 - \frac{\gamma_n}{n} \frac{1-x}{1 + \gamma_n x} \right] + \frac{A}{n} \ln (1 + \gamma_n x) + \frac{A}{n} \gamma_n \frac{1-x}{1 + \gamma_n x} + \text{const.} \quad (4)$$

При числовых расчетах мы принимали  $A=9$ , согласно указаниям Герцфельда. Величина  $\frac{u_0}{b}$  означает энергию решетки чистого хлористого калия: она принята<sup>4</sup> нами равной 163 больших калорий на грамм-эквивалент. Параметры бромистого и хлористого калия равны<sup>5</sup>:  $a=3,285 \cdot 10^{-8}$  см,  $b=3,138 \cdot 10^{-8}$  см. Вычисление производилось для  $35^\circ \text{C}$ .



Таким образом, множитель  $\frac{u_0}{bkT}$  равнялся 266,17. Ход дальнейшего расчета не нуждается в пояснении.

Опытное определение коэффициента активности  $f$  основывается на следующих соображениях. Условием равновесия между раствором и выделяющимися из него смешанными кристаллами является равенство парциальных молярных свободных энергий (химических потенциалов) любого компонента, например бромистого калия, в обеих фазах, т. е.:

$$\bar{F}_1 = \bar{F}'_1, \quad (5)$$

где жидкая фаза отмечена индексом (') наверху.

Из определения активности имеем:

$$\bar{F}_1 = \bar{F}_1^\circ + RT \ln a_1, \quad (6)$$

$$\bar{F}'_1 = \bar{F}'_1^\circ + RT \ln a'_1, \quad (7)$$

где величины с индексом  $^\circ$  относятся к „нормальному“, т. е. стандартному, состоянию. Подставляя (6) и (7) в (5), находим

$$\frac{\bar{F}'_1^\circ - \bar{F}_1^\circ}{RT} = \ln \frac{a_1}{a'_1}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) вытекает, что активность бромистого калия в обеих фазах пропорциональна:

$$\frac{a_1}{a'_1} = K, \quad (9)$$

где  $K$  — постоянная величина.

Введем теперь коэффициенты активности (6), а именно, для твердой фазы, как уже было сделано выше, рациональный коэффициент активности:

$$f = \frac{a_1}{x}, \quad (10)$$

а для жидкой — так называемой практический коэффициент активности определяемый равенством:

$$\varphi = \frac{a'_1}{m}, \quad (11)$$

где  $m$  означает молярность бромистого калия, т. е. число молей бромистого калия в растворе, приходящееся на 1000 г воды. Уравнение (9) дает теперь:

$$\frac{xf}{m_1 \varphi} K \text{ или } f = K \frac{m_1}{x} \varphi. \quad (12)$$

Мы видим, что в выражение коэффициента активности входит множитель  $K$ , зависящий по уравнениям (8) и (9) от выбора стандартных состояний.

Выберем стандартное состояние для твердой фазы так, чтобы:

$$\lim \left[ \frac{a_1}{x} \right]_{x=0} = 1 \quad (13)$$

или, иначе говоря [ср. уравнения (10) и (12)], так, чтобы:

$$K \cdot \lim \left[ \frac{m_1}{x} \varphi \right]_{x=0} = 1. \quad (14)$$

Тогда постоянная  $K$  получает значение<sup>1)</sup>:

$$K = \frac{1}{\lim \left[ \frac{m_1}{x} \varphi \right]_{x=0}} \quad (15)$$

Подстановка (15) в (12) дает окончательное решение задачи:

$$f = \frac{m_1}{x} \varphi / \lim \left[ \frac{m_1}{x} \varphi \right]_{x=0} \quad (16)$$

Таким образом, удается свести определение коэффициента активности  $f$  бромистого калия в смешанном кристалле к измерению коэффициента его активности  $\varphi$  в жидком растворе и к изучению равновесия между кристаллами и раствором. Коэффициент активности бромистого калия в растворе был вычислен нами следующим образом.

Известно<sup>7</sup>, что коэффициенты активности хлористого и бромистого калия в водных растворах хорошо выражаются, вплоть до высоких концентраций, выведенной Хюккелем<sup>8</sup> формулой<sup>1)</sup>:

$$\lg \varphi = \frac{0,354 \sqrt{2c}}{1 + A \sqrt{2c}} + B \cdot 2c - \lg(1 + 0,0036m). \quad (17)$$

Здесь  $c$  означает нормальность раствора, т. е. число молей соли в литре раствора,  $m$  — молярность, т. е. число молей соли, приходящееся на 1000 г воды в растворе.

Множитель 2 обусловлен бинарностью солей. Константа  $A$  равна  $0,232 \cdot 10^8 a$  ( $a$  — средний диаметр обоих ионов соли). Константа  $B$  учитывает понижение диэлектрической постоянной воды растворенной солью. Обе константы подбираются так, чтобы обеспечить наилучшее совпадение с опытом. В нашем случае формула (17) непосредственно неприменима, так как в растворе присутствуют одновременно две соли: хлористый и бромистый калий. Хюккель<sup>8</sup> показал, правда, как вести вычисления и в этом случае, однако он вводит заведомо неточные допущения для упрощения расчетов, которые тем не менее остаются крайне громоздкими.

Мы пошли иным путем. Воспользовавшись близостью коэффициентов активности  $\varphi_1$  бромистого калия и  $\varphi_2$  хлористого калия, мы сочли возможным поступить следующим образом. Из состава и удельного веса раствора находилась его нормальность  $c$  (число молей солей в литрах) и молярность  $m$  (число молей солей на килограмм воды). По формуле (17) мы вычисляли коэффициенты  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , подставляя вместо  $c$  и  $m$  найденные, как только что указано, величины. Значения констант приняты следующие:

|                            | $A$  | $B$    |
|----------------------------|------|--------|
| Для бромистого калия . . . | 0,78 | 0,0204 |
| Для хлористого калия . . . | 0,76 | 0,0171 |

Коэффициент активности  $\varphi$  бромистого калия в нашем растворе находился по формуле:

$$\varphi = x' \varphi_1 + (1 - x') \varphi_2, \quad (18)$$

где  $x'$  означает долю молей бромистого калия среди обеих растворенных солей (в отличие от  $x$ , означающего ту же долю для смешанного кристалла).

1) Необходимо отметить, что хотя при  $x=0$  имеем  $m=0$ , однако  $\varphi$  отнюдь не равно единице, ибо  $\varphi=1$  в растворе, бесконечно разбавленном относительно всех видов ионов, чего в нашем случае нет, так как раствор насыщен относительно  $KCl$ .  
2) У Хюккеля отсутствует последний член, так как он дает (ср. формулу 30а на стр. 101) не практический, а рациональный коэффициент активности.

Величину  $x'$  легко было найти из состава раствора. Коэффициентом  $\varphi$ , полученным этим путем, мы и пользовались в формуле (16) для всех наших расчетов.

Мы еще раз подчеркиваем приближенный характер вычисленного нами значения  $\varphi$ , но полагаем его достаточно близким к истине: значения  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  разнятся не более, чем на 8 или 9%, а потому принятое нами значение  $\varphi$  может отличаться от истинного в худшем случае лишь на 2 или 3%. Не может внести большой ошибки и то обстоятельство, что для вычислений, относящихся к 35°С, мы используем коэффициенты активности, найденные для водных растворов при 25°С, как то делалось многократно другими исследователями.

Чтобы перейти от коэффициента активности бромистого калия в растворе ( $\varphi$ ) к интересующему нас коэффициенту его активности в смешанном кристалле ( $f$ ), надо, согласно формуле (16), знать состав кристаллов ( $x$ ), отвечающий молярности (16) бромистого калия в данном растворе. Для нахождения отношения  $\frac{m}{x}$  мы воспользовались опубликованным нами<sup>9</sup> измерениями равновесий между водными растворами бромистого и хлористого калия и выделяющимися из этих растворов смешанными кристаллами. Отсылая интересующихся за всеми деталями к указанному сообщению, отметим только, что постановка опытов действительно гарантировала наличие равновесия. Нужный для дальнейших расчетов опытный материал приводится в табл. 1, составленной на основании цитированной нашей работы.

На основании опытного материала табл. 1 было произведено вычисление коэффициента активности  $f$  бромистого калия в смешанных кристаллах его с хлористым калием, согласно формулам: (17), (18) и (16). Результаты вычисления приведены в табл. 2, все обозначения которой уже были объяснены выше.

Таблица 1

Состав жидкой и твердой фаз в системе KCl — KBr — H<sub>2</sub>O при  $t = 35^\circ$ 

| №<br>п/п.        | Удельный<br>вес<br>$d_{4^\circ}^{35^\circ}$ | г солей<br>в 100 г раствора |       | г солей<br>в 100 г чистого <sup>1)</sup> кристалла |        |
|------------------|---|-----------------------------|-------|--|--------|
|                  |   | KCl                         | KBr   | KCl  | KBr    |
| 1                | 1,186                                       | 28,04                       | 0,18  | 99,881   | 0,119  |
| 2 <sup>2)</sup>  | 1,186                                       | 27,40                       | 0,61  | 99,584   | 0,416  |
| 3                | 1,192                                       | 26,79                       | 1,60  | 98,879   | 1,121  |
| 4                | 1,198                                       | 26,46                       | 2,91  | 97,701   | 2,299  |
| 5                | 1,221                                       | 23,69                       | 7,30  | 93,836   | 6,164  |
| 6                | 1,224                                       | 23,08                       | 8,15  | 92,916   | 7,084  |
| 7                | 1,239                                       | 21,65                       | 10,68 | 90,382   | 9,618  |
| 8                | 1,242                                       | 21,75                       | 11,12 | 89,656   | 10,344 |
| 9                | 1,253                                       | 20,67                       | 13,02 | 87,630   | 12,370 |
| 10               | 1,265                                       | 20,14                       | 14,63 | 84,485   | 15,515 |
| 11               | 1,320                                       | 14,23                       | 24,24 | 56,188   | 43,812 |
| 12               | 1,324                                       | 13,76                       | 25,22 | 52,852   | 47,148 |
| 13 <sup>3)</sup> | 1,349                                       | 10,64                       | 30,18 | 27,651   | 72,349 |
| 14 <sup>2)</sup> | 1,350                                       | 10,34                       | 30,40 | 26,143   | 73,857 |
| 15               | 1,359                                       | 9,19                        | 32,11 | 20,160   | 79,840 |
| 16 <sup>2)</sup> | 1,373                                       | 5,09                        | 36,50 | 8,593  | 91,407 |

Наконец, мы произвели вычисление коэффициента активности  $f$  бромистого калия в смешанных кристаллах его с хлористым калием на

1) Состав твердой фазы рассчитан на чистый (т. е. свободный от маточного раствора) кристалл. Подробнее см. в нашей работе, цитированной выше.

2) Взято среднее из двух хорошо согласующихся опытов.

3) Взято среднее из трех хорошо согласующихся опытов.

Таблица 2

Вычисление коэффициента активности бромистого калия в смешанных кристаллах KCl (KBr) при 35°, исходя из формулы Хюккеля

| № п/п. | c     | m     | $\varphi_2(\text{KCl})$ | $\varphi_1(\text{KBr})$ | $x'$   | $\varphi$ | $m_1(\text{KBr})$ | $x \cdot 10^2$ | $\frac{m_1 \varphi}{x} \cdot 10^{-2}$ | f    |
|--------|-------|-------|-------------------------|-------------------------|--------|-----------|-------------------|----------------|---------------------------------------|------|
| 1      | 4,478 | 5,260 | 0,5655                  | 0,6135                  | 0,0040 | 0,5657    | 0,021             | 0,075          | 0,158                                 | 0,99 |
| 2      | 4,418 | 5,177 | 0,5552                  | 0,6126                  | 0,0139 | 0,5659    | 0,072             | 0,261          | 0,155                                 | 0,97 |
| 3      | 4,444 | 5,205 | 0,5655                  | 0,6132                  | 0,0361 | 0,5672    | 0,183             | 0,704          | 0,152                                 | 0,95 |
| 4      | 4,544 | 5,370 | 0,5657                  | 0,6144                  | 0,0644 | 0,5688    | 0,346             | 1,450          | 0,136                                 | 0,85 |
| 5      | 4,628 | 5,493 | 0,5662                  | 0,6157                  | 0,1618 | 0,5734    | 0,889             | 3,954          | 0,129                                 | 0,81 |
| 6      | 4,627 | 5,493 | 0,5660                  | 0,6156                  | 0,1810 | 0,5750    | 0,995             | 4,558          | 0,126                                 | 0,79 |
| 7      | 4,710 | 5,615 | 0,5666                  | 0,6170                  | 0,2360 | 0,5785    | 1,395             | 6,249          | 0,123                                 | 0,77 |
| 8      | 4,783 | 5,737 | 0,5668                  | 0,6180                  | 0,2426 | 0,5792    | 1,392             | 6,741          | 0,120                                 | 0,75 |
| 9      | 4,844 | 5,830 | 0,5670                  | 0,6189                  | 0,2830 | 0,5817    | 1,650             | 8,125          | 0,118                                 | 0,74 |
| 10     | 4,972 | 6,023 | 0,5680                  | 0,6211                  | 0,3126 | 0,5846    | 1,883             | 10,320         | 0,107                                 | 0,67 |
| 11     | 5,209 | 6,410 | 0,5691                  | 0,6247                  | 0,5162 | 0,5978    | 3,309             | 32,817         | 0,060                                 | 0,38 |
| 12     | 5,249 | 6,497 | 0,5690                  | 0,6250                  | 0,5346 | 0,5989    | 3,473             | 35,849         | 0,058                                 | 0,36 |
| 13     | 5,347 | 6,699 | 0,5689                  | 0,6260                  | 0,6398 | 0,6054    | 4,285             | 62,110         | 0,042                                 | 0,26 |
| 14     | 5,320 | 6,650 | 0,5690                  | 0,6255                  | 0,6480 | 0,6056    | 4,309             | 63,899         | 0,041                                 | 0,26 |
| 15     | 5,341 | 6,696 | 0,5689                  | 0,6257                  | 0,6864 | 0,6079    | 4,495             | 71,272         | 0,039                                 | 0,24 |
| 16     | 5,147 | 6,417 | 0,5670                  | 0,6218                  | 0,8180 | 0,6118    | 5,249             | 86,950         | 0,037                                 | 0,23 |

Примечание. Значение  $\frac{m_1}{x} \varphi \cdot 10^{-2}$  при  $x=0$  принято равным 0,160.

Таблица 3

Значение логарифма коэффициента активности бромистого калия в смешанных кристаллах, найденные опытным путем и полученные по теоретической формуле (4) в предположении  $n=4$

| № п/п. | $x \cdot 10^2$ | $f_{on}$ | $-\lg f_{on}$ | $-\lg f_{выч} + const$ | $-\lg f_{выч}$ | $f_{выч}$ |
|--------|----------------|----------|---------------|------------------------|----------------|-----------|
| 1      | 0,075          | 0,99     | 0,0043        | 110,0172               | 0,0361         | 0,92      |
| 2      | 0,261          | 0,97     | 0,0132        | 110,0228               | 0,0417         | 0,91      |
| 3      | 0,704          | 0,95     | 0,0223        | 110,0319               | 0,0508         | 0,89      |
| 4      | 1,450          | 0,85     | 0,0706        | 110,0397               | 0,0586         | 0,87      |
| 5      | 3,954          | 0,81     | 0,0915        | 110,0683               | 0,0877         | 0,82      |
| 6      | 4,558          | 0,79     | 0,1024        | 110,0767               | 0,0956         | 0,80      |
| 7      | 6,249          | 0,77     | 0,1135        | 110,1004               | 0,1193         | 0,76      |
| 8      | 6,741          | 0,75     | 0,1249        | 110,1036               | 0,1226         | 0,75      |
| 9      | 8,125          | 0,74     | 0,1308        | 110,1204               | 0,1393         | 0,73      |
| 10     | 10,320         | 0,67     | 0,1739        | 110,1521               | 0,1710         | 0,67      |
| 11     | 32,817         | 0,38     | 0,4202        | 110,3793               | 0,3982         | 0,39      |
| 12     | 35,849         | 0,36     | 0,4437        | 110,4098               | 0,4287         | 0,37      |
| 13     | 62,110         | 0,26     | 0,5850        | 110,5638               | 0,5827         | 0,26      |
| 14     | 63,899         | 0,25     | 0,5850        | 110,5638               | 0,5827         | 0,26      |
| 15     | 71,272         | 0,24     | 0,6198        | 110,5961               | 0,6150         | 0,24      |
| 16     | 86,960         | 0,23     | 0,6383        | 110,6238               | 0,6427         | 0,23      |

Примечание. Const принята равной 109,9811.

основании выведенной нами из теории Герцфельда чисто теоретической формулы (4), в предположении  $n$ , равного 3; 4; 4,5; 5. В виду крайней утомительности вычислений, требующих настолько большой точности, что пятизначные логарифмы оказываются неприменимы, мы ограничились вычислением величины  $\lg f$  для кристаллов составов, отвечающих № 2, 7, 11, 16 табл. 1 и 2. Формула (4) содержит аддитивную константу. Мы подбирали ее так, чтобы вычисленный  $\lg f$  совпал возможно лучше с логарифмом найденного опытным путем коэффициента активности  $f$ , с логарифмом найденного опытным путем коэффициента активности  $f$ , фигурирующего в последнем столбце табл. 2. При этом оказалось, что

для  $n=4$  получается хорошее совпадение вычисленных и найденных опытным путем значений. Наоборот, при  $n=3; 4,5; 5$  получается ясное расхождение. После того как таким образом было установлено, что показатель степени  $n$  равен именно 4, мы произвели с этим значением расчет по формуле (4) для всех 16 изученных нами составов смешанных кристаллов.

Результат расчета приведен в табл. 3.

Последний столбец табл. 3 содержит вычисленные коэффициенты активности.

Из табл. 3 видно, что вычисленные теоретически коэффициенты активности прекрасно совпадают с найденными опытным путем. Расхождение получается только для первых трех номеров, т. е. для смешанных кристаллов, содержащих меньше одного молярного процента бромистого калия. При хорошо известной трудности определения малых количеств брома в присутствии большого избытка хлора, в случае этих кристаллов заранее можно было ожидать меньшей точности наших экспериментальных данных.

Мы считаем, таким образом, доказанным настоящей работой, что развитая Герцфельдом теория смешанных кристаллов прекрасно подтверждается опытом в случае смешанных кристаллов бромистого и хлористого калия, если принять, что в выражении (1) энергии кристаллической решетки показатель степени  $n'$ , равный  $n+1$ , имеет значение 5.

### Выводы

1. Дан метод опытного определения коэффициентов активности компонентов смешанного кристалла двух веществ.
2. Доказана правильность термодинамической теории смешанных кристаллов.
3. Доказано, что показатель степени в выражении энергии кристаллической решетки хлористого и бромистого калия необходимо принять для согласования теории с опытом, равным 5.

Саратовский университет  
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило в редакцию  
5 мая 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, Z. Physik, **16**, 77, 1923.
2. K. F. Herzfeld, Z. Physik, **16**, 84, 1923.
3. Max Born u. Joseph E. Mayer, Z. Physik, **75**, 1, 1932.
4. Handb. der Physik, **24**, 440, 1927.
5. Ibid., **24**, 334, 1927.
6. Г. Фалькенгаген, Электролиты, 76—77, ОНТИ, 1935.
7. Herbert S. Harned a. Stuart M. Douglas, J. Am. Chem. Soc., **48**, 3095, 1926;  
Herbert S. Harned, J. Am. Chem. Soc., **51**, 416, 1929.
8. E. Hückel, Physik. Z., **26**, 123, 1925, см. формулу (100) (обозначения несколько иные).
9. Н. А. Шлезингер, Ф. П. Зоркин и Л. В. Новоженова, Журнал прикл. химии, **11**, 9, 1938.

## ИЗМЕНЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОЙ МЕДИ В ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ С ТЕМПЕРАТУРОЙ

А. А. Занько и Я. А. Сатуновский

Различие масс и нулевых энергий окиси дейтерия и обыкновенной воды вызывает различие в спектрах поглощения ионов, гидратированных обыкновенной и тяжелой водой. Для  $\text{Cu}^{++}$  (также для  $\text{Co}^{++}$  и  $\text{Ni}^{++}$ ) А. И. Бродский и А. А. Занько<sup>1</sup> обнаружили уменьшение интенсивности и симметричное сжатие полос поглощения при переходе от легкой воды к тяжелой. Найденные факты подтверждались экспериментальными данными позднейшей работы Дума<sup>2</sup>, изучавшего спектры поглощения твердых кристаллогидратов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Влияние температуры на поглощение  $\text{Cu}^{++}$  до настоящего времени исследовано недостаточно. Кроме общих указаний о температурных искажениях энергетических уровней, в литературе встречаются зачастую противоречивые сведения. Например, Мюллер<sup>3</sup> не нашел влияния температуры на кривую поглощения  $\text{CuSO}_4$  в воде, а Грюнбаум<sup>4</sup> указывает на значительный температурный эффект.

Для внесения большей ясности в вопрос об истинной причине и характере изотопного и температурного эффектов нами было измерено поглощение раствора  $\text{CuSO}_4$  одной и той же концентрации (0,3716 N) в  $\text{H}_2\text{O}$  и в 43,5%  $\text{D}_2\text{O}$  при температурах 20 и 60°.

Был применен спектрофотометр Кенига—Мартенса (новая модель) со специально сконструированными нами термостатом и нагревателем кювет. Измерения велись дифференциальным методом. Источником света являлась 50 W лампа накаливания. Методика приготовления растворов сернокислой меди была та же, что и в предыдущей работе<sup>5</sup>.

На рис. 1 даны кривые поглощения растворов  $\text{CuSO}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и в 43,5%  $\text{D}_2\text{O}$  при 20° (две нижние кривые) и 60° (две верхние кривые). Как видно из рисунка, повышение температуры на 40° однотипно изменяет коэффициент поглощения обоих растворов: при нагревании поглощение возрастает и сдвигается в сторону фиолетовой части спектра. Различна лишь величина изменения поглощения, вызванная температурой: для раствора в  $\text{D}_2\text{O}$  она меньше, чем для раствора в  $\text{H}_2\text{O}$ .

В исследованном участке спектра ( $\lambda = 540 - 650 \text{ m}\mu$ ) для всех длин волн отношение изменения коэффициента поглощения раствора в  $\text{D}_2\text{O}$  к изменению коэффициента поглощения раствора в  $\text{H}_2\text{O}$  остается приблизительно постоянным:

$$\frac{\Delta E_{\text{D}_2\text{O}}}{\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}} \cong 0,8. \quad (1)$$

Близко к приведенной величине и отношение коэффициента поглощения раствора в  $\text{D}_2\text{O}$  к раствору в  $\text{H}_2\text{O}$  при 20°.

В соответствии с (1) отношение разностей между коэффициентами поглощения раствора в  $\text{H}_2\text{O}$  и в  $\text{D}_2\text{O}$  при 20° к разностям при 60° не остается постоянным для разных длин волн, а меняется в данном участке спектра линейно.

Рост коэффициентов поглощения при нагревании данного раствора может вызываться двумя причинами:

1) изменением числа поглощающих частиц;

2) изменением поглощательной способности частиц, т. е. вероятности поглощения.

Литературные данные<sup>6</sup> заставляют нас отвергнуть возможность неполной диссоциации примененных электролитов и приписать наблюдаемый эффект изменению вероятности поглощения.

Полученные нами результаты в известной мере близки к закономерностям, обнаруженным для спектров поглощения  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  в обыкновенной и тяжелой воде Фиалковской и Катченковым<sup>7</sup>. Анализируя данные этих авторов, можно вывести следующее заключение: эффект смещения для  $\text{Nd}^{3+}$  исчезает при определенных температурах легководного и тяжеловодного растворов. Так же в исследованном нами случае для  $\text{Cu}^{2+}$  при температуре раствора в  $\text{H}_2\text{O}$   $-20^\circ$  и растворе в  $43,5\%$   $\text{D}_2\text{O}$  около  $50^\circ$  кривые можно точно совместить.

Смещение же полос поглощения  $\text{Nd}^{3+}$  (при переходе от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{D}_2\text{O}$ ) в фиолетовую сторону, отличное от смещения для  $\text{Cu}^{2+}$  (в красную сторону), правдоподобно объяснить тем, что исследовались две разные ветви полосы (нами велись измерения коротковолновой ветви полосы  $\text{Cu}^{2+}$ , лежащей в видимой части спектра). Некоторое подтверждение этому можно найти, сравнивая работу Фиалковской и Катченкова с результатами исследований Бема,<sup>8</sup> Дума<sup>9</sup> и Мерца<sup>10</sup>. Экспериментальные данные всех трех авторов указывают на сжатие групп линий спектров, аналогичное сжатию полос поглощения, благодаря чему обе ветви смещаются в противоположные стороны<sup>1)</sup>.

Как в работе Фиалковской и Катченкова, так и в нашей работе изменение вероятности поглощения с температурой сейчас еще не может быть полностью объяснено. Так как повышение температуры вызывает тот же эффект, что замена  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$ , и в первом случае эффект вызван изменением силового поля, то есть основания считать, что та же причина влияет и во втором случае. Таким образом, обычный изотопный эффект, вызванный одним лишь изменением масс, во всяком случае, не является основной причиной изотопного сдвига.

1) Противоречит приведенным данным статья Гайна и Бера<sup>11</sup>, изучавших окраску  $\text{AgMnO}_4$  и обнаруживших расширение полосы поглощения при переходе от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{D}_2\text{O}$ . Эта работа нуждается в проверке.

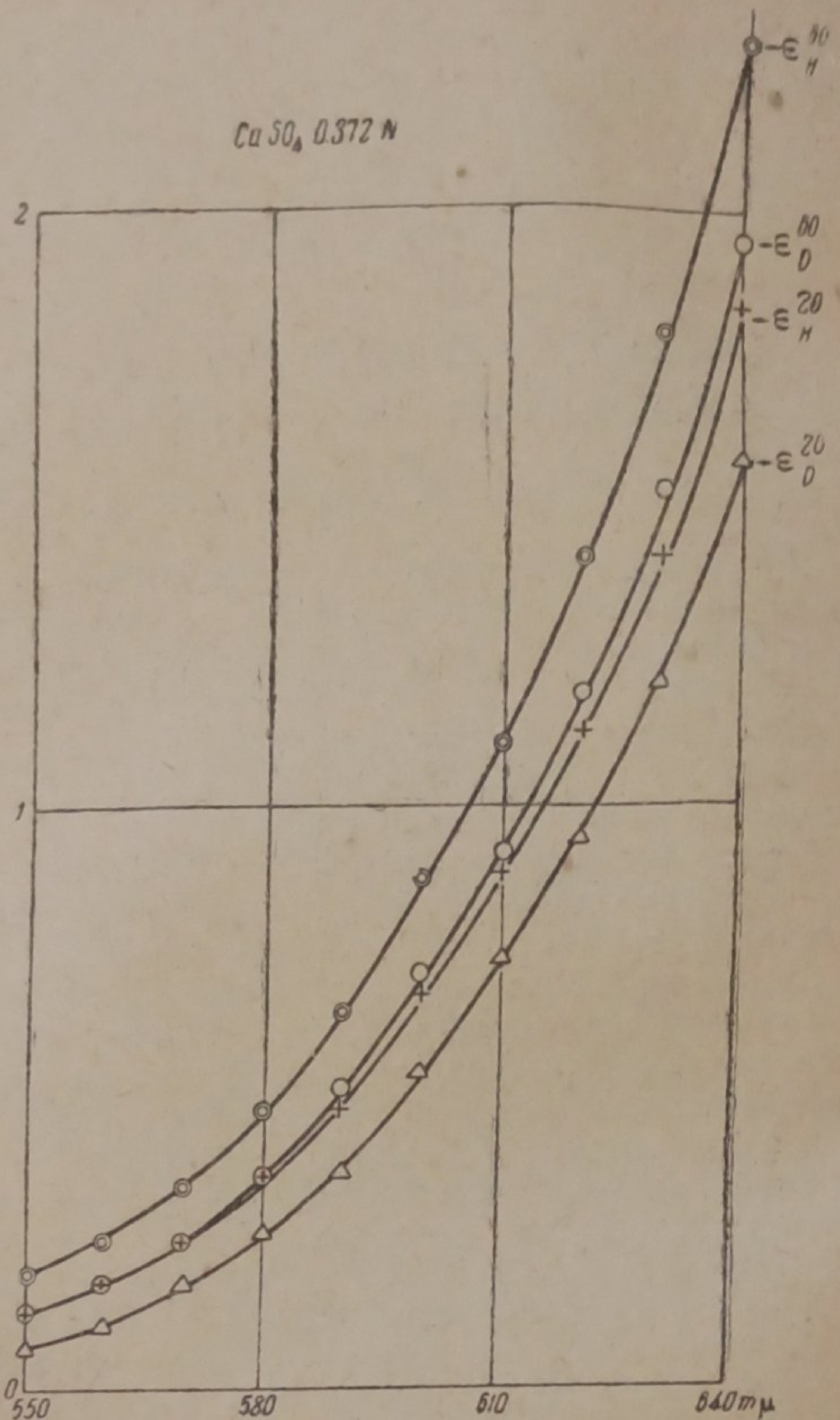


Рис. 1

Мы выражаем благодарность А. И. Бродскому за предложенную тему, советы и помощь в обработке данных. Работа будет нами продолжаться в направлении исследования других окрашенных ионов.

Днепропетровск  
Академия Наук УССР  
Институт физической химии им. акад.  
А. В. Писаржевского  
Отделение химии изотопов

Поступило в редакцию  
3 мая 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский и А. А. Занько, Журнал физич. химии, **8**, 953, 1936.
2. В. Duhm, Z. physik. Chem., **107**, 589, 1937.
3. E. Müller, Ann. der Physik [4], **12**, 767, 1903.
4. F. Grünbaum, Ann. der Physik [4], **12**, 1004, 1903.
5. А. А. Занько и А. И. Бродский, Журнал физич. химии, **11**, 73, 1938.
6. А. И. Бродский, Современная теория электролитов, ОНТИ, 1934.
7. О. В. Финалковская и С. М. Катченков, Журнал эксп. и теорет. физики, **8**, 288, 1938.
8. H. Böhm, Ann. der Physik, [5], **32**, 521, 1938.
9. В. Duhm, Z. physik. Chem., **B 38**, 359, 1937.
10. A. Merz, Ann. der Physik, [5], **28**, 570, 1937.
11. Fr. Hein u. G. Bähr, Z. physik. Chem., **B 38**, 270, 1937.



АНАЛИЗ БЕНЗИНОВ МЕТОДОМ РАМАН-СПЕКТРОВ. II<sup>1</sup>

М. В. Волькенштейн и Пт. П. Шорьгин

Те методы анализа состава моторного топлива, которыми пользуются в технике до настоящего времени, не могут считаться удовлетворительными. Химические методы являются слишком грубыми и громоздкими. Физико-химические методы, основанные на различной растворимости определяемых веществ (метод анилиновых точек) и т. д., также недостаточны в виду их неоднозначности. Физические методы анализа имеют то преимущество, что позволяют определять состав смеси, не влияя на нее.

Спектроскопическая методика позволяет определять не только групповой, но и индивидуальный состав смеси. Это имеет весьма существенное значение для характеристики топлива. Метод раман-спектров является здесь наиболее удобным. Его преимущества связаны с тем, что спектр получается в видимой области и состоит из достаточно резких линий, в то время как спектры поглощения смесей углеводородов лежат в инфракрасной и ультрафиолетовой области и состоят из полос.

Теория колебательных спектров многоатомных молекул показала<sup>2</sup>, что нормальные частоты несимметричной молекулы связаны с парциальными частотами отдельных связей соотношением:

$$\omega_i^2 = \nu_i^2 + \sum_k \frac{E_{ik}}{\nu_i^2 - \nu_k^2},$$

где  $E_{ik}$  — коэффициенты, характеризующие взаимодействие отдельных валентных связей, пропорциональные косинусу угла между ними и имеющие небольшое численное значение. Легко видеть, что при замене одних атомов другими процентное изменение высоких частот сохранившихся связей невелико. Таким образом, частоты порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$  являются характерными групповыми частотами и мало меняются при введении новых атомов в молекулу.

То же относится к частотам симметричных колебаний симметричных молекул или частей молекул, например к частотам бензольного кольца. Именно на этих обстоятельствах базируется возможность группового анализа смесей углеводородов методом раман-спектров. Дополнительные сведения по спектрам отдельных членов той или иной группы веществ позволяют осуществить также и определение индивидуального состава смеси.

Так как междумолекулярное взаимодействие в случае смеси углеводородов оказывает на раман-спектр ничтожное влияние<sup>3</sup>, для этих систем раман-спектры являются строго аддитивными, и анализ здесь вполне возможен.

Возможность количественного анализа по интенсивностям раман-линий базируется на теоретически обоснованной прямой пропорциональности интенсивности и концентрации. Данные Ганле и Гейденрейх<sup>4</sup>, указывающие на отклонение от прямой пропорциональности в области малых концентраций, требуют проверки и, может быть, получаются за счет таких явлений, как междумолекулярное взаимодействие.

## Методика

Съемки раман-спектров производились на трехпризменном спектрографе Штейнхейля с линейной дисперсией в области 4300 Å около 33 Å/мм. Каждая из исследованных фракций снималась как со светофильтром, так и без него, что позволяло легко устанавливать принадлежность раман-линий к тем или иным возбуждающим ртутным линиям. В некоторых случаях светофильтры, поглощающие коротковолновую часть спектра, позволяли значительно уменьшить сплошной фон, расположенный в той области, где находятся интересующие нас раман-линии, обусловленный флуоресценцией. Для мало флуоресцирующих объектов уменьшение фона легко достигается применением светофильтров с крутой кривой абсорбции со стороны длинных волн. Ослабление фона путем сужения щели спектрографа целесообразно лишь до небольшого предела, так как приводит практически к большим экспозициям. Прекрасным методом для очистки бензина от флуоресцирующих примесей является повторная перегонка под вакуумом без кипения, которую при соответствующем устройстве сосуда для исследуемого вещества можно в случае нужды повторять в течение одной экспозиции.

Для съемок применялись ортохроматические фотопластинки; однако было бы удобнее пользоваться эмульсиями с более равномерной чувствительностью в области голубых и синих лучей. На обратную сторону пластинок наносился противоореальный слой (тушь с желатиной).

Для получения численных значений частот раман-линий фотоснимки спектров промерялись с помощью измерительного микроскопа. Так как многие очень слабые линии под микроскопом становятся незаметными, то на этих линиях приходится наносить тонкие царапины, которые видны отчетливо и легко промеряются; однако некоторая ошибка возможна из-за неточности нанесения таких меток.

Вследствие большой светосилы объектива спектрографа спектральные линии сильно искривлены. Для получения точных результатов необходимо измерять все линии на одном уровне, лучше всего посередине; для обозначения середины линии удобно закрывать самую середину щели спектрографа; тогда спектр на пластинке оказывается разделенным на две половины узким просветом. Это облегчает также промер очень сильных линий, на фоне которых иногда бывает трудно увидеть положение перекрестных нитей окуляра измерительного микроскопа.

Точность определения частот для четких линий  $\pm 1-2 \text{ см}^{-1}$ , для нечетких и слабых линий  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ . Для каждой фракции промерялось несколько спектрограмм и вычислялись средние значения.

## Результаты анализов

Приводим результаты качественного анализа 12 фракций легких бензинов: 2 фракций грозненского бензина, 3 фракций крекинг-бензина и 7 фракций синтина. Разделение этих бензинов на фракции было произведено путем простой однократной перегонки.

Раман-спектры этих фракций приводятся ниже, в таблицах; в первом столбце таблиц приведены частоты раман-линий в  $\text{см}^{-1}$  и интенсивности этих линий, определенные визуально по 10—12-бальной шкале; на ряду с интенсивностью указывается и ширина линий: буквой *b* отмечены широкие линии, *s* — узкие, *d* — диффузные. В следующем столбце указано, к какому компоненту бензина относится данная раман-линия. Далее приводятся для сравнения спектры чистых индивидуальных углеводородов, содержащихся в бензине. Процентное содержание составных частей определено лишь грубо ориентировочно, так как мы пока не ставили здесь задачи количественного анализа.

Грозненский бензин. Были сняты спектры двух фракций грозненского бензина: с т. кип. 60—65° и 95—100°.

Фракция 60—65° состоит в основном из парафиновых и нафтеновых углеводородов. В спектре присутствуют почти все линии гексана и циклогексана. Из изогексанов присутствуют 2-метилпентан и 3-метилпентан. Линии бензола (617, 991, 1574, 1604  $\text{см}^{-1}$ ), за исключением 991, очень слабы. Присутствие малого процента непредельных определяется слабой линией 1642  $\text{см}^{-1}$ . В целом состав следующий (% определено, конечно, лишь по порядку величины): гексан 25%, 2-метилпентан 15%, 3-метилпентан до 7%, циклогексан 30%, метилциклопентан 5%, бензол 4%, непредельные 5%; 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан отсутствуют, что доказывается отсутствием самых интенсивных линий этих соединений: 711 и соответственно 728  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 1  
Грозненский бензин 60—65°

| Бензин  |               | Истолкование линий                            | Спектры сравнения                |               |               |               |             |               |
|---------|---------------|---|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|-------------|---------------|
| Частота | Интенсивность |   | Гексан                           |               | 2-Метилпентан |               | Циклогексан |               |
|         |               |   | Частота                          | Интенсивность | Частота       | Интенсивность | Частота     | Интенсивность |
| 2961    | 10            | Гексан, изогексаны и нафтены                  | 2962                             | 8             | —             | —             | —           | —             |
| 2932    | 10            |   | 2935                             | 11            | —             | —             | 2934        | 6b            |
| 2910    | 8b            |   | 2908                             | 10            | —             | —             | 2919        | 6b            |
| 2870    | 12            |   | 2874                             | 12            | —             | —             | 2888        | 2             |
| 2851    | 12            |   | 2851                             | 10            | —             | —             | 2851        | 10            |
| 1692    | 1             |   | Кислородные соединения . . . . . | —             | —             | —             | —           | 2693          |
| 1642    | 1             | Непредельные . . . . .                        | —                                | —             | —             | —             | 2659        | 2             |
| 1604    | 1             | Бензол . . . . .                              | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 1574    | 1,5           | Бензол . . . . .                              | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 1451    | 15b           | Предельные и нафтены . . . . .                | 1453                             | 6b            | 1452          | 6             | —           | —             |
| 1351    | 3             | —   | 1444                             | 4             | 1444          | 6             | 1443        | 5b            |
| 1341    | 3             | 2-Метилпентан . . . . .                       | —                                | —             | 1338          | 3             | 1353        | 2             |
|         |               |   |                                  |               |               |               | 1339        | 2             |
| 1301    | 5b            | Гексан . . . . .                              | 1301                             | 5             | 1298          | 3             | —           | —             |
| 1283    | 2             | 3-Метилпентан . . . . .                       | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 1266    | 3             | Циклогексан . . . . .                         | —                                | —             | 1240          | 1             | 1265        | 6             |
| 1208    | 1             | —   | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 1171    | 4b            | Изогексаны . . . . .                          | 1167                             | 0             | 1171          | 1             | —           | —             |
| 1143    | 6             | 2-Метилпентан, гексан и циклогексан . . . . . | 1134                             | 1             | 1147          | 2             | 1158        | 3             |
| 1083    | 4             | Метилциклопентан . . . . .                    | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 1070    | 4             | Гексан . . . . .                              | 1075                             | 3             | 1070          | 1             | —           | —             |
| 1032    | 10b           | Циклогексан, гексан . . . . .                 | 1034                             | 3             | 1037          | 3             | 1028        | 6             |
| 991     | 8             | Бензол, метилциклопентан . . . . .            | 1006                             | 1             | —             | —             | —           | —             |
| 952     | 2             | 2-Метилпентан . . . . .                       | 966                              | 00            | 955           | 3             | —           | —             |
| 904     | 2             | —   | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 888     | 10            | Гексан и метилциклопентан . . . . .           | 894                              | 6             | 890           | 1             | —           | —             |
| 863     | 1,5           | Гексан . . . . .                              | 865                              | 3             | 857           | 1             | —           | —             |
| 837     | 2             | Метилциклопентан . . . . .                    | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 813     | 8             | 2- и 3-метилпентан, гексан . . . . .          | 820                              | 5b            | 814           | 6             | —           | —             |
| 800     | 8             | Циклогексан . . . . .                         | —                                | —             | —             | —             | 801         | 8             |
| 770     | 3             | Метилциклопентан . . . . .                    | —                                | —             | 782           | 1             | —           | —             |
| 745     | 1             | 3-Метилпентан . . . . .                       | 728                              | 1/2           | 734           | 1             | —           | —             |
| 617     | 0,5           | Бензол . . . . .                              | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 559     | 2             | —   | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 535     | 0             | Метилциклопентан . . . . .                    | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 465     | 5             | —   | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |
| 446     | 4             | 2- и 3-Метилпентан . . . . .                  | —                                | —             | 446           | 3             | 423         | 2             |
| 392     | 2b            | Гексан, пентан . . . . .                      | 398                              | 1             | —             | —             | —           | —             |
| 364     | 1             | Гексан . . . . .                              | 365                              | 3             | —             | —             | 378         | 1             |
| 330     | 5             | 2-Метилпентан . . . . .                       | 318                              | 2b            | 322           | 3             | —           | —             |
| 306     | 2             | Гептан . . . . .                              | —                                | —             | —             | —             | —           | —             |

Состав этого бензина по данным Грозненского института: 1% ароматических, 60—70% предельных углеводородов, остальное — нафтены

Вторая фракция (95—100°) исследована менее полно и точно, так как она сильно флуоресцировала; состав ее примерно таков: гептан 20%, метилциклогексан 30%, пятичленные нафтены 15%, ароматика (главным образом толуол) 3%. Из числа изогептанов возможно присутствие небольших количеств 3-метилгексана и 2,3-диметилпентана (до 4%) и до 15% 2-метилгексана. Установлено отсутствие: 3-этилпентана, 2,2-, 2,4- и 3,3-диметилпентанов, 2,2,4-триметилбутана, 2,2,3- и 2,2,4-триметилпентанов. Соответствие полученных результатов с данными Грознен.

Таблица 2  
Грозненский бензин 95—100°

| Бензин  |                | Истолкование<br>линий                       | Спектры сравнения |                |                 |                |
|---------|----------------|---|-------------------|----------------|-----------------|----------------|
| Частота | Интен-сивность |   | Гептан            |                | Метициклогексан |                |
|         |                |   | Частота           | Интен-сивность | Частота         | Интен-сивность |
| 3047    | 1              | Толуол, предельные<br>и нафтены             | —                 | —              | —               | —              |
| 2956    | 8              |   | 2962              | 9              | 2948            | 2              |
| 2927    | 10             |   | 2933              | 12             | 2929            | 6              |
| —       | —              |   | —                 | —              | 2916            | 6              |
| 2860    | 12             |   | 2902              | 12             | 2886            | 2              |
| —       | —              | 2874  | 12                | 2851           | 6               |                |
| 2721    | 2              | Гептан                                      | 2720              | 3              | 2841            | 6              |
| 2683    | 1              | —   | —                 | 2656           | 0               |                |
| 1453    | 15b            | Предельные и нафтены                        | 1459              | 6              | 1454            | 5              |
| —       | —              | —   | 1435              | 6              | 1437            | 5              |
| 1342    | 3              | Метициклогексан,<br>2-метилгексан           | 1359              | 0              | 1342            | 3              |
| 1293    | 3              | Гептан, 2-метилгексан                       | 1301              | 6              | 1302            | 1              |
| —       | —              | —   | —                 | —              | 1262            | 3              |
| 1250    | 3              | Метициклогексан                             | —                 | —              | 1244            | 2              |
| 1208    | 2              | Метициклогексан<br>и толуол                 | —                 | —              | 1201            | 1              |
| 1156    | 5              | Метициклогексан,<br>2-метилгексан           | 1160              | 0              | 1161            | 3              |
| 1134    | 5              | Гептан, 2-метилгексан                       | 1134              | 2b             | —               | —              |
| 1077    | 3              | Гептан                                      | 1073              | 3b             | 1084            | 2              |
| 1063    | 4              | —   | —                 | 1058           | 1               |                |
| 1028    | 6              | Метициклогексан                             | 1046              | 2              | 1031            | 6              |
| 999     | 2              | Толуол и бензол                             | 1013              | 1              | —               | —              |
| 964     | 1b             | Метициклогексан                             | 938               | 0              | 969             | 4              |
| 879     | 5b             | Пятичлен. нафтены,<br>2-метилгексан         | 900               | 4              | —               | —              |
| 831     | 3b             | Гептан, метицикло-<br>гексан, 2-метилгексан | 836               | 3d             | 840             | 5              |
| 788     | 4b             | Толуол                                      | 774               | 1              | —               | —              |
| 767     | 10b            | Метициклогексан                             | —                 | —              | 768             | 8              |
| 753     | 1              | 2,3-Диметилпентан                           | 736               | 0              | —               | —              |
| 614     | 1              | Бензол                                      | —                 | —              | —               | —              |
| 541     | 2              | Метициклогексан                             | —                 | —              | 544             | 5              |
| 509     | 2              | Толуол                                      | 490               | 0              | —               | —              |
| 436     | 3b             | Метициклогексан                             | —                 | —              | 443             | 4              |
| 392     | 0              | Метициклогексан,<br>гептан                  | 394               | 2              | 403             | 2              |
| 309     | 3              | Гептан, 2-метилгексан                       | 309               | 5              | —               | —              |
| 210     | 2              | Толуол                                      | —                 | —              | —               | —              |

ского института<sup>5</sup> по порядку величины хорошее (30—40% предельных, 60—65% нафтенов, 2—3% ароматики)<sup>1)</sup>.

Крекинг-бензин. Крекинг-бензин с т. кип. 40—65° был разделен на три фракции, полученные примерно в одинаковых количествах: 40—45°, 45—60°, 60—65°; спектры всех трех фракций крекинг-бензина, на ряду со спектрами важнейших компонент сопоставлены в табл. 3.

<sup>1)</sup> Нужно отметить, что, для того чтобы определить химическим путем присутствие различных изомеров гептана в сложной смеси, потребовалось бы много месяцев кропотливой работы, в то время как, имея спектрограммы чистых индивидуальных соединений, в данном случае — изогептанов, зафиксированных на фотопластинках, эту задачу можно в значительной степени разрешить в течение одного дня путем простого сравнения спектрограмм, даже не производя численного определения частот раман-линий.

| Фракция с т. кип. 40—45° |               |                                     | Фракция с т. кип. 45—60° |               |                                 |
|--------------------------|---------------|-------------------------------------|--------------------------|---------------|---------------------------------|
| Частота                  | Интенсивность | Истолкование линий                  | Частота                  | Интенсивность | Истолкование линий              |
| 2962                     | 8             |                                     | 2962                     | 10            |                                 |
| 2935                     | 8             |                                     | 2935                     | 9             |                                 |
| 2911                     | 6             |                                     | 2910                     | 9             |                                 |
| 2872                     | 12            |                                     | 2871                     | 11            |                                 |
| 2856                     | 3             |                                     | 2854                     | 5             |                                 |
| —                        | —             |                                     | 2721                     | 2             |                                 |
| —                        | —             |                                     | 2667                     | 2             |                                 |
| 1460                     | 10b           |                                     | 1460                     | 10b           |                                 |
| 1446                     | 10b           |                                     | 1446                     | 10b           |                                 |
| 1335                     | 5b            | Изопентан                           | 1343                     | 5             | Изопентан, 2-метилпентан        |
| 1301                     | 4             | Пентан, гексан                      | 1299                     | 4             | Гексан, пентан, метилпентан     |
| 1263                     | 3b            | —                                   | 1261                     | 4b            | —                               |
| 1173                     | 6             | Изопентан                           | 1170                     | 5             | Изопентан                       |
| 1147                     | 6             | Изопентан, пентан,<br>2-метилпентан | 1146                     | 5             | Пентан и 2-метилпентан          |
| 1068                     | 0             | Пентан                              | 1070                     | 0             | Пентан, гексан                  |
| 1034                     | 7             | Циклопентан, изопентан              | 1034                     | 6             | Циклопентан, изопентан          |
| 990                      | 0             | Бензол                              | 990                      | 4             | Бензол                          |
| 951                      | 5s            | Изопентан, 2-метилпентан            | 954                      | 4             | Изопентан, 2-метилпентан        |
| 902                      | 4             | Изопентан                           | 904                      | 2             | Изопентан                       |
| 883                      | 4             | Циклопентан, гексан                 | 886                      | 5             | Метил- и циклопентан,<br>гексан |
| —                        | —             | —                                   | 861                      | 1             | 2-Метилпентан, гексан           |
| 838                      | 1             | Пентан                              | 843                      | 1             | Пентан                          |
| 814                      | 1             | Гексан, 2-метилпентан               | 813                      | 5             | Гексан, 2-метилпентан           |
| 794                      | 9             | Изопентан                           | 794                      | 5             | Изопентан                       |
| 761                      | 10            | Изопентан                           | 761                      | 7             | Изопентан                       |
| 722                      | 1             | Изогексаны                          | 727                      | 2             | Изогексаны                      |
| 703                      | 1b            | 2,2-Диметилбутан                    | 704                      | 3             | 2,2-Диметилбутан                |
| —                        | —             | —                                   | 545                      | 2             | —                               |
| 468                      | 5             | Изопентан                           | 471                      | 4             | Изопентан                       |
| 448                      | 3             | Изогексаны                          | 448                      | 4             | Изогексаны                      |
| 404                      | 2             | Пентан                              | 399                      | 2             | Пентан                          |
| 370                      | 2             | Изопентан                           | 369                      | 3             | Изопентан и гексан              |
| 325                      | 1             | Гексан, пентан                      | 324                      | 3             | Гексан, 2-метилпентан           |
| —                        | —             | —                                   | 270                      | 2             | —                               |

Из рассмотрения спектра первой фракции легко видеть, что основной составной частью ее является изопентан (2-метилбутан); который содержится в количестве около 50%; в спектре фракции имеются все линии изопентана, не исключая и самых слабых.

Количество пентана составляет 10%, гексана столько же, циклопентана 15%, метилциклопентана, а также 2- и 3-метилпентана менее 5%, 2,3-диметилбутана не более 4%, 2,2-диметилбутана до 2%. Возможно присутствие ничтожного количества бензола (меньше 1/2%) и следов непредельных углеводородов. В спектре фракции не обнаружены самые

та 3  
бензин

| Фракция с т. кип. 60—65° |               | Спектры сравнения               |         |               |         |               |           |               |               |               |             |               |
|--------------------------|---------------|---------------------------------|---------|---------------|---------|---------------|-----------|---------------|---------------|---------------|-------------|---------------|
| Частота                  | Интенсивность | Истолкование линий              | Пентан  |               | Гексан  |               | Изопентан |               | 2-метилпентан |               | Циклопентан |               |
|                          |               |                                 | Частота | Интенсивность | Частота | Интенсивность | Частота   | Интенсивность | Частота       | Интенсивность | Частота     | Интенсивность |
| 2960                     | 9             |                                 | 2962    | 8             | 2962    | 8             | 2958      | 6             | 2962          | 8b            | 2964        | 10            |
| 2935                     | 7             |                                 | 2936    | 10b           | 2935    | 11            | 2933      | 1             | 2934          | 6             | 2941        | 12b           |
| 2914                     | 6             |                                 | 2906    | 8             | 2908    | 10            | 2905      | 2             | 2915          | 6             | 2898        | 4             |
| 2869                     | 12            |                                 | 2873    | 12            | 2874    | 12            | 2866      | 10            | 2871          | 10b           | 2866        | 10            |
| 2854                     | 5             |                                 | 2852    | 3             | 2851    | 10            | 2775      | 1             | 2847          | 4             | —           | —             |
| 2721                     | 2             |                                 | 2722    | 2             | 2726    | 4             | —         | —             | —             | —             | —           | —             |
| —                        | —             |                                 | —       | —             | —       | —             | —         | —             | —             | —             | —           | —             |
| 1460                     | 10b           |                                 | 1463    | 6b            | 1453    | 4             | 1453      | 6b            | 1462          | 6             | 1480        | 1             |
| 1446                     | 10b           |                                 | 1438    | 6b            | 1441    | 6b            | —         | —             | 1444          | 6             | 1446        | 5             |
| 1347                     | 4d            | 2-Метилпентан                   | —       | —             | —       | —             | 1330      | 3b            | 1338          | 3             | —           | —             |
| 1298                     | 2d            | Гексан, 2-метилпентан           | 1300    | 5             | 1304    | 5b            | 1292      | 0             | 1298          | 3             | —           | —             |
| 1261                     | 0             | —                               | —       | —             | —       | —             | —         | 1240          | 1             | 1284          | 2           |               |
| 1170                     | 4             | 2-Метилпентан                   | —       | —             | —       | —             | 1165      | 2             | 1171          | 1             | 1216        | 1             |
| 1148                     | 4             | 2-Метилпентан                   | 1140    | 3             | 1134    | 1             | 1139      | 1             | 1147          | 2             | —           | —             |
| 1070                     | 0             | Гексан, 2-метилпентан           | 1073    | 5b            | 1076    | 3             | —         | —             | 1070          | 1             | 1102        | 1             |
| 1037                     | 5b            | Гексан, 2-метилпентан           | 1033    | 4b            | 1037    | 3             | 1130      | 2b            | 1037          | 3             | 1028        | 4b            |
| 993                      | 5             | Бензол                          | —       | —             | 1006    | 1             | —         | —             | —             | —             | 973         | 1/2           |
| 954                      | 5             | 2-Метилпентан                   | —       | —             | 966     | 0             | 952       | 2             | 955           | 3             | —           | —             |
| —                        | —             | —                               | 902     | 2             | —       | —             | 909       | 3b            | —             | —             | —           | —             |
| 888                      | 6             | Гексан, метилциклопентан        | —       | —             | 896     | 6b            | —         | —             | 890           | 1             | 886         | 9             |
| 860                      | 1             | Гексан, 2-метилпентан           | 865     | 4             | 865     | 3             | —         | —             | 857           | 1             | —           | —             |
| —                        | —             | —                               | 838     | 5             | —       | —             | —         | —             | —             | —             | —           | —             |
| 814                      | 8             | Гексан, 2- и 3-метилпентан      | —       | —             | 822     | 5b            | —         | —             | 814           | 6             | —           | —             |
| —                        | —             | —                               | 796     | 0             | —       | —             | 799       | 4             | 782           | 1             | —           | —             |
| 753                      | 3             | Изопентан, 3-метилпентан        | 762     | 3             | —       | —             | 765       | 5             | —             | —             | —           | —             |
| 732                      | 3             | 2,3-Диметилбутан, 2-метилпентан | —       | —             | 728     | 1/2           | —         | —             | 734           | 1             | —           | —             |
| —                        | —             | —                               | —       | —             | —       | —             | —         | —             | —             | —             | —           | —             |
| —                        | —             | —                               | 468     | 1             | —       | —             | 467       | 4             | 446           | 3             | —           | —             |
| 444                      | 6             | 2-Метилпентан, 3-Метилпентан    | —       | —             | —       | —             | —         | —             | —             | —             | —           | —             |
| —                        | —             | —                               | 400     | 6             | 399     | 1             | —         | —             | 395           | 0             | —           | —             |
| 380                      | 3             | Гексан                          | —       | —             | 366     | 3             | 368       | 1             | 381           | 0             | —           | —             |
| 325                      | 3             | Гексан, 2-метилпентан           | 334     | 2b            | 318     | 2b            | —         | —             | 322           | 3             | —           | —             |
| —                        | —             | —                               | —       | —             | —       | —             | —         | —             | —             | —             | 285         | 1             |

интенсивные линии следующих соединений: тетраметилметана, бутана, производных циклопропана. Если бы какое-либо из этих соединений содержалось в количестве более 2%, оно, вероятно, было бы обнаружено.

Во второй фракции содержится около 25% изоопентана, 25% гексана и пентана, 25% пятичленных нафтенов и 20% изогексанов, в том числе 4% 2,2-диметилбутана.

В состав третьей фракции входят следующие компоненты: изоопентан 5%, гексан 20%, 2-метилпентан 40%, 3-метилпентан меньше 10%, 2,3-диметилбутан менее 5%; 2,2-диметилбутан и пентан отсутствуют.

Кроме того фракция содержит около 12% пятичленных нафтенов, около 2% бензола и следы непредельных. Отсутствуют шестичленные нафтенны, гептан и производные циклопропана. Не обнаружены линии сернистых и кислородных соединений.

В этих фракциях были объяснены почти все линии, кроме некоторых очень слабых, и не вполне объяснены две довольно интенсивные линии с частотами 1147 и 1170; они, повидимому, принадлежат 2-метилпентану, для которого эти линии приводятся в литературе со слишком малыми интенсивностями.

Таким образом, этот крекинг-бензин состоит в основном из парафиновых углеводородов с разветвленной цепью (с одной боковой цепью) и в меньшей степени — из нормальных парафинов и пятичленных нафтенов.

Синтин. Далее был исследован синтин с т. кип. 30—70°, который был разогнан на 7 следующих фракций: I—30—40°, II—40—45°, III—45—50°, IV—50—55°, V—55—60°, VI—60—65°, VII—65—70°. Относительные количества отдельных фракций не намного отличались друг от друга. Для каждой фракции было получено и промерено 2—4 снимка.

Спектры соседних фракций получились чрезвычайно сходными; это показывает, что для практического исследования бензина нет нужды получать слишком узкие фракции; интервалы в 10° совершенно достаточны.

1-я фракция давала заметную флуоресценцию. 2-я и 3-я фракции сильно флуоресцировали, из-за чего в спектрах этих двух фракций некоторые слабые линии, имевшие в соседних фракциях, не удалось обнаружить, а другие линии не выдвигались достаточно резко; поэтому они были перемерены несколько менее точно, чем в других фракциях. Для уменьшения флуоресценции в третью фракцию был прибавлен нитробензол, однако 1% оказалось недостаточно; после прибавления 3% флуоресценция стала значительно слабее, однако в спектре появились некоторые линии нитробензола; при этом часть спектра в области фиолетовой линии ртути значительно ослабела вследствие поглощения нитробензолом более коротких волн.

Прибавление нитробензола ко 2-й фракции дало меньший эффект, чем в 3-й фракции. Остальные фракции были совершенно свободны от флуоресценции и дали очень отчетливые снимки. Так, у пентана, составлявшего около половины первой фракции, четко получались все без исключения линии.

Спектры всех семи фракций синтина приведены в табл. 4.

При сравнении этих спектров друг с другом видно, что высокие частоты (2700—3000) ни по положению, ни по интенсивности почти не изменяются. Среди более низких частот можно наблюдать постепенное исчезновение одних линий, принадлежащих низкокипящим продуктам, и появление и усиление других, обусловленных соединениями с более высокими температурами кипения. Такие изменения часто облегчают расшифровку линий. Так, например, очень слабая линия 795 в 3-й фракции могла быть на первый взгляд с равным успехом причислена следам циклогексана или пентану. Однако исчезновение этой линии в более высококипящих фракциях позволяет исключить первое предположение.

В отличие от других исследованных бензинов, синтин содержит значительное количество непредельных углеводородов, но совершенно не содержит бензола. Из числа ненасыщенных соединений преобладают углеводороды с разветвленной цепью и с положением двойной связи — 2. Общее количество ненасыщенных соединений в низших фракциях 20—30%, в высших — 15—20%. Ни в одной фракции не обнаружено ни одного из известных по раман-спектрам соединения с двумя двойными связями или с тройной связью. То же относится к сернистым и кисло-

Таблица 4  
Фракции ситина

| № п/п. | I<br>30—40° |      | II<br>40—45° |      | III<br>45—50° |      | IV<br>50—55° |      | V<br>55—60° |      | VI<br>60—65° |      | VII<br>65—70° |      |
|--------|-------------|------|--------------|------|---------------|------|--------------|------|-------------|------|--------------|------|---------------|------|
|        | Число       | Сила | Число        | Сила | Число         | Сила | Число        | Сила | Число       | Сила | Число        | Сила | Число         | Сила |
| 1      | 2963        | 10   | 2964         | 10   | 2963          | 10   | 2963         | 10   | 2963        | 10   | 2963         | 10   | 2953          | 10   |
| 2      | 2936        | 11   | 2936         | 11   | 2936          | 11   | 2936         | 11   | 2937        | 11   | 2937         | 11   | 2936          | 11   |
| 3      | 2912        | 10   | 2910         | 9    | 2910          | 9    | 2913         | 9    | 2911        | 9    | 2911         | 9    | 2912          | 10   |
| 4      | 2873        | 11   | 2873         | 11   | 2873          | 11   | 2872         | 11   | 2872        | 11   | 2874         | 11   | 2874          | 11   |
| 5      | 2855        | 9    | 2854         | 9    | 2853          | 9    | 2854         | 9    | 2854        | 9    | 2853         | 8    | 2853          | 8    |
| 6      | 2733        | 4    | 2730         | 4    | 2732          | 4    | 2731         | 4    | 2730        | 4    | 2732         | 4    | 2733          | 4    |
| 7      | 2663        | 1    | ~2668        | 0    | ~2662         | 1    | ~2661        | 1    | ~2667       | 2b   | ~2662        | 2b   | ~2667         | 2b   |
| 8      | 1672        | 5    | 1669         | 4    | 1670          | 5    | 1669         | 5    | 1668        | 5    | 1670         | 4    | 1670          | 4    |
| 9      | 1644        | 4    | 1647         | 3    | 1645          | 3    | 1644         | 3    | 1649        | 3    | 1650         | 2    | 1654          | 1    |
| 10     | 1580        | 1    | ~1573        | 1    | —             | —    | ~1580        | 0    | ~1590       | 0    | ~1590        | 0    | —             | —    |
| 11     | 1547        | 1    | —            | —    | ~1547         | 1    | ~1555        | 0    | ~1545       | 0    | ~1550        | 0    | —             | —    |
| 12     | 1458        | 10b  | 1458         | 10b  | 1456          | 10b  | 1455         | 10b  | 1456        | 10b  | 1453         | 10b  | 1456          | 10b  |
| 13     | 1443        | 10b  | 1442         | 10b  | 1440          | 10b  | 1442         | 10b  | 1440        | 10b  | 1440         | 10b  | 1440          | 10b  |
| 14     | 1381        | 3    | 1372         | 3b   | 1377          | 4b   | 1374         | 4b   | 1374        | 4b   | 1375         | 3b   | 1374          | 2b   |
| 15     | 1362        | 1    | —            | —    | —             | —    | —            | —    | —           | —    | —            | —    | —             | —    |
| 16     | 1342        | 2    | 1340         | 2    | 1342          | 2d   | 1340         | 3d   | 1341        | 3d   | 1341         | 3d   | 1339          | 2d   |
| 17     | 1302        | 9    | 1301         | 8    | 1301          | 8    | 1298         | 8    | 1300        | 9    | 1302         | 9    | 1302          | 9    |
| 18     | 1170        | 2    | —            | —    | —             | —    | 1164         | 2    | 1163        | 3    | 1165         | 3    | 1161          | 5    |
| 19     | 1141        | 7s   | 1143         | 5s   | 1140          | 5s   | 1139         | 7    | 1138        | 7    | 1139         | 7    | 1138          | 7    |
| 20     | 1074        | 8b   | 1070         | 6b   | 1073          | 7b   | 1076         | 7b   | 1079        | 7b   | 1080         | 7b   | 1080          | 7b   |
| 21     | 1037        | 7b   | 1034         | 6b   | 1035          | 6    | 1034         | 6    | 1037        | 7s   | 1037         | 7s   | 1037          | 7s   |
| 22     | 990         | 0    | 990          | 0    | —             | —    | 1002         | 1    | 1003        | 3    | 1003         | 4    | 1001          | 4s   |
| 23     | —           | —    | —            | —    | —             | —    | —            | —    | 970         | 3    | 968          | 3    | 965           | 3b   |
| 24     | 951         | 2    | 952          | 2    | 950           | 2    | 953          | 3    | 952         | 3    | 952          | 3    | 951           | 3    |
| 25     | 907         | 4    | 907          | 1    | —             | —    | —            | —    | —           | —    | —            | —    | —             | —    |
| 26     | 896         | 4    | 896          | 4    | 896           | 5    | 894          | 6b   | 894         | 8b   | 895          | 8b   | 895           | 8b   |
| 27     | 867         | 6    | 867          | 5    | 867           | 5    | 866          | 6    | 867         | 7s   | 867          | 7s   | 867           | 7s   |
| 28     | 840         | 7s   | 840          | 5    | 838           | 5    | 837          | 4s   | 837         | 1    | —            | —    | —             | —    |
| 29     | 818         | 1    | 820          | 1    | 818           | 3    | 818          | 5s   | 818         | 7b   | 821          | 7b   | 821           | 7b   |
| 30     | 798         | 2    | 798          | 1    | 795           | 1    | 792          | 0    | —           | —    | —            | —    | —             | —    |
| 31     | 764         | 7s   | 764          | 5    | 764           | 4    | 763          | 4    | 763         | 2b   | 764          | 2b   | 766           | 2b   |
| 32     | 740         | 0    | 741          | 0    | 737           | 1    | 743          | 1    | 744         | 3b   | 744          | 3b   | 746           | 3b   |
| 33     | 667         | 0    | 670          | 0    | 670           | 0    | 634          | 0    | 640         | 0    | 635          | 0    | 632           | 0    |
| 34     | ~580        | 0    | —            | —    | —             | —    | ~590         | 0    | ~590        | 0    | ~590         | 0    | ~590          | 0    |
| 35     | 530         | 0    | 525          | 0    | 520           | 0    | 520          | 0    | 520         | 0    | 500          | 0    | 525           | 0    |
| 36     | 490         | 1    | —            | —    | —             | —    | 486          | 0    | 488         | 2b   | 487          | 2b   | 490           | 2b   |
| 37     | 466         | 4b   | 468          | 2b   | 468           | 2b   | 466          | 2b   | —           | —    | —            | —    | —             | —    |
| 38     | —           | —    | —            | —    | 450           | 2    | 447          | 3b   | 447         | 3    | 450          | 3    | 450           | 3    |
| 39     | 401         | 8s   | 400          | 6    | 399           | 6    | 399          | 6    | 400         | 5s   | 400          | 4    | 399           | 4    |
| 40     | 369         | 3    | —            | —    | 370           | 4    | 370          | 5    | 368         | 5    | 368          | 6    | 369           | 6    |
| 41     | 336         | 4    | 336          | 3    | 334           | 3    | 330          | 4    | 330         | 4    | 330          | 4d   | 332           | 3    |
| 42     | 308         | 0    | —            | —    | —             | —    | 311          | 4    | 312         | 5    | 310          | 4d   | 309           | 5    |
| 43     | —           | —    | —            | —    | 255           | 0    | 252          | 0    | 246         | 0    | 245          | 0    | 243           | 0    |
| 44     | —           | —    | —            | —    | —             | —    | 220          | 0    | 230         | 0    | 228          | 0    | 220           | 0    |
| 45     | —           | —    | —            | —    | 163           | 0    | 165          | 0    | 165         | 0    | 165          | 0    | 167           | 0    |

родным соединениям, хотя заключать об их полном отсутствии нельзя, так как у некоторых из них самые интенсивные линии совпадают с линиями других соединений, содержащихся в ситине. Нормальные парафиновые углеводороды составляют больше половины этого бензина. Содержание изопарафинов не превышает 20%, пятичленных нафтен содержится не более 10%, шестичленные нафены отсутствуют совершенно.

Мы не будем здесь приводить подробную расшифровку всех семи фракций, а ограничимся лишь указанием на состав первой и седьмой фракций.

Сопоставление спектра первой фракции со спектрами индивидуальных соединений (табл. 5) позволяет установить примерно следующий состав ее: пентана 50%, гексана 8%, изопентана до 12%, 2-метилпентана



Таблица 5  
Спиртин, фракция с т. кип. 30—40°

| Спиртин |               | Истолкование линий                                 | Спектры сравнения |               |            |               |              |               |                 |               |   |
|---------|---------------|--|-------------------|---------------|------------|---------------|--------------|---------------|-----------------|---------------|---|
| Частота | Интенсивность |  | Пентан            |               | Изо-пентан |               | Цикло-пентан |               | 2-Метил-бутен-2 |               |   |
|         |               |  | Частота           | Интенсивность | Частота    | Интенсивность | Частота      | Интенсивность | Частота         | Интенсивность |   |
| 1672    | 5             | 2-Метилбутен-2, пентен-2 . . . . .                 | —                 | —             | —          | —             | —            | —             | —               | 1679          | 6 |
| 1644    | 4             | 3-Метилбутен-1, 2-метилбутен-1, пентен-2 . . . . . | —                 | —             | —          | —             | —            | —             | —               | —             | — |
| 1580    | 1             | —  | —                 | —             | —          | —             | —            | —             | —               | —             | — |
| 1547    | 1             | —  | —                 | —             | —          | —             | —            | —             | —               | —             | — |
| 1458    | 10b           | Пентан, изопентан, циклопентан                     | 1463              | 6b            | 1453       | 6b            | 1463         | 5             | —               | —             | — |
| 1443    | 10b           | Пентан, изопентан, циклопентан                     | 1438              | 6b            | —          | —             | —            | —             | —               | 1447          | 6 |
| 1381    | 3             | 2-Метилбутен-2, пентан-2 . . . . .                 | —                 | —             | —          | —             | —            | —             | —               | 1383          | 5 |
| 1362    | 1             | —  | —                 | —             | —          | —             | —            | —             | —               | —             | — |
| 1342    | 2             | 2-Метилбутен-2, изопентан . . . . .                | —                 | —             | 1330       | 3b            | —            | —             | —               | 1338          | 4 |
| 1302    | 9             | Пентан . . . . .                                   | 1299              | 5             | 1292       | 0             | 1284         | 2d            | —               | —             | — |
| 1170    | 2             | Изопентан . . . . .                                | —                 | —             | 1165       | 2             | 1216         | 1             | —               | —             | — |
| 1141    | 7s            | Пентан . . . . .                                   | 1138              | 3             | 1139       | 1             | —            | —             | —               | —             | — |
| 1074    | 8b            | " . . . . .  | 1073              | 5b            | —          | —             | 1102         | 1             | —               | —             | — |
| 1037    | 7b            | " . . . . .  | 1033              | 4b            | 1030       | 2b            | 1028         | 4b            | —               | —             | — |
| 951     | 2             | Изопентан, 2-метилпентан . . . . .                 | —                 | —             | 952        | 2             | 973          | 1/2           | —               | —             | — |
| 907     | 4             | Изопентан . . . . .                                | —                 | —             | 909        | 3b            | —            | —             | —               | —             | — |
| 896     | 4             | Пентан, циклопентан, гексан . . . . .              | 900               | 2             | —          | —             | 886          | 9             | —               | —             | — |
| 867     | 6             | Пентан . . . . .                                   | 862               | 4             | —          | —             | —            | —             | —               | —             | — |
| 840     | 7s            | Пентан . . . . .                                   | 837               | 5             | —          | —             | —            | —             | —               | —             | — |
| 818     | 1             | Гексан . . . . .                                   | —                 | —             | —          | —             | —            | —             | —               | —             | — |
| 798     | 2             | Пентан, изопентан . . . . .                        | 795               | 0             | 799        | 4             | —            | —             | —               | 802           | 2 |
| 764     | 7s            | Пентан, 2-метилбутен-2, изопентан . . . . .        | 762               | 3             | 765        | 5             | —            | —             | —               | 767           | 5 |
| 580     | 0             | Пентен-2 . . . . .                                 | —                 | —             | —          | —             | 589          | 00            | —               | —             | — |
| 530     | 0             | 2-Метилбутен-2 . . . . .                           | —                 | —             | —          | —             | —            | —             | —               | 527           | 4 |
| 490     | 1             | Пентен-2 . . . . .                                 | —                 | —             | —          | —             | —            | —             | —               | —             | — |
| 466     | 4b            | Пентан, изопентан . . . . .                        | 463               | 1             | 467        | 4             | —            | —             | —               | 444           | 3 |
| 401     | 8s            | Пентан, 2-метилбутен-2 . . . . .                   | 399               | 6             | —          | —             | —            | —             | —               | 389           | 3 |
| 369     | 3             | Гексан, изопентан . . . . .                        | —                 | —             | 368        | 1             | —            | —             | —               | —             | — |
| 336     | 4             | Пентан . . . . .                                   | 334               | 2b            | —          | —             | —            | —             | —               | —             | — |
| 308     | 0             | Гексан или гептан . . . . .                        | —                 | —             | —          | —             | 285          | 1b            | —               | 254           | 1 |

меньше 5%, циклопентана также, 2-метилбутена-2 12%, пентена-2 6%, 2- и 3-метилбутена-1 каждого меньше 6%. Объяснены все линии спектра, кроме нескольких, очень слабых.

По мере повышения температуры кипения количество пентана падает, что можно проследить по уменьшению интенсивности линии 840. В 1-й, фракции линия имеет интенсивность 7, во 2-й 5, в 5-й 1, в последних фракциях она уже не видна. Параллельно с этим возрастает интенсивность характерной линии гексана с частотой 820 от 1 в первой фракции до 7 в последней фракции.

Примерный состав седьмой фракции таков (табл. 6): гексана 40%, пентана 5%, 2-метилпентана меньше 20%, 3-метилпентана меньше 10%; возможно также присутствие метилциклопентана (не более 8%). Из числа ненасыщенных соединений могут содержаться: 3-метилпентен-2, 4-метилпентен-2 и гексен-2 (каждый до 12%). В меньшем количестве может присутствовать 2-метилпентен-2 (до 5%). Гексена-1, повидимому, нет. Общее количество непредельных углеводородов составляет около 20%. Линия с частотой 1002, повидимому, объясняется главным образом наличием небольшого количества толуола (1—2%). Осталась не вполне определенной принадлежность линии — 1138 и 1164. Следует заметить,

Таблица 6  
Синтин, фракция с т. кип. 65—70°

| Синтин  |               | Истолкование линий                                   | Спектры сравнения |               |         |               |                |               |                 |               |   |
|---------|---------------|--|-------------------|---------------|---------|---------------|----------------|---------------|-----------------|---------------|---|
| Частота | Интенсивность |  | Гексан            |               | Гептан  |               | Метиладипентан |               | 3-Метилпентан-2 |               |   |
|         |               |  | Частота           | Интенсивность | Частота | Интенсивность | Частота        | Интенсивность | Частота         | Интенсивность |   |
| 1670    | 4             | Гексен-2, 3-метилпентан-2, 4-метилпентан-2 . . . . . | —                 | —             | —       | —             | —              | —             | —               | 1673          | 8 |
| 1654    | 1             | 4-Метилпентан-2 . . . . .                            | —                 | —             | —       | —             | —              | —             | —               | —             | — |
| 1456    | 10b           | n-Парафины . . . . .                                 | 1453              | 4             | 1459    | 5             | 1452           | 6             | —               | 1451          | 7 |
| 1440    | 10b           | n-Парафины . . . . .                                 | 1441              | 6b            | 1439    | 6             | —              | —             | —               | —             | — |
| 1374    | 2b            | 3-Метилпентан-2 . . . . .                            | —                 | —             | 1359    | 0             | —              | —             | —               | 1383          | 7 |
| 1339    | 2b            | 2-Метилбутен-2, 2-метилпентан . . . . .              | —                 | —             | —       | —             | 1348           | 1             | —               | 1350          | 5 |
| 1302    | 9             | n-Парафины . . . . .                                 | 1301              | 5b            | 1301    | 6b            | 1310           | 2b            | —               | 1318          | 2 |
| 1252    | 0             | 3-Метилпентан-2 . . . . .                            | —                 | —             | —       | —             | 1274           | 2             | —               | 1254          | 5 |
| 1164    | 5             | Изогексаны . . . . .                                 | 1167              | 0             | 1160    | 0             | 1204           | 2             | —               | —             | — |
| 1138    | 7             | Гексан, пентан, 2-метилпентан . . . . .              | 1134              | 1             | 1134    | 2b            | —              | —             | —               | 1116          | 2 |
| 1080    | 7b            | Гексан, пентан . . . . .                             | 1075              | 3b            | 1073    | 3b            | 1079           | 4             | —               | 1070          | 5 |
| 1037    | 7s            | Гексан, пентан, 2-метилпентан . . . . .              | 1034              | 3             | 1046    | 2             | —              | —             | —               | —             | — |
| 1002    | 4s            | Гексан, возможно толуол . . . . .                    | 1006              | 1             | 1013    | 1             | 1017           | 4             | —               | —             | — |
| 965     | 3b            | Гексан . . . . .                                     | 966               | 0             | —       | —             | 978            | 4             | —               | —             | — |
| 951     | 3             | 2-Метилпентан . . . . .                              | —                 | —             | 938     | 0             | —              | —             | —               | 926           | 1 |
| 895     | 8b            | Гексан, гептан, метилциклопентан . . . . .           | 894               | 6             | 900     | 4             | 886            | 8             | —               | —             | — |
| 867     | 7s            | Гексан, пентан . . . . .                             | 865               | 3             | —       | —             | —              | —             | —               | —             | — |
| 821     | 6b            | Гексан, 2-метилпентан . . . . .                      | 820               | 5b            | 836     | 3b            | 842            | 5             | —               | 826           | 1 |
| 766     | 2b            | Пентан, 2-метилбутен-2, изопентан . . . . .          | —                 | —             | 774     | 1b            | 780            | 3b            | —               | —             | — |
| 746     | 3b            | 3-Метилпентан-2 . . . . .                            | 728               | 1/2           | 736     | 0             | —              | —             | —               | 748           | 7 |
| 525     | 0             | Метилциклопентан . . . . .                           | —                 | —             | —       | —             | 530            | 4             | —               | 552           | 1 |
| 490     | 2b            | 4-Метилпентан-2, 3-метилпентан-2 . . . . .           | —                 | —             | 490     | 0             | 482            | 2             | —               | 488           | 5 |
| 450     | 3             | 2-Метилпентан, 3-метилпентан . . . . .               | —                 | —             | —       | —             | —              | —             | —               | —             | — |
| 399     | 4             | Гексан, пентан . . . . .                             | 398               | 1             | 394     | 2b            | —              | —             | —               | 395           | 2 |
| 369     | 6             | Гексан . . . . .                                     | 364               | 3             | —       | —             | —              | —             | —               | —             | — |
| 332     | 3             | Пентан, 2-метилпентан . . . . .                      | —                 | —             | —       | —             | —              | —             | —               | 318           | 2 |
| 309     | 5             | Гексан, гептан . . . . .                             | 318               | 2b            | 309     | 5             | 292            | 2             | —               | —             | — |

что литературные данные по спектрам индивидуальных непредельных углеводородов пока очень скудны и недостоверны, поэтому определения присутствия этих соединений в бензине нельзя считать надежными до тех пор, пока не будут известны точно спектры этих соединений.

По отсутствию в спектрах синтина самых интенсивных линий целого ряда углеводородов можно заключать об отсутствии последних; к числу таких соединений принадлежат: 2,2- и 2,3-диметилбутан, шестичленные нафтены, производные циклопропана, бутан, тетраметилметан, бензол, циклогексен, циклогексадиен, циклопентен, циклопентадиен, метилциклопентен (все изомеры), пентен-1, 2,3-диметилбутен-2, оба метилбутадиена, все изомеры пентадиена, гексадиен-1,2, гексадиен-1,5, 2-метилпентадиен-1,3, 2,3-диметилбутадиен-1,3, диметилсульфид и др.

В качестве спектров сравнения мы пользовались во всех случаях, следующими данными:

Предельные углеводороды нормального строения и изопентаны — Кольрауш и Копль<sup>6</sup>; изопарафины — Розенбаум и др.<sup>7</sup>; шестичленные нафтены — собственные данные; пятичленные нафтены — Рейц<sup>8</sup>, непредельные углеводороды — Хиббен<sup>9</sup> и др.

## Выводы

Проделанная работа показывает, что раман-спектры позволяют весьма быстро и достаточно точно определять качественный состав легких бензинов, причем для объектов с температурами кипения до 100° можно определить не только групповой, но и индивидуальный состав без особых затруднений. Правда, пока еще не все углеводороды, которые могут содержаться в легких бензинах, известны по раман-спектрам, а относительно некоторых углеводородов литературные данные мало надежны, поэтому при расшифровке иногда остается некоторый элемент неопределенности. Однако, когда будут заполнены указанные пробелы, то этот метод позволит в короткий срок получать сведения об индивидуальном составе фракции бензина.

Анализ более высококипящих фракций будет представлять, естественно, значительно больше трудностей, и здесь на первых порах придется ограничиться лишь групповым анализом, так как громадное количество изомеров с близкими температурами кипения и с весьма сходными раман-спектрами делает весьма затруднительным однозначную расшифровку спектра. Однако применение более совершенной аппаратуры — спектрографов с большой дисперсией — и повышение точности определения частот позволит значительно расширить пределы применения метода раман-спектров. Для этого нужно разработать также методику количественного анализа, над которой мы работаем в настоящее время.

В заключение выражаем благодарность инж. Д. Л. Гольдштейну за предоставление объектов исследования, проф. Я. К. Сыркину за внимание, проявленное им к нашей работе, и старшему лаборанту Н. Н. Шомовой за помощь в работе.

Москва  
Физико-химический институт  
им. Карпова  
Лаборатория раман-эффекта

Поступило в редакцию  
29 мая 1939 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. Волькенштейн и Пт. Шорыгин, Нефтяное хозяйство, 1939 (печатается)  
М. Волькенштейн, Успехи химии, 8, 970, 1939.
2. R. Mecke, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, 9, 2, 338.
3. М. Волькенштейн, Успехи физич. наук, 18, 153, 1937.
4. W. Handle, F. Heidenreich, Phys. Z., 37, 594, 1936.
5. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов, ОНТИ, 1935.
6. K. Kohlrausch, F. Köppl, Z. physik. Chem., 26, 209, 1934.
7. Rosenbaum, Grosse, Jacobson, J. Am. Chem. Soc., 61, 689, 1939; Bonino, Manzoni Ansidei, Proc. Ind. Acad., A 8, 405, 1938.
8. A. Reitz, Z. physik. Chem., 32, 229, 1936; 33, 179, 1936; 38, 381, 1937.
9. J. Hibben, Chem. Rev., 18, 35, 1936.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ТОЧЕК В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

В. М. Кравченко

Вант-Гофф<sup>1</sup>, исходя из теории разбавленных растворов, предложил для начальных участков изобар растворимости известное уравнение:

$$\frac{d \ln x}{dT_1} = \frac{Q}{RT_1^2}, \quad (1)$$

где  $x$  — молярная доля растворяющегося вещества, образующего насыщенный раствор при температуре  $T$  абс,  $Q$  — теплота растворения одного моля этого вещества (в кал.) и  $R$  — газовая постоянная.

Шредер<sup>2</sup>, ле-Шателье<sup>3</sup> и ван-Лазар<sup>4</sup> проверили применимость уравнения Вант-Гоффа для различных концентраций насыщенного раствора и получили формулу изобары растворимости, пригодную для значений  $x$  между 0 и 1:

$$\ln x = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (2)$$

где  $T_m$  — температура плавления, а  $Q$  — молярная теплота плавления чистого растворяющегося вещества.

При выводе уравнения (2) было допущено, что: 1) теплота растворения в интервале температур  $T_m - T_1$  не изменяется и равна теплоте плавления растворяющегося вещества при температуре его плавления  $T_m$ , определенной под атмосферным давлением; 2) из раствора при кристаллизации выделяются только чистые кристаллы растворенного вещества; 3) смесь растворителя с растворяющимся веществом образуется без изменения объема, без теплового эффекта смещения, и в ней отсутствуют молекулярные и ассоциированные комплексы.

Гильдебранд<sup>5</sup> предлагает в уравнении изобары растворимости (2) учитывать изменение теплоты плавления с температурой, зависящее от разницы между молярными теплоемкостями твердой и жидкой фазы в точке плавления  $T_m$ ,  $C^s$  и  $C^o$  соответственно. Предлагаемое Гильдебрандом уравнение базируется на том, что, если

$$\frac{d(Q^o - Q^s)}{dT} = C^o - C^s, \text{ то } Q_m^o - Q_m^s - (Q^o - Q^s) = (C^o - C^s)(T_m - T_1);$$

здесь величины с индексом  $m$  относятся к температуре плавления, а разность теплоемкостей в жидком и твердом состоянии  $C^o - C^s$  равна теплоте плавления. Подставляя уточненное таким образом значение  $Q$  в равенство типа (1) и интегрируя последнее, получаем уравнение изобары растворимости по Гильдебранду, учитывающее изменение теплоемкости, которое имеет следующий вид:

$$\ln \frac{1}{x} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{C^o - C^s}{R} \cdot \frac{T_m - T_1}{T_1} + \frac{C^o - C^s}{R} \ln \frac{T_m}{T_1}. \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) следует логарифмический характер изобар растворимости, наглядно представленный на рис. 1 для бинарной системы веществ  $A$  и  $B$ , где точка пересечения изобар  $E$  отвечает температуре кристаллизации  $T_E$  бинарной эвтектики состава:  $100-x\%$   $A$  и  $100(1-x)\%$   $B$ .

Расчет температурно-концентрационных координат точки бинарной эвтектики может быть произведен путем совместного решения двух уравнений изобар растворимости [типа (2) или (3)], написанных для веществ  $A$  и  $B$ . Величины отклонений рассчитанных значений  $x_E^A$ ,  $x_E^B$  и  $T_E$  от экспериментальных данных для каждой бинарной системы могут служить некоторым критерием идеальности системы.

Нам известны в литературе только две попытки рассчитывать бинарные эвтектики по уравнению Шредера.

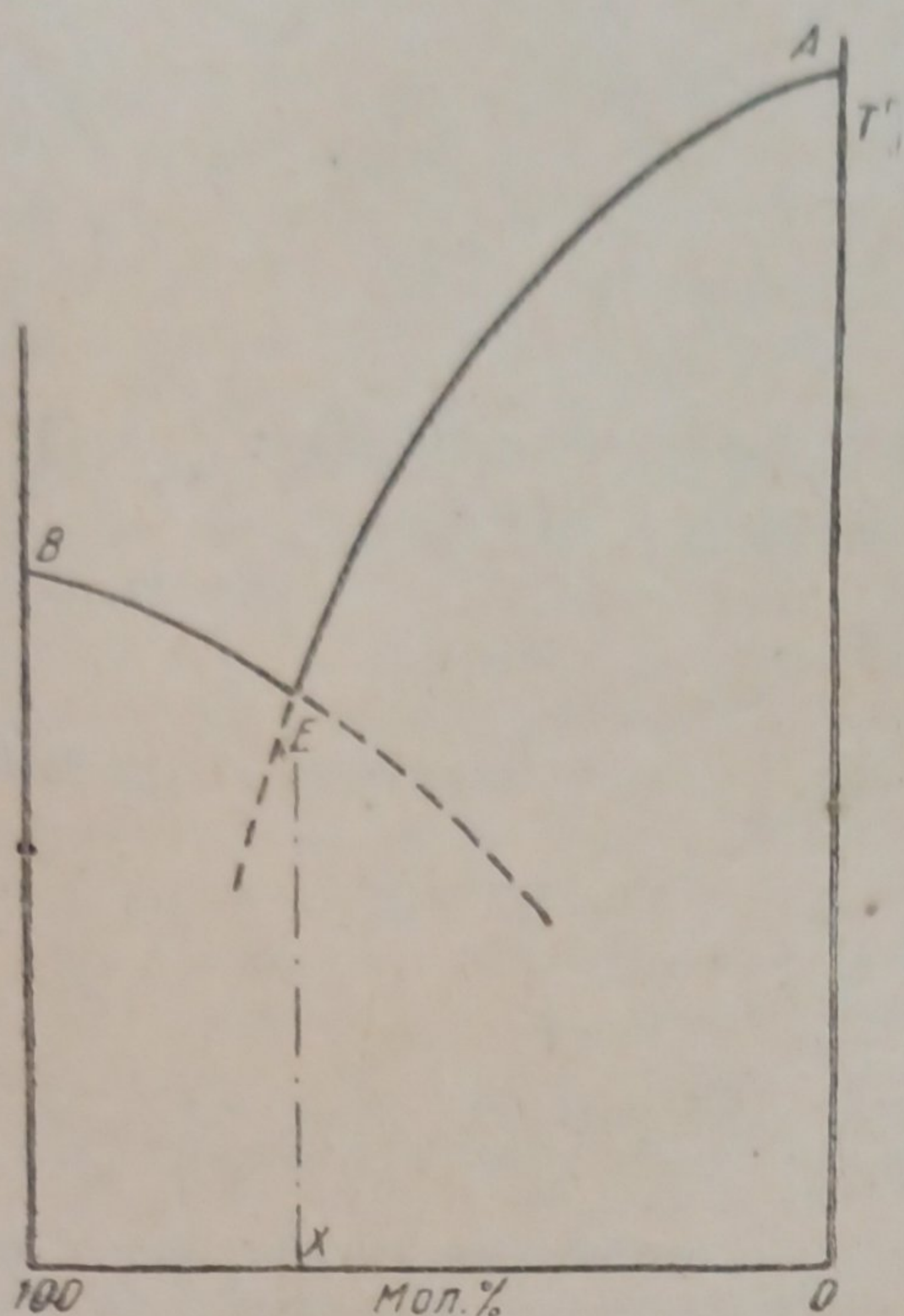


Рис. 1. Изобары растворимости и эвтектика бинарной системы

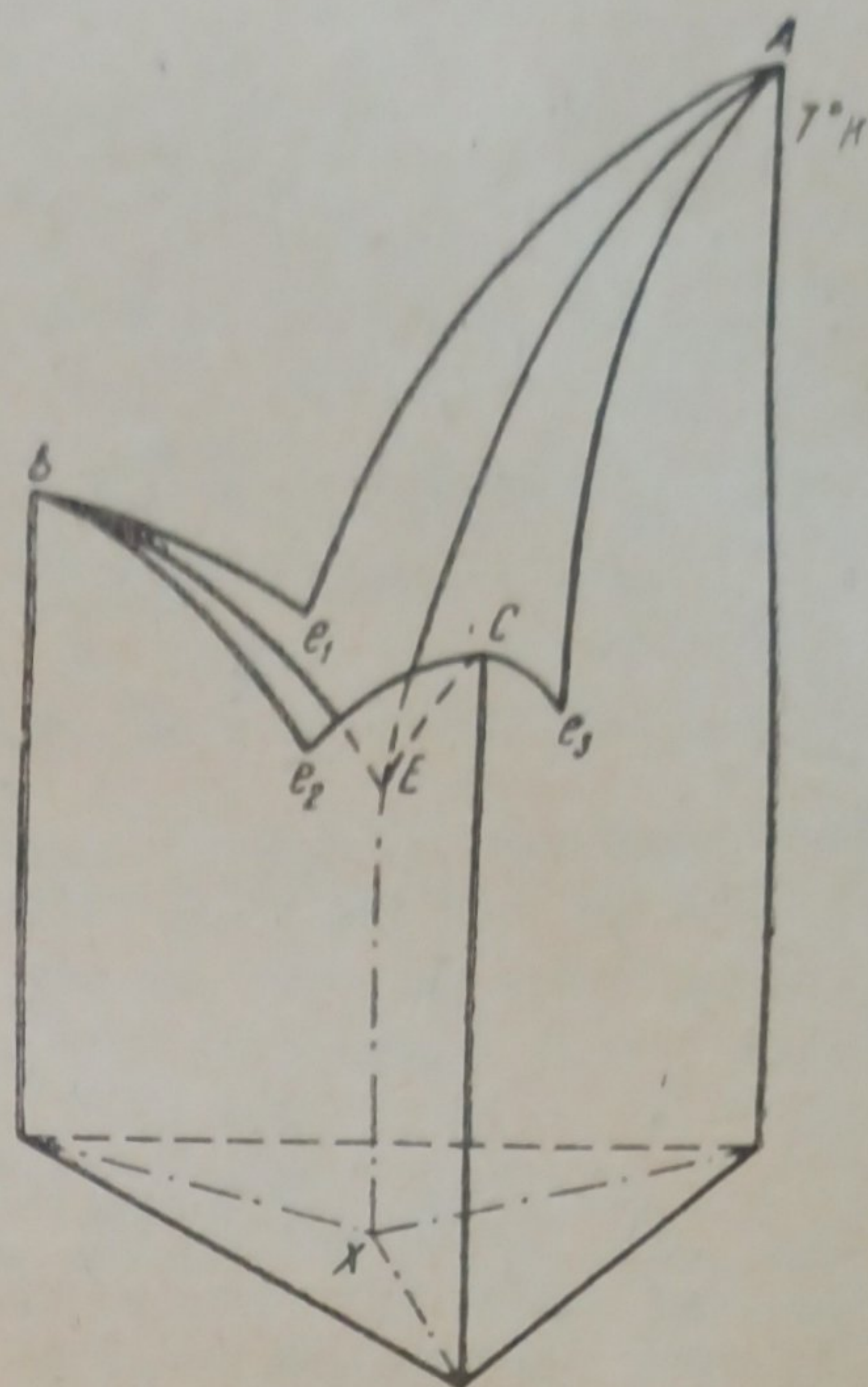


Рис. 2. Изобары растворимости и эвтектика тройной системы

Уошберн и Рид<sup>6</sup> на основании уравнения (2) произвели подобные расчеты и сравнение с опытными данными для трех бинарных систем, образованных бензолом, нафталином и дифенилом.

Джонстон с сотрудниками<sup>7</sup> аналогичным путем сравнили с идеальными бинарные системы, образованные *o*-, *m*- и *p*-нитроанилинами. В обеих работах делается вывод, что перечисленные вещества образуют попарно идеальные смеси.

Ниже изложена попытка применения метода совместного решения трех уравнений изобар растворимости для расчета точек тройных эвтектик (предварительно рассчитываются и двойные эвтектические точки), и полученные таким путем теоретические величины сравниваются с экспериментальными результатами ранее изученных нами<sup>13, 14</sup> систем, содержащих бензол, толуол, матаксилол и нафталин.

На рис. 2 изображена пространственная температурно-концентрационная модель тройной системы, содержащая одну тройную эвтектику (точка *E*), которая является местом пересечения линий *AE*, *BE* и *CE*; последние изображают изобары растворимости каждого из трех компонентов тройной системы *A*, *B*, *C*. Если тройная система удовлетворяет трем пересеченным выше условиям идеальности раствора, то уравнения изобар растворимости каждого из трех компонентов (по Шредеру или по Гильдебранду) будут справедливы как для бинарных, так и для тройных смесей любых концентраций. Таким образом, семейство изобар *Ae*<sub>1</sub>, *Ae*<sub>2</sub> и *AE* будут выражены одним уравнением:

$$\ln x_A = \frac{Q_A}{R} \left( \frac{1}{T_{m,A}} - \frac{1}{T_{1,A}} \right), \quad (4)$$

Аналогично, для изобар *Be*<sub>1</sub>, *Be*<sub>2</sub> и *BE* будет справедливо уравнение:

$$\ln x_B = \frac{Q_B}{R} \left( \frac{1}{T_{m,B}} - \frac{1}{T_{1,B}} \right), \quad (5)$$

и для изобар *Ce*<sub>2</sub>, *Ce*<sub>3</sub> и *CE* уравнение:

$$\ln x_C = \frac{Q_C}{R} \left( \frac{1}{T_{m,C}} - \frac{1}{T_{1,C}} \right), \quad (6)$$

где индексы  $A$ ,  $B$  и  $C$  рядом с  $x$ ,  $Q$ ,  $T_m$  и  $T_1$  указывают на отношение этих величин к веществам  $A$ ,  $B$  и  $C$ . В точке тройной эвтектики  $E$  значение температуры  $T_1$  будет одинаково для всех трех одновременно кристаллизующихся компонентов системы; следовательно, приравнивая по  $T_1$  и решая совместно три уравнения (4), (5) и (6), можно рассчитать координаты (температура, концентрация) тройной эвтектики.

Уравнения (4), (5) и (6), относящиеся к типу (2), могут быть составлены и по типу уравнения (3), но приводимое ниже (табл. 2) сравнение теоретических значений растворимости  $x$ , рассчитанных для ряда систем по уравнениям (2) и (3), показывает, что результаты расчетов, произведенных для одинаковых температур, отличаются на незначительные величины; поэтому, чтобы не усложнять дальнейших расчетов эвтектических точек, в качестве основного уравнения изобары растворимости избрано уравнение Шредера.

Расчет изобар растворимости и эвтектических точек бинарных и тройных систем, содержащих нафталин, бензол, толуол и ксилол, и сравнение полученных результатов с опытом

А. Расчет изобар растворимости. Результаты экспериментального изучения равновесий в системах, содержащих бензол, толуол, нафталин и ксилол, могут служить критерием для проверки применимости метода совместного решения уравнений изобар растворимости к бинарным и тройным системам.

Прежде чем рассчитывать эвтектические точки, сравним относительную точность результатов, получающихся при применении каждого из двух рассмотренных уравнений (Шредера и Гильдебранда) к расчету изобар растворимости, на примерах изобар нафталина, бензола и метаксилола.

Таблица 1

Некоторые константы нафталина, бензола, толуола и *m*-ксилола<sup>1)</sup>

| Вещество         | Температура плавления, $T^\circ$ абс. | Теплота плавления $Q$ , кал/моль | Теплоемкость при температуре плавления |                                  |
|------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
|                  |                                       |                                  | для твердого, кал/моль $^\circ C$      | для жидкого, кал/моль $^\circ C$ |
| Нафталин . . .   | 353,1                                 | 4610 <sup>8</sup>                | 51,8 <sup>10</sup>                     | 56,6 <sup>10</sup>               |
| Бензол . . . . . | 278,6                                 | 2350 <sup>8</sup>                | 30,0 <sup>11</sup>                     | 32,0 <sup>11</sup>               |
| Толуол . . . . . | 178,1                                 | 1580 <sup>8</sup>                | 20,0 <sup>12</sup>                     | 31,7 <sup>12</sup>               |
| Метаксилол . . . | 225,2                                 | 2760 <sup>9</sup>                | 30,0 <sup>11</sup>                     | 37,5 <sup>11</sup>               |

Принятые и использованные в качестве наиболее достоверных при последующих расчетах значения  $Q$  и  $T_m$ , а также экстраполированные до точки плавления величины теплоемкостей в твердом  $C^s$  и жидком  $C^l$  состоянии для нафталина, бензола, толуола и метаксилола собраны в табл. 1. На основании этих данных, по уравнениям (2) и (3) для ряда температур рассчитаны величины теоретической растворимости (в мол. %) перечисленных ароматических углеводородов. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 позволяют заключить следующее:

<sup>1)</sup> Цифры над константами указывают на литературные ссылки.

Таблица 2

Теоретические величины растворимости  $x_T$  (мол. %) нафталина, бензола и метаксилола, рассчитанные по формулам Шредера и Гильдебранда для различных температур

## Растворимость нафталина

|                                    |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T^\circ$ абс. . . . .             | 339,1 | 317,6 | 296,1 | 273,1 | 246,5 | 227,0 | 277,1 |
| $x_T$ по Шредеру . . . .           | 74,70 | 48,00 | 28,24 | 14,63 | 5,86  | 2,08  | 0,15  |
| $x'_T$ по Гильдебранду . .         | 74,71 | 49,58 | 29,17 | 15,69 | 6,71  | 2,55  | 0,23  |
| $\Delta x' = x'_T - x_T$ . . . . . | 0,01  | 1,58  | 0,93  | 1,06  | 0,85  | 0,47  | 0,08  |

$$\Delta x_{cp} \dots \dots \dots 0,71$$

## Растворимость бензола

|                                   |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T^\circ$ абс. . . . .            | 263,5 | 252,3 | 232,6 | 218,1 | 195,1 | 180,1 | 172,5 |
| $x_T$ по Шредеру . . . . .        | 78,45 | 64,60 | 43,65 | 31,08 | 16,3  | 9,9   | 7,36  |
| $x_T$ по Гильдебранду . .         | 78,50 | 64,84 | 43,88 | 32,03 | 17,2  | 10,7  | 8,41  |
| $\Delta x = x'_T - x_T$ . . . . . | 0,05  | 0,24  | 0,23  | 1,00  | 0,9   | 0,8   | 1,05  |

$$\Delta x_{cp} \dots \dots \dots 0,61$$

## Растворимость-метаксилола

|                                   |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T^\circ$ абс. . . . .            | 215,0 | 210,0 | 195,0 | 185,0 | 175,0 | 170,0 |
| $x_T$ по Шредеру . . . . .        | 74,8  | 64,3  | 38,8  | 26,5  | 19,2  | 13,75 |
| $x'_T$ по Гильдебранду . .        | 75,0  | 64,8  | 40,3  | 28,3  | 17,2  | 15,56 |
| $\Delta x = x'_T - x_T$ . . . . . | 0,2   | 0,3   | 1,5   | 1,8   | 2,0   | 1,81  |

$$\Delta x_{cp} \dots \dots \dots 1,09$$

а) Теоретические значения растворимости, рассчитанные по формуле Гильдебранда, больше таковых, полученных в результате применения уравнения Шредера.

б) Абсолютное значение расхождений теоретических значений растворимости  $\Delta x_{max}$  и  $\Delta x_{cp}$ , получающееся при применении двух указанных формул, находится в связи с разницей между теплоемкостями  $\Delta C = C^l - C^s$  жидкого и твердого состояния каждого вещества (табл. 3).

в) Так как абсолютные значения величин  $\Delta x_{cp}$  мол. % в рассматриваемых примерах незначительны, то с достаточной степенью приближения для расчета изобар растворимости и эвтектических точек можно принять более простое, сравнительно с уравнением Гильдебранда, уравнение Шредера.

В. Расчет эвтектических точек. Для расчета эвтектических точек перепишем уравнение изобары растворимости (2) в форме:

$$T_1 = \frac{T_m}{1 - \frac{4,58}{Q} \cdot T_m \cdot \lg x} \quad (7)$$

где 4,58 — коэффициент, полученный от перемножения переходного множителя логарифмов 2,303 на величину  $R$ , равную 1,98 ккал/°С моль.

Таблица 3

| Вещество           | $\Delta C = C^l - C^s$ | $\Delta x_{\text{лик}}$ | $\Delta x_{\text{т}}$ |
|--------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Бензол . . . . .   | 2,0                    | 1,05                    | 0,61                  |
| Нафталин . . . . . | 4,8                    | 1,58                    | 0,71                  |
| m-ксилол . . . . . | 7,5                    | 2,00                    | 1,09                  |

Подставляя в формулу (7) значения  $T_m$  и  $Q$  для нафталина, бензола, толуола и метаксилола, получим уравнения изобар растворимости для каждого из этих веществ.

Уравнение для бензола:  $T_1 = \frac{278,6}{1 - 0,541 \lg x}$  (8)

" " толуол:  $T_1 = \frac{178,1}{1 - 0,517 \lg y}$  (9)

" " нафталин:  $T_1 = \frac{353,1}{1 - 0,351 \lg z}$  (10)

" " метаксилол:  $T_1 = \frac{225,2}{1 - 0,374 \lg w}$  (11)

где  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и  $w$  обозначают концентрации перечисленных четырех веществ.

Совместное решение попарно уравнений<sup>1)</sup> (8), (9), (10), (11) дает возможность получить уравнения эвтектических точек в бинарных системах, образованных бензолом, толуолом, нафталином и метаксилолом; этот метод позволил нам вывести следующие уравнения:

Уравнение системы бензол — толуол:  $y^{1,901} + 11,14y - 11,14 = 0$  (12)

" " толуол — нафталин:  $z^{2,82} + 631z - 631 = 0$  (13)

" " бензол — нафталин:  $x^{2,568} + 5,768x - 5,768 = 0$  (14)

" " бензол — метаксилол:  $w^{1,5523} + 2,755w - 2,755 = 0$  (15)

" " толуол — метаксилол:  $y^{1,765} + 5,093y - 5,093 = 0$  (16)

" " нафталин — метаксилол:  $w^{1,671} + 41,5w - 41,5 = 0$  (17)

Совместное решение по три уравнений<sup>1)</sup> (8), (9), (10), (11) дает возможность составить уравнения тройных эвтектических точек для соответствующих тройных систем. Таким путем были получены интересные следующие три уравнения:

Уравнение системы бензол — толуол — нафталин:  
 $x + 0,0897 \cdot x^{2,568} + 0,001585 \cdot x^{2,82} - 1 = 0$  (18)

Уравнение системы бензол — толуол — метаксилол:  
 $y + 0,1964 \cdot y^{1,765} + 0,0897 \cdot y^{1,901} - 1 = 0$  (19)

Уравнение системы бензол — нафталин — метаксилол:  
 $w + 0,363 \cdot w^{1,5523} + 0,0241 \cdot w^{1,671} - 1 = 0$  (20)

В табл. 4 собраны и сопоставлены с опытными данными результаты расчетов температурно-концентрационных координат эвтектических точек бинарных и тройных систем по уравнениям (12—20). Подобное же сопоставление графически для тройных систем представлено на рис. 3, 4, 5, где жирные линии соединяют теоретические координаты эвтектических

<sup>1)</sup> При расчете эвтектических точек в бинарных системах концентрация второго компонента обозначается через  $1-x$ ,  $1-y$ ,  $1-z$ ,  $1-w$ , соответственно, а равно и при расчете эвтектических точек в тройных системах концентрация третьего компонента обозначается через  $1-x-y$ ,  $1-x-z$ ,  $1-x-w$ ....



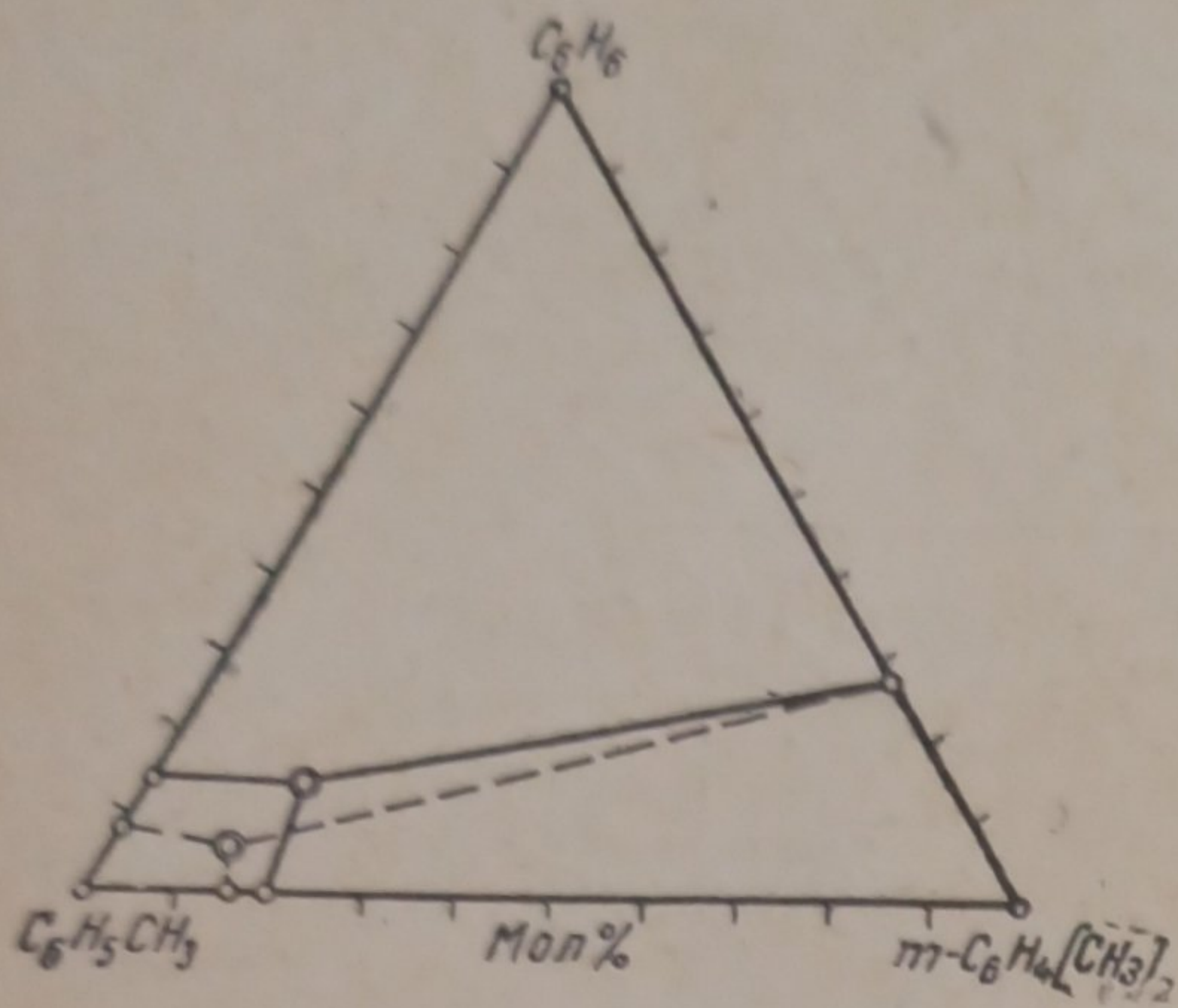


Рис. 3. Тройная система бензол — толуол — метаксилол; сопоставление рассчитанных и экспериментально найденных эвтектических точек.

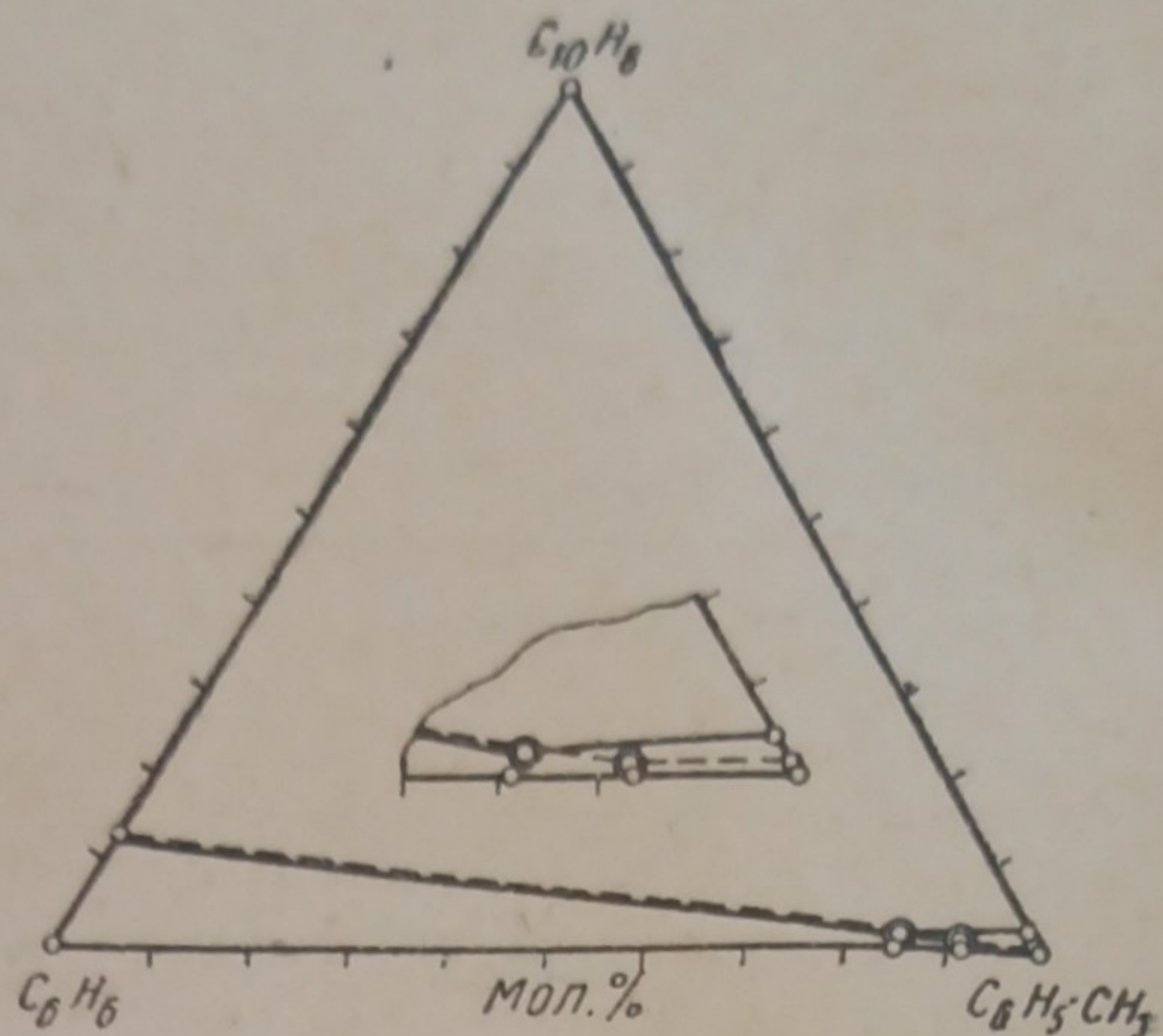


Рис. 4. Тройная система бензол — толуол — нафталин; сопоставление рассчитанных и экспериментально найденных эвтектических точек

Таблица 4

Сравнение вычисленных и экспериментальных значений температур и концентраций эвтектических точек в бинарных и тройных системах, состоящих из бензола, толуола, метаксилола и нафталина

| Наименование системы                     | Температура кристаллизации эвтектики $t$ , °С |         |            | Состав эвтектики $x$ (мол. %)<br>(Б — % бензола, Т — % толуола, Н — % нафталина, М — % метаксилола) |                        |                            |
|--|---|---------|------------|---|------------------------|----------------------------|
|  | Расчет  | Опыт    | $\Delta t$ | Расчет  | Опыт                   | $\Delta x$                 |
| Бензол — нафталин . . . . .              | — 331)  | — 3,6   | — 0,3      | Б — 86,6<br>Н — 13,2  | 86,6<br>13,4           | + 0,2<br>— 0,2             |
| Бензол — толуол . . . . .                | — 98,1  | — 100,6 | — 2,5      | Б — 8,1<br>Т — 91,9   | 14,3<br>85,7           | — 6,2<br>+ 6,2             |
| Нафталин — толуол . . . . .              | — 95,3  | — 96,0  | — 0,7      | Н — 0,18<br>Т — 99,82   | 2,18<br>97,82          | — 2,00<br>+ 2,00           |
| Нафталин — метаксилол . . . . .          | — 48,8  | — 49,0  | — 0,2      | Н — 2,4<br>М — 97,6   | 3,7<br>96,3            | — 1,3<br>+ 1,3             |
| Бензол — метаксилол . . . . .            | — 59,1  | — 59,5  | — 0,4      | Б — 28,7<br>М — 71,3  | 27,6<br>72,4           | + 1,1<br>— 1,1             |
| Толуол — метаксилол . . . . .            | — 101,6                                       | — 103,8 | — 2,2      | Т — 84,0<br>М — 16,0  | 79,6<br>20,4           | — 4,4<br>+ 4,4             |
| Бензол — толуол — нафталин . . . . .     | — 98,8  | — 102,0 | — 3,7      | Б — 7,92<br>Т — 91,97<br>Н — 0,12   | 12,75<br>85,76<br>1,42 | — 4,73<br>+ 6,21<br>— 1,30 |
| Бензол — толуол — метаксилол . . . . .   | — 103,4                                       | — 105,0 | — 1,6      | Б — 6,4<br>Т — 80,2<br>М — 13,4   | 14,2<br>69,3<br>16,5   | — 7,8<br>+ 10,9<br>— 2,1   |
| Бензол — метаксилол — нафталин . . . . . | — 59,5  | — 60,9  | — 1,4      | Б — 71,4<br>М — 27,2<br>Н — 1,4   | 70,4<br>27,3<br>2,3    | + 1,0<br>— 0,1<br>— 0,9    |

1) Отличие этой величины от соответствующего результата расчета — 3,48°, произведенного Уошберном и Ридом, объясняется различными значениями величин  $Q$  и  $T_m$  использованными в настоящей и в цитированной работах для веществ этой системы.

точек, а пунктирные линии связывают экспериментально найденные значения их.

Из рассмотрения величин  $\Delta t$  и  $\Delta x$ , собранных в табл. 4, следует, что теоретические координаты эвтектических точек бинарных систем бензол — нафталин, бензол — метаксилол, а также и тройной системы нафталин — бензол — метаксилол (рис. 3) хорошо совпадают с экспериментальными данными (для тройной системы расхождение таково:  $\Delta t = -0,4^\circ\text{C}$ , а  $\Delta x = +1,0, -0,1$  и  $-0,9$  мол. %). Опытные значения концентраций компонентов

в точке тройной эвтектики системы бензол — толуол — нафталин (рис. 4) смещены к бензольно-нафталиновой стороне концентрационного треугольника, в этом случае  $\Delta x$ :  $-1,3; -4,73$  и  $+6,21$  мол. %, а также и расхождение между наблюдаемым и рассчитанным значением эвтектической температуры довольно значительно  $\Delta t = -3,7^\circ$ . И, наконец, в тройной системе бензол — толуол — метаксилол (рис. 5) несовпадение опытных данных с расчетными величинами проявляется, среди наших примеров, наиболее заметным смещением эвтектической точки, достигая для  $\Delta x$  величин:  $-7,8; -2,1$  и  $+10,9$  мол. %, хотя при этом  $\Delta t$  невелико  $-1,6^\circ\text{C}$ .

В заключение выражаю искреннюю благодарность проф. В. Я. Аносову за просмотр рукописи.

#### Выводы

1. Произведен сравнительный расчет изобар растворимости для  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  по уравнениям Шредера и Гильдебранда.
2. Уравнения изобар растворимости применены к расчету бинарных и тройных эвтектик. Рассчитаны и сопоставлены с опытными данными температурно-концентрационные координаты шести бинарных и трех тройных систем, составленных бензолом, толуолом, метаксилолом и нафталином.
3. Рассмотренный метод расчета тройных эвтектических точек (посколько он в некоторых случаях дает результаты, довольно хорошо совпадающие с опытом) имеет практическое значение для ориентировочного суждения о положении эвтектических точек в тройных системах, образованных веществами, изобары взаимной растворимости которых близки к идеальным.

Харьков  
Опытная станция глубокого  
охлаждения

Поступило в редакцию  
14 февраля 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. van't Hoff, Kongl. Svenska Vet. Akad. Handl., 21, 17, 1886; цит. по Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, русск. пер., 1935.
2. И. Ф. Шредер, Горный журнал, 12, 272, 1890; Z. physik. Chem., 11, 449, 1893.
3. H. Le Chatelier, C. R., 118, 638, 1894.

4. J. J. van Laar, *Z. physik. Chem.*, **15**, 457, 495, 1894; **18**, 272, 1895.
  5. J. H. Hildebrand, "Solubility", New York, 1936.
  6. E. W. Washburn a. Read, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **1**, 191, 1915.
  7. Johnston, *Dissertations, Yale University*, 1923, 1924, цит. по Х. С. Тейлор, "Физическая химия", 1. русск. пер., 1935.
  8. G. S. Parks a. H. M. Huffman, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1138, 1931.
  9. I. Timmermans, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **44**, 17, 1935.
  10. А. Богоявленский, *Труды О-ва естеств. Юрьевск. унив.*, 1904.
  11. H. M. Huffman, G. S. Parks, H. C. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 549, 1930.
  12. K. K. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2738, 1929.
  13. В. М. Кравченко, *Журнал физич. химии*, **13**, 133, 1939.
  14. В. М. Кравченко, *Журнал физич. химии*, **13**, 989, 1939.
-