

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ СУЛЬФИДОВ ВАНАДИЯ

Я. И. Герасимов, Б. С. Случанко и Л. В. Гамбург

Берцелиус¹ описал полученные им сульфиды VS_2 и VS_3 . В исследовании Кэя² было показано, что сульфиды, полученные Берцелиусом, не имеют определенного состава и содержат кислород. Кэй нашел три сульфида ванадия: V_2S_2 , V_2S_3 и V_2S_5 и показал, что V_2S_5 при красном калении переходит в V_2S_3 , а последний водородом при красном же калении восстанавливается до V_2S_2 .

Мы получали V_2S_3 по методу Кэя².

Полученная прокаливанием метаванадата аммония (NH_4VO_3) пятиокись ванадия V_2O_5 (в количестве 20 г) помещалась в кварцевой лодочке в кварцевую трубку и нагревалась в электрической печи до 800° в токе паров CS_2 в течение 30—35 час. Последний получался путем пропускания тока CO_2 через сосуд с жидким CS_2 , подогреванием на водяной бане до $40—45^\circ$. Полученный темносиний порошок после промывания в кипящем сероуглероде имел состав $V_2S_{2,95}—V_2S_{2,99}$.

V_2S_5 получался из трехсернистого ванадия путем нагревания последнего с серой в кварцевых ампулах, в вакууме до 400° в течение 35 час. После удаления излишней серы в кипящем сероуглероде получен черный порошок с различным (для ряда опытов) составом от $V_2S_{4,95}$ до $V_2S_{3,33}$ ¹⁾.

Термическая диссоциация V_2S_5

Для исследования термической диссоциации сульфидов ванадия был использован метод буфера, примененный Велером и Плюдемманном⁴, Велером и Грюнцвейгом⁵ для изучения диссоциации сульфатов. Нейман и Зонгаг⁶ изучали с помощью этого же метода диссоциацию нитратов. Герасимов, Пирхцалов и Степин⁷ применили этот метод с некоторыми изменениями к сульфидам никеля. В настоящем исследовании полностью использована описанная в указанной работе аппаратура.

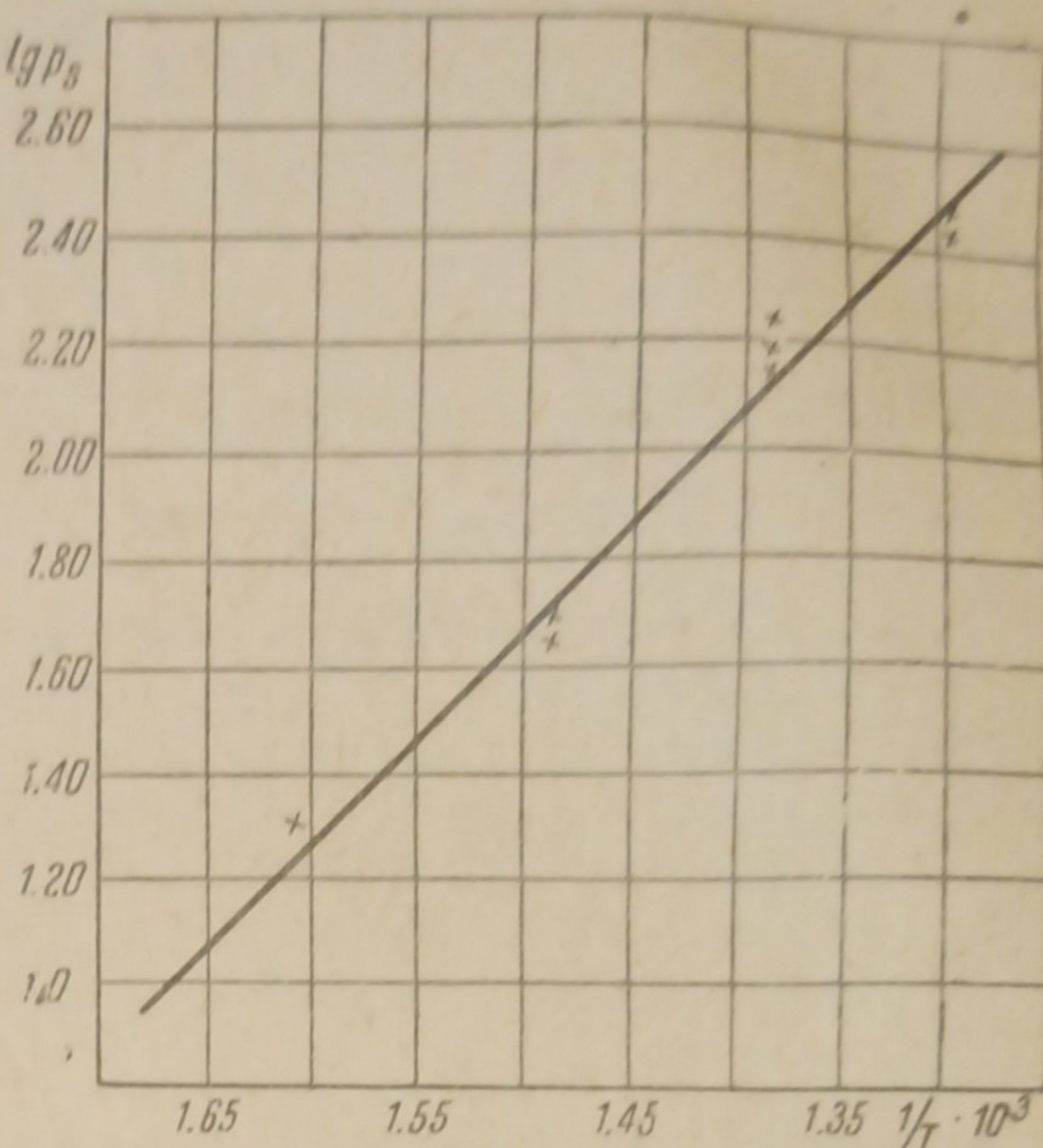
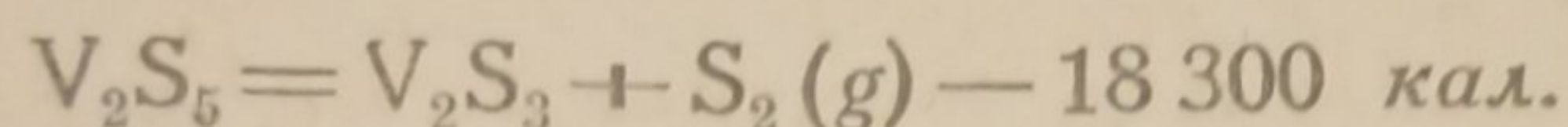
Уже первые опыты показали, что V_2S_5 отдает серу при температурах выше 350° . При 500° упругость паров серы настолько велика, что выходное отверстие сосуда закупоривается. После откачки масляным насосом при 500° в течение 40—60 мин. остается V_2S_3 . Этот последний отдает серу при 650° и выше. Откачка при 910° приводит к продукту V_2S_2 , не имеющему заметной упругости диссоциации при этой температуре.

При измерении упругости диссоциации сульфидов с составом, лежащим в пределах $V_2S_3—V_2S_5$, не всегда получались достаточно устойчивые результаты. В частности давления, измеренные при охлаждении в некоторых опытах, были значительно больше, в других меньше давлений при нагревании. Обязательным условием получения отчетливых результатов являлась длительная откачка препарата при 300° с последующим охлаждением в вакууме.

Ниже приводятся результаты некоторых опытов. P_1 и P_2 — измеренные давления в миллиметрах при нагревании и охлаждении; P_s — вычисленная упругость пара серы. Величины P_2 для опытов 1, 2, 3 близки к P_1 , но обычно несколько выше их. Расчет велся по величинам P_1 . В опыте 2 упругость диссоциации при высоких температурах ниже, чем в опыте 1 для сульфида того же состава. Так как содержание серы в продукте диссоциации выше для опыта 2, то следовало в случае образования твердых растворов ожидать обратного. Несмотря на то, что данные мало удовлетворительны, величины P_s колеблются меньше, чем следовало бы ожидать при наличии непрерывного ряда твердых раство-

1) Подробнее о синтезе и анализе сульфидов ванадия см. работу Герасимова в Чункинской³.

ров, в значительном интервале концентраций. Последний должен расти с ростом температуры, но именно при высоких температурах упругости близки для сульфидов, весьма отличающихся по составу. Поэтому в первом приближении мы предполагаем, что в пределах $V_2S_{4,6}$ — V_2S_3 мы имеем гетерогенную область, в которой сосуществуют V_2S_5 и V_2S_3 . Температурная зависимость упругости пара серы, соответствующего переходу пентасульфида в трисульфид, дана на рис. 1 в координатах $\lg p = f(1/T)$. Если отбросить величины, относящиеся к 350° , для которых относительная ошибка опыта очень велика, то остальные данные дают возможность провести прямую и вычислить теплоту диссоциации V_2S_5 :

Рис. 1. Упругость диссоциации V_2S_5 Таблица 1
Упругость диссоциации V_2S_5

t°	Состав сульфида до опыта								
	$V_2S_{4,6}$			$V_2S_{4,6}$			$V_2S_{3,34}$		
	P_1	P_2	P_s	P_1	P_2	P_s	P_1	P_2	P_s
14	127,5	127,4	129,0	...	127,0	117,5	...
300	179,9	181,1	0	180,4	181,3	—	180,0	175,5	2
350	—	—	—	193,8	194,2	19,1	198,0	—	32,5
400	210,2	212,0	48,7	209,2	211,0	46,5	—	—	—
450	262,0	264,1	181,5	246,7	246,7	150,6	246,3	247,0	139,9
500	303,0	303,0	295,2	—	—	—	300,2	300,2	282,2
Состав сульфида после опыта . .	$V_2S_{2,9}$			$V_2S_{3,34}$			—		

Термическая диссоциация V_2S_3

Для изучения термической диссоциации V_2S_3 , протекающей при 700 — 900° , применялся кварцевый прибор. (Опыты с V_2S_5 велись в приборе из тугоплавкого стекла). Для получения воспроизводимых результатов оказалось необходимым откачивать сульфид с помощью масляного насоса при температуре 550° в течение 10 — 15 мин. в день проведения опыта. Практически опыт проводился следующим образом: сульфид нагревался в атмосфере азота, начальное давление которого было известно, до 500 — 550° , затем производилась откачка и новое наполнение прибора из газовой бюретки тем же количеством азота, которое было взято вначале. После этого проводился опыт при 660 — 910° . Отступление от этого порядка приводило к более высоким и не воспроизводимым давлениям.

Продукт диссоциации анализировался и использовался для следующего опыта. Кроме того при низком содержании серы уменьшение его достигалось откачкой; таким образом из $V_2S_{2,60}$ при 810° после 40-минутной откачки был получен $V_2S_{2,45}$ при 860° после часовой откачки из $V_2S_{2,29}$ получен $V_2S_{2,18}$, затем $V_2S_{2,10}$ и наконец, при 930° из $V_2S_{2,10}$ получен после откачки в течение 1 ч. 30 м. сульфид $V_2S_{2,01}$.

Результаты измерений (табл. 2) при прямом и обратном ходе (т. е. при нагревании и охлаждении) вполне удовлетворительно совпадали для сульфидов $V_2S_{2,00} - V_2S_{2,78}$. Для низших сульфидов при обратном ходе систематически наблюдались более низкие давления, что указывает на наличие твердых растворов.

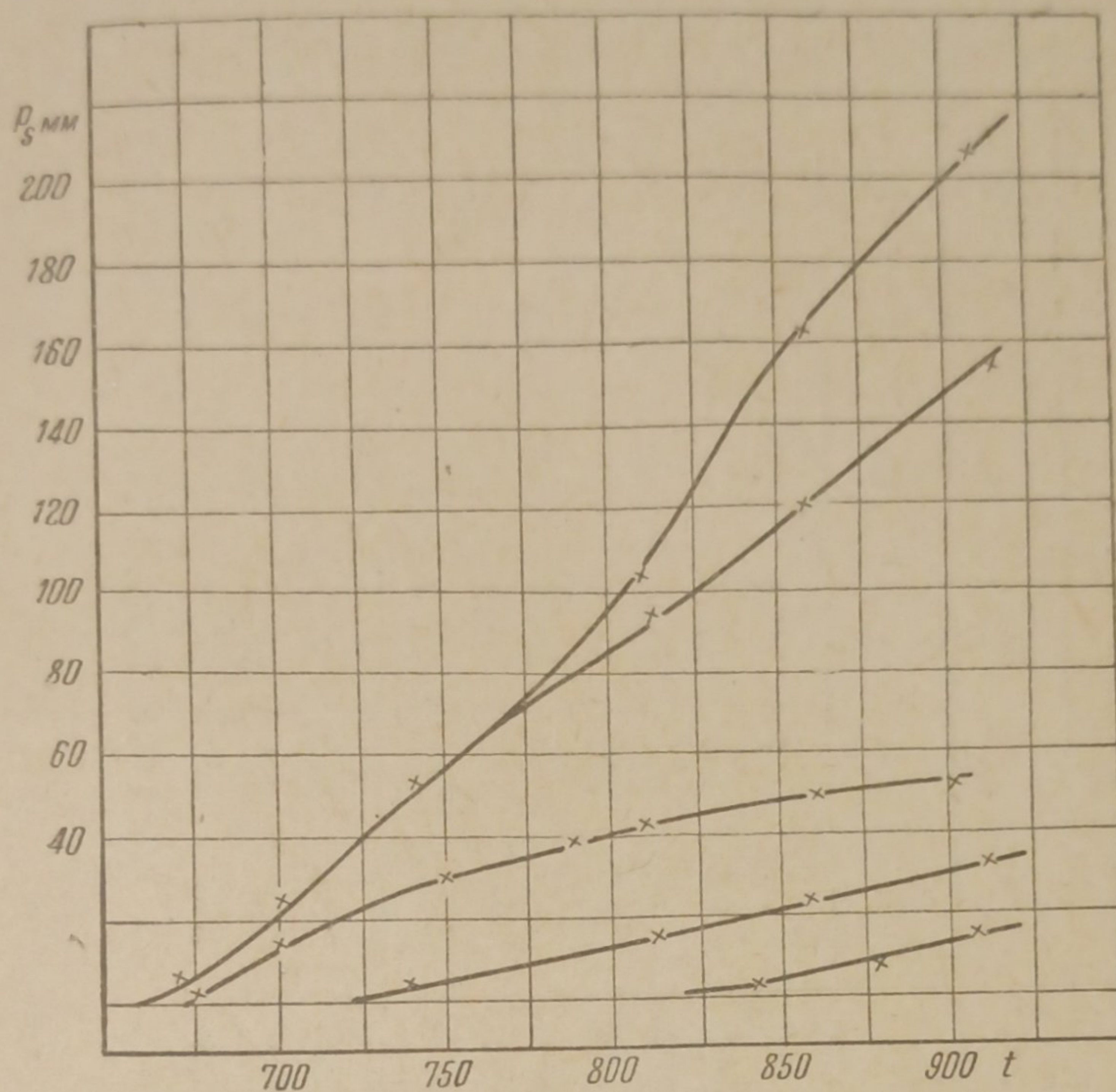


Рис. 2. Упругость диссоциации сульфидов $V_2S_3 - V_2S_2$

На рис. 2 даны кривые упругости диссоциации для отдельных опытов с сульфидами различного состава. Уже на этой диаграмме видно наличие двух твердых фаз в интервале $V_2S_3 - V_2S_{2,45}$ и одной фазы — твердого раствора в интервале $V_2S_{2,45} - V_2S_{2,0}$.

Изменения в составе сульфида за время опыта были невелики, особенно для низших сульфидов. Для выяснения зависимости упругости диссоциации от валового состава сульфидов и выявления области твердых растворов мы распределили изменение состава сульфида в течение опыта по отдельным измерениям таким образом, чтобы при нагревании содержание серы уменьшалось от измерения к измерению и уменьшение это шло быстрее при высоких температурах. При охлаждении содержание серы медленно растет, достигая к концу опыта величины, найденной анализом. При всей грубости такого способа расчета он помогает сделать диаграмму давление — состав более ясной в области твердых растворов в пределах точности наблюдений.

На рис. 3 даны изотермы упругость — состав, изображенные на основании изложенного способа подсчета состава. Точки, относящиеся к одному опыту, соединены пунктирными линиями, так что операция с составом сульфида наглядно видна. Гетерогенная область выявляется совершенно отчетливо. Граница растворимости серы в V_2S_2 очень мало смещается

Таблица 2
Упругость диссоциации V_2S_3

Состав сульфидов до опыта

$V_2S_{2,99}$			$V_2S_{2,78}$			$V_2S_{2,45}$			$V_2S_{2,35}$			$V_2S_{2,18}$			$V_2S_{2,10}$		
t	P	P_s	t	P	P_s	t	P	P_s	t	P	P_s	t	P	P_s	t	P	P_s
19	135,0	...	19	135,0	...	19	135,0	...	19	135,0	...	19	135	...	19	132	...
460	221,3	0	580	236,9	0	580	236,5	0	580	236,6	0	700	247,0	0	800	248,0	0
520	229,6	0	660	246,5	5,2	660	247,1	5,8	665	245,8	1,8	740	254,2	4,1	840	255,2	3
580	236,3	0	700	256,6	29,3	700	257,4	24,4	700	253,4	14,3	810	262,3	15,0	880	260,2	9,1
660	246,3	5	740	269,8	51,6	740	269,6	51,4	750	263,2	29,5	860	269,5	24,2	910	265,2	15,2
700	257,2	24,2	810	292,8	104,3	810	288,8	92,8	780	268,9	39,9	910	276,0	33,0	880	251,1	9,4
740	270,2	52,0	860	315,7	164,2	860	300,9	120,0	810	272,3	43,3	860	271,1	24,8	840	252,2	3,2
810	298,8	104,3	910	331,0	206,6	910	314,5	156,0	860	277,3	48,0	810	262,8	15,5			
860	314,9	163,4	860	314,2	162,7	860	298,4	112,4	900	281,7	52,9						
910	330,3	205,9	810	293,7	105,2	810	285,6	84,2	860	276,5	46,9						
860	315,3	163,4	740	270,5	52,3	740	265,2	38,2	810	271,2	41,4						
810	293,4	104,9							780	266,4	36,9						
740	270,8	52,6															
19	130																
$V_2S_{2,78}$			$V_2S_{2,60}$			$V_2S_{2,35}$			$V_2S_{2,29}$			$V_2S_{2,17}$			$V_2S_{2,08}$		

с температурой. Отчетливо видно также, что предельной фазой при диссоциации ниже 910° является также сульфид V_2S_3 , дальнейшая диссоциация которого, вероятно, имеет место при значительно более высоких температурах.

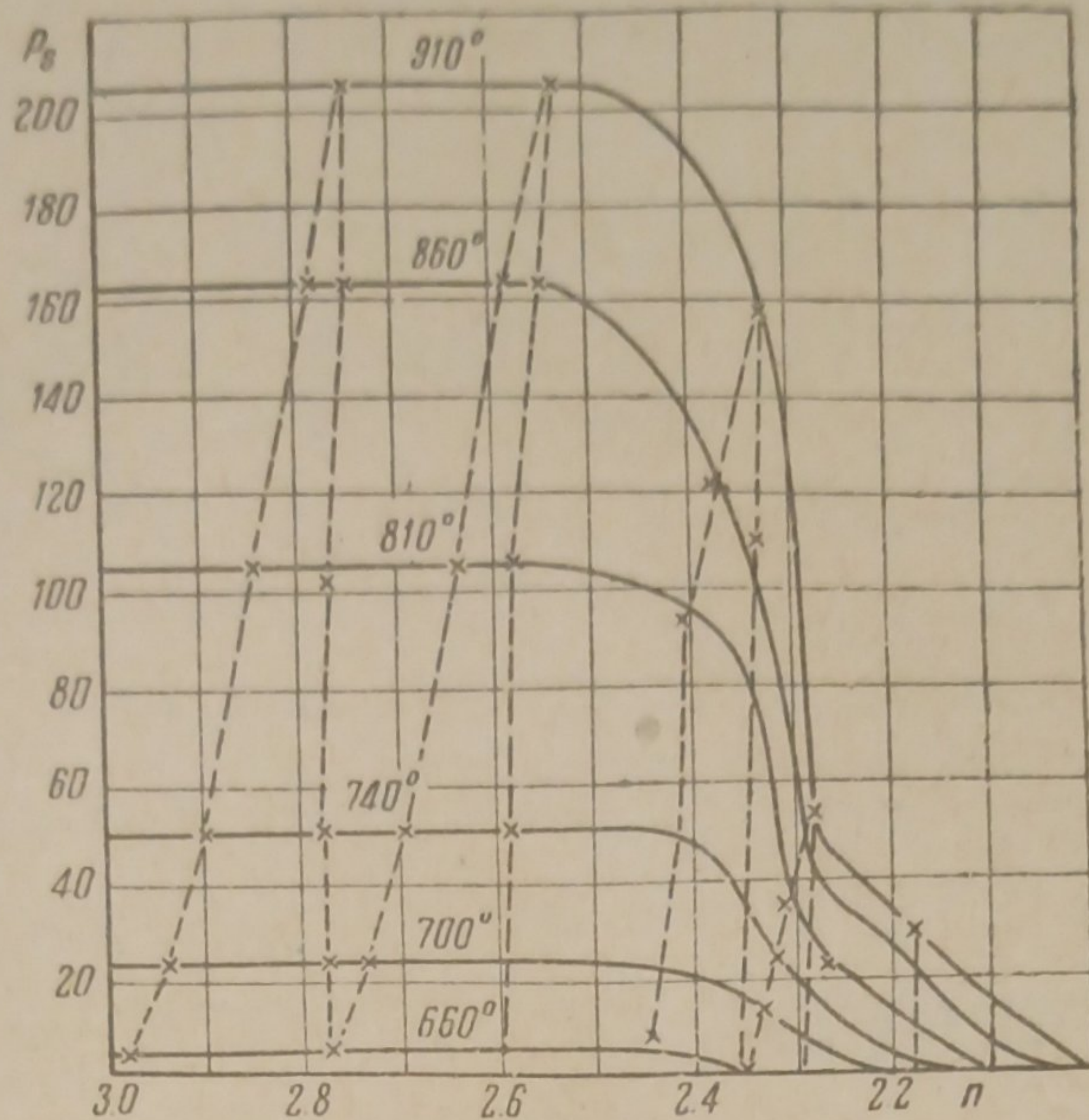


Рис. 3. Упругость диссоциации $V_2S_3-V_2S_2$ (зависимость от состава)

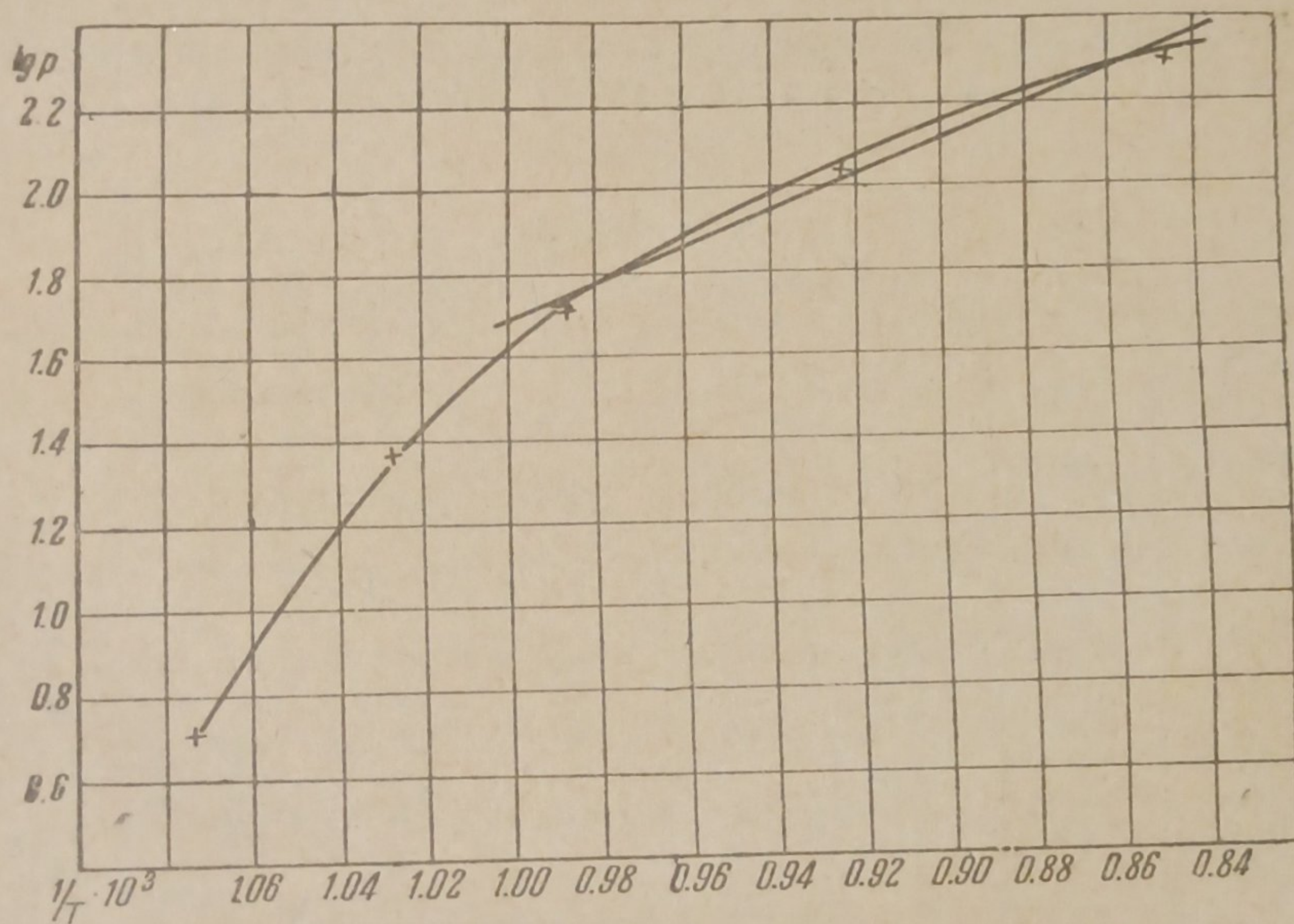


Рис. 4. Упругость диссоциации V_2S_2 (зависимость от температуры)

Для гетерогенной области зависимость упругости диссоциации от температуры изображена также в координатах $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ на рис. 4. Для температур $740-910^\circ$ зависимость близка к линейной. Для теплоты диссоциации получаем $21\,700-19\,100$ кал на 1 моль S_2 .

Взятая в целом кривая (рис. 4) сильно отличается от прямой, что указывает на значительное понижение теплового эффекта при возрастании температуры.

С помощью рис. 3 можно найти упругости диссоциации при различных температурах для твердых растворов постоянного состава (табл. 3). Сопоставление величин упругости для различных концентраций растворов показало, что существует приближенная линейная зависимость между

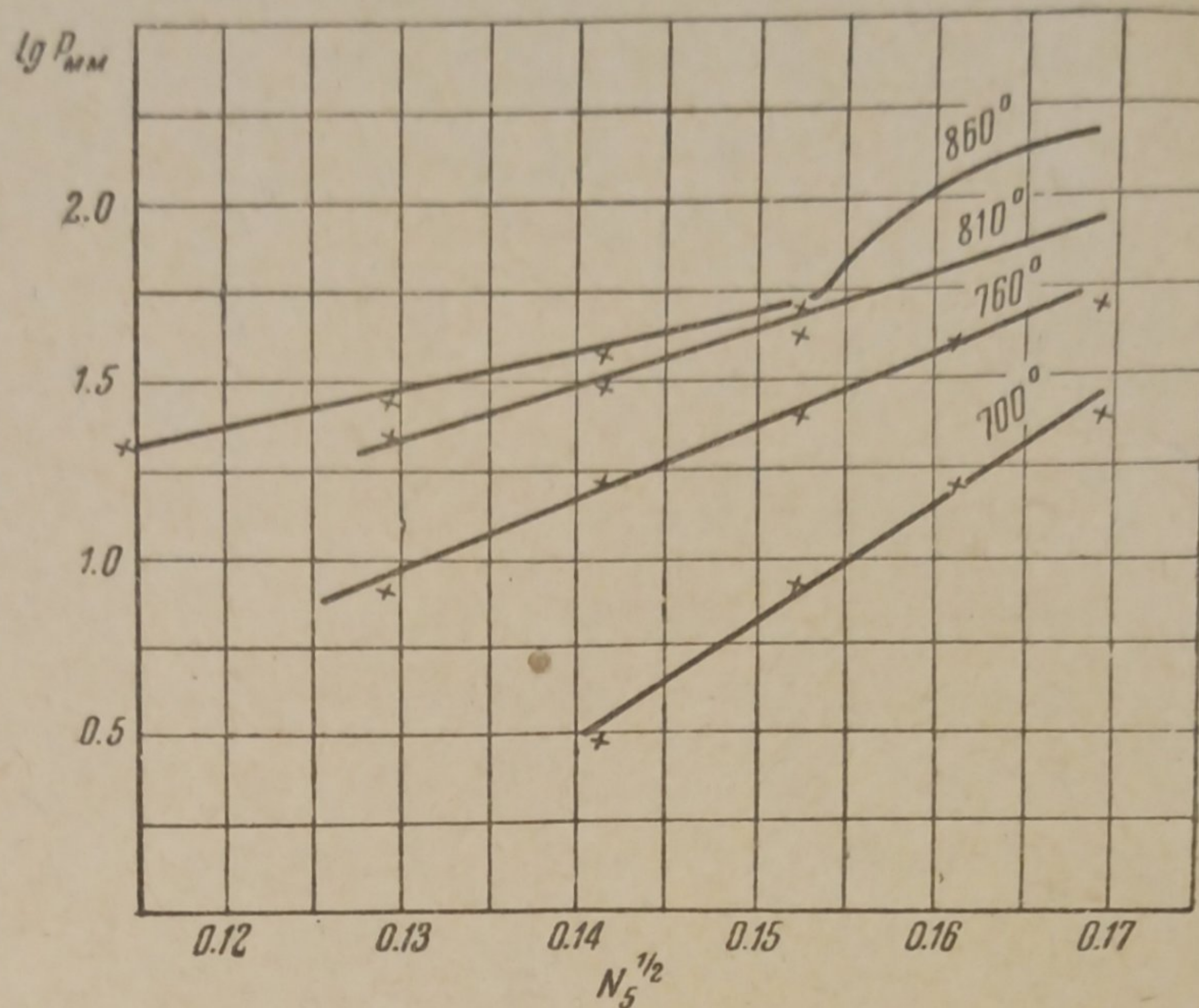


Рис. 5. Упругость диссоциации твердых растворов V_2S_2+S

логарифмом упругости диссоциации и квадратным корнем молярной концентрации S в растворе (при температуре $710-810^\circ$) (рис. 5).

Таблица 3

Упругости диссоциации твердых растворов V_2S_2-S

n (V_2S_n)	N_2 (V_2S_3)	N_2 (S)	$N_2^{1/2}$ (S)	P в мм					
				660°	700°	740°	810°	860°	910°
2,40	0,40	0,286	0,169	3,5	24	50	87	153	204
2,35	0,35	0,259	0,161	1,2	16	39	57	114	178
2,30	0,30	0,230	0,152	—	8	25	42	51	59
2,25	0,25	0,200	0,141	—	3	16	32	38	43
2,20	0,20	0,167	0,127	—	—	8	22	29	38
2,15	0,15	0,130	0,114	—	—	2	10	21	33
$1/T \cdot 10^3 =$				1,042	1,028	0,987	0,923	0,882	0,845

Линейная зависимость между $\lg p$ и $\frac{1}{T}$ сохраняется и для твердых растворов постоянного состава при температурах $740-910^\circ$.

В заключение приносим благодарность проф. Э. Ф. Краузе и Г. А. Меерсон, предоставившим в наше распоряжение препараты пятиоксида ванадия и метаванадата аммония.

Выводы

1. Методом буфера измерены упругости термической диссоциации V_2S_5 при $350-500^\circ$ и V_2S_3 при $660-910^\circ$.
2. При диссоциации V_2S_5 получается, повидимому, V_2S_3 , при диссоциации V_2S_3 получается сульфид состава $V_2S_{2,45}$, при длительном нагревании при $850-950^\circ$ теряющий серу и переходящий в V_2S_2 .
3. В интервале $V_2S_{2,45}-V_2S_2$ имеется непрерывный ряд твердых растворов с постепенно падающей упругостью диссоциации.
4. Вычислены тепловые эффекты диссоциации V_2S_5 и V_2S_3 .

Москва
МГУ, НИИХ
Лаборатория химической термодинамики

Поступило в редакцию
11 января 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Berzelius, Pogg. Ann., **22**, 19, 1831, цит. по Abegg's Handbuch.
2. Kay, J. Chem. Soc., L **37**, 728, 1880.
3. Герасимов и Чунихина, Журнал общей химии (в печати).
4. Wöhler, Plüdemann, Ber., **41**, 712, 1908.
5. Grünzweig, Diss. Darmstadt, 1913, цит. по 6.
6. Neumann, Sonntag, Z. Electrochem., **38**, 934, 1932.
7. Герасимов, Пирцхалов, Степин, Журнал общей химии, **6**, 1736, 1936.

О ДОКАЗАТЕЛЬСТВЕ ГИЛЬДЕБРАНДА „КАКИЕ ВЕЩЕСТВА МОГУТ ПОДЧИНЯТЬСЯ ЗАКОНУ РАУЛЯ ПРИ ВСЕХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ“

И. Р. Кричевский

В обоих изданиях известной монографии Гильдебранда¹ приводится доказательство, что только жидкости, имеющие одинаковые значения $(\partial P/\partial T)_v$, могут образовывать идеальный раствор при всех давлениях и температурах. Само положение является правильным², чего, однако, нельзя сказать про метод его доказательства. Ввиду важности вопроса для теории растворов мы считаем нелишним указать на просмотр, допущенный Гильдебрандом.

Гильдебранд, дифференцируя уравнение Рауля

$$\ln f_1 = \ln f_1^\circ + \ln N_1 \quad (1)$$

по молярной доле компонента при постоянном объеме, получает:

$$(\partial \ln f_1 / \partial \ln N_1)_v = 1, \quad (2)$$

т. е. он принимает, как само собой очевидное, что

$$(\partial \ln f_1^\circ / \partial \ln N_1)_v = 0. \quad (3)$$

В уравнении (1) летучесть компонента в растворе f_1 и летучесть чистого компонента f_1° относятся к тому давлению, под которым находится раствор³. Ни в коем случае f_1° не является летучестью чистого компонента при давлении его насыщенного пара. Поэтому уравнение (3) будет справедливо только в том случае, когда при изменении состава раствора при постоянном его объеме общее давление P не меняется, т. е. когда

$$(\partial P / \partial N_1)_v = 0. \quad (4)$$

Так как уравнение (4) должно соблюдаться при всех составах, давлениях и температурах, то

$$P_1^\circ = P_2^\circ, \quad (5)$$

где P_1° и P_2° — давления чистых компонентов при одном и том же объеме V .

Тогда по давню

$$(\partial P_1^\circ / \partial T)_v = (\partial P_2^\circ / \partial T)_v. \quad (6)$$

Другими словами, уравнением (2) Гильдебранд принял то, что он должен был доказать. Доказать же уравнение (6) чисто термодинамическим путем, конечно, вообще невозможно.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Hildebrand, „Solubility“, 1st edition, 65, 1924; 2nd edition 63, 1936, J. Am. Chem. Soc., Monograph Series, New-York.
 2. R. H. Fowler & G. S. Rushbrook, Trans. Farad. Soc., 33, 1772, 1937.
 3. W. Schottky, H. Ulich & C. Wagner, „Thermodynamik“, 385, Berlin, 1929.
-

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ
ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ФЕНИЛИОДИДХЛОРИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

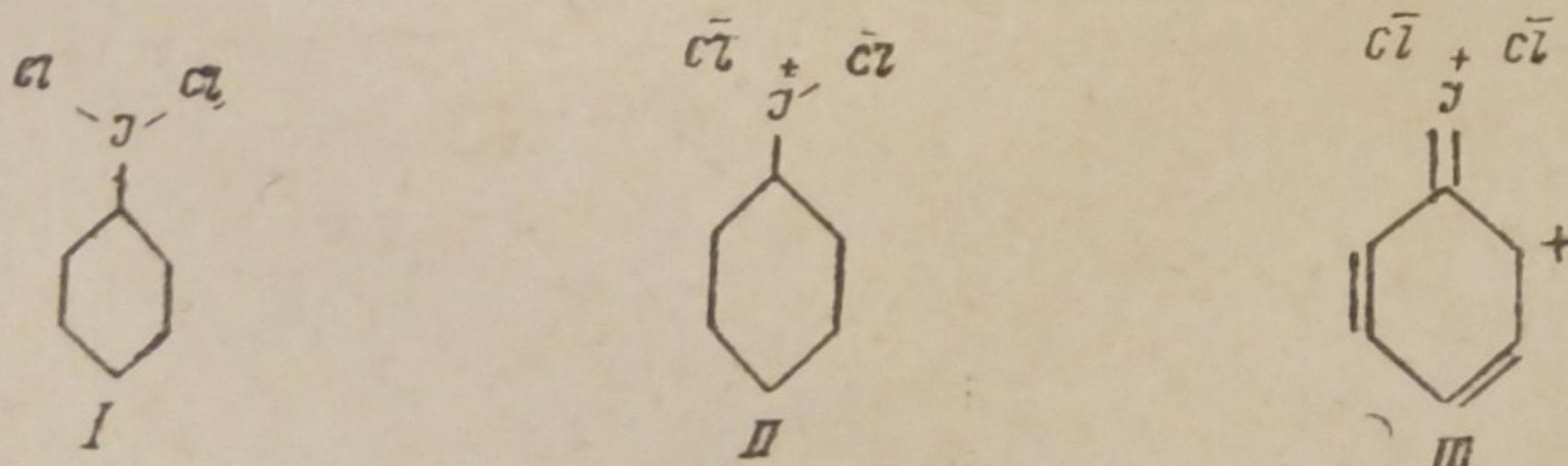
Е. Н. Гурьянова и Я. К. Сыркин

Нами измерены дипольные моменты следующих соединений в бензоле при 25°.

Таблица 1

Вещество	Опытный дипольный момент в дебаях	Векторная сумма в дебаях
$C_6H_5JCl_2$	2,61	—
<i>o</i> - $CH_3C_6H_4JCl_2$	2,55	2,44
<i>m</i> - $CH_3C_6H_4JCl_2$	2,82	2,83
<i>p</i> - $CH_3C_6H_4JCl_2$	3,02	3,01
<i>o</i> - $ClC_6H_4JCl_2$	2,95	3,6
<i>m</i> - $ClC_6H_4JCl_2$	2,11	2,27
<i>p</i> - $ClC_6H_4JCl_2$	1,3	1,06
<i>m</i> - ClC_6H_4J	1,39	1,44
<i>p</i> - ClC_6H_4J	0,46	0,25

В последнем столбце указаны значения векторных сумм, составляющих моментов. Момент $C_6H_5JCl_2$ оказался весьма значительным. Момент C_6H_5J в бензоле, как известно, равен 1,3 D. Таким образом, происходит увеличение момента при присоединении Cl_2 к иоду на 1,31 D. Это позволяет сделать некоторые выводы о характере связи в молекуле фенилиодидхлорида. Если бы между C_6H_5J и Cl_2 была связь чисто ван-дер-ваальсовского типа (т. е. в основном между диполем $C-J$ и поляризующейся молекулой хлора), то увеличение момента равнялось бы нескольким десятым Дебая. В случае чисто гомеоплярной связи с трехвалентным иодом, момент также был бы значительно ниже 2,61. Из этого можно сделать следующий вывод. В фенилиодидхлориде имеется суперпозиция двух гомеоплярных структур (I), четырех внутри ионизованных структур (II) и трех структур (III).



Повидимому, благодаря наличию некоторой примеси состояния (III), ароматические фенилиодидхлориды гораздо устойчивее алифатических, например $C_2H_5JCl_2$, где структур типа (III) быть не может.

Из других результатов этой работы заслуживает внимания факт, что момент пара $ClC_6H_4JCl_2$ (1,3) заметно больше векторной суммы (1,06).

Это может быть объяснено как результат резонанса. Обе группы Cl и JCl_2 в пара-положении не только не подавляют друг друга, но, наоборот, дают внутриионизованные структуры с повышенным значением момента. В рассмотренном случае обе резонансные структуры помогают друг другу.

Далее надо отметить отклонение момента *p*- ClC_6H_4J от векторной аддитивности (0,46 вместо 0,25). В этом случае легко видеть, что каждый галоид затрудняет резонанс другого в пара-положении. Вследствие этого иод как более электроположительный резо-

ирует между гомеоплярным и двухвалентным электроположительным состоянием, а внутрионизованная структура с положительным хлором подавляется. Это ведет к тому, что хлор алифатизируется и момент связи C—Cl растет. По этой причине получается увеличенный результирующий момент.

Подробное обсуждение этих и некоторых других вопросов будет дано в Журнале физической химии и в Acta Physicochimica URSS.

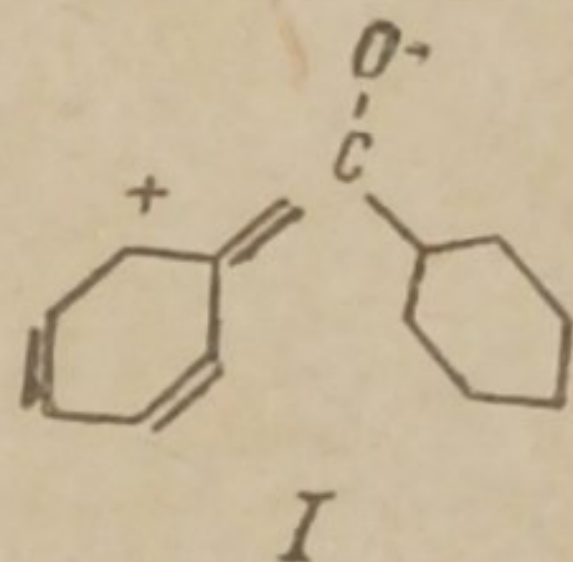
Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория дипольных моментов

Поступило в редакцию
23 июля 1939 г.

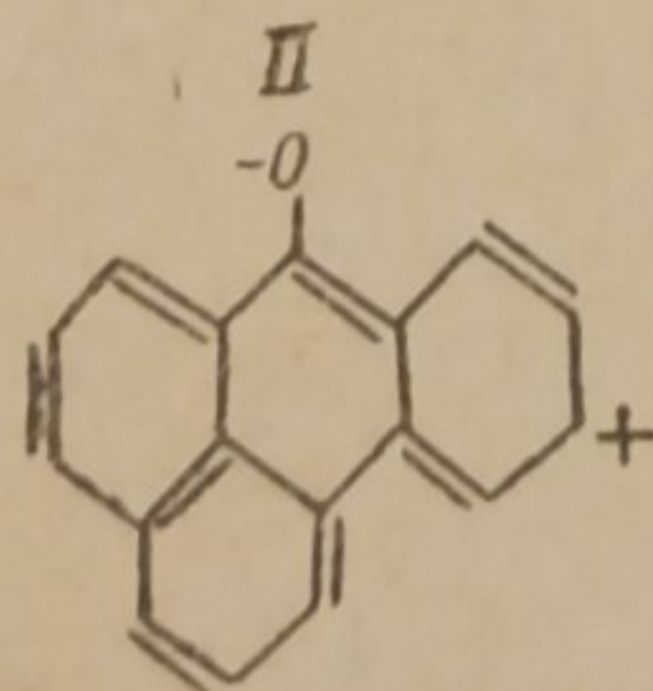
ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Е. А. Шотт-Львова и Я. К. Сыркин

В прошлом году мы опубликовали сообщение¹⁾ об измерении дипольного момента фенантренхинона в диоксане. Было найдено значение 5,6 D. Если учесть, что в этой молекуле обе карбонильные группы находятся, повидимому, под углом в 60°, то для момента каждой группы получается 3,23 D. Эта величина гораздо больше момента алифатических кетонов. Объяснение надо искать в эффекте резонанса. В алифатических кетонах наблюдаемый момент появляется в результате наложения двух структур $>C=O$ (гомеоплярной) и $>\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$ (внутрионизованной) в пределах данной связи (это можно назвать внутренним резонансом). При наличии ароматического кольца число возможных внутрионизованных структур увеличивается за счет резонанса с углеродами в орто- и пара-положении, как это может иметь место, например, в бензофеноне (I).



В случае фенантренхинона, благодаря большому числу структур, момент каждой СО-группы составляет по крайней мере 3,23 D. Если эти соображения верны, то при наличии большого числа связанных колец, полярность СО-группы должна возрасти. В качестве такой молекулы мы взяли бензантрон. Число возможных структур с трехвалентным положительным углеродом в разных положениях равно 42. Одна из этих структур дана на схеме (II).

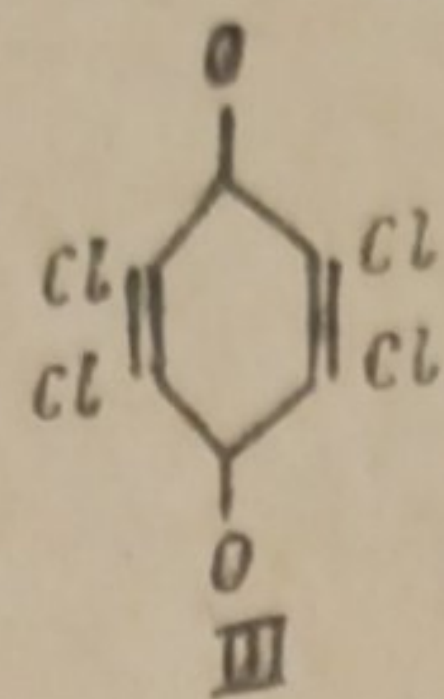


Дипольный момент бензантрона был измерен в бензоле при 25°. P_{E+A+O} равно 320, 52 см³, $P_E = 68,2$, отсюда $P_{O+A} = 252,3$ см³. Это дает момент 3,49 D, действительно сильно повышенный по сравнению с алифатическими кетонами.

Далее был измерен дипольный момент хлоранила (II) в диоксане при 25°. На основании работ, появившихся в последнее время²⁾ можно считать, что дипольный момент парабензохинона только кажущийся; он появляется при расчете, если пренебречь атомной поляризацией. В действительности постоянный момент *n*-бензохинона равен нулю.

1) Шотт-Львова и Я. К. Сыркин, Журн. физич. химии, 12, 479, 1938; см. также Caldwell a. Le Fèvre, Nature, 143, 803, 1939.
2) Hammic, Hampson a. Jenkins, J. Chem. Soc. London, 1263, 1938; Cooper a. Sutton, J. Chem. Soc. London, 1269, 1938.

Момент появляется во внешнем электрическом поле благодаря изгибанию полярных групп. Этот результат, получающийся при изучении диэлектрической полярзации *n*-бензохинона в парах в большом интервале температур, согласуется с измерениями Эррера и Картрайта, которые нашли из преломления в далекой инфракрасной области очень большую атомную полярзацию между 9,5 и 16,2 см³.

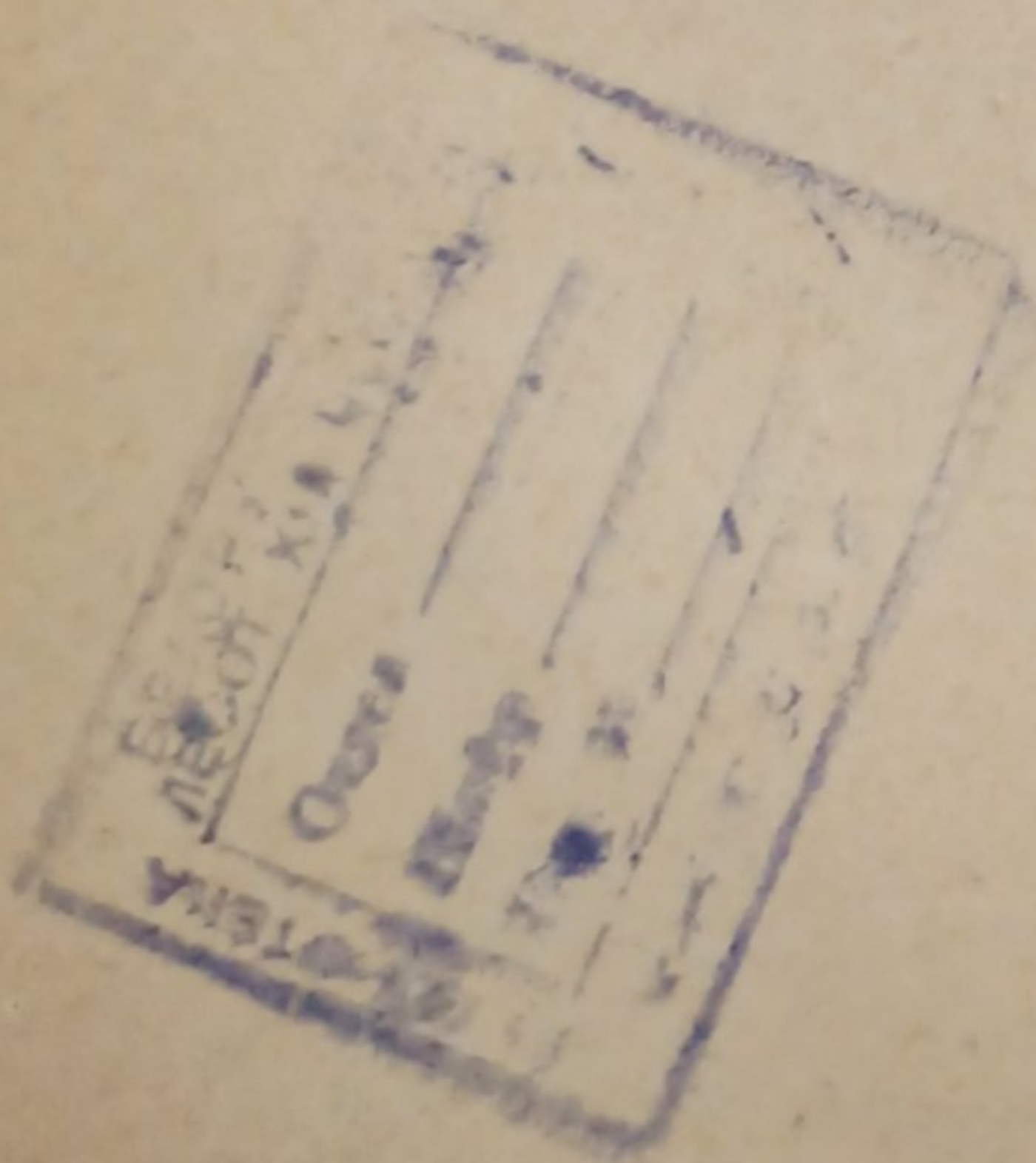


Мы нашли для полной полярзации хлоранила 61,68 см³. Из атомных связей электронная полярзация равна 46,26 см³. Экстраполированное значение равно 44,85 см³. Это даёт для $P_{A+O} = 15,42$ см³ или, соответственно, 16,8 см³. Если молекула хлоранила плоская и симметричная, то ее момент должен равняться нулю. Полученная величина для P_{A+O} отвечает кажущемуся моменту 0,86 D. Возможно, что в хлораниле обе СО-группы более полярны, благодаря наложению разных структур. В связи с этим изгиб в поле даёт повышенную атомную полярзацию по сравнению с *n*-бензохиноном (у которого $P_{\infty} = 37,5$ см³; $P_E = 26,80$, $P_{A+O} = 10,7$)¹⁾. Подробная работа будет напечатана в Acta Physicochimica URSS и в Журнале физической химии.

1) Авторы цитированных работ берут $P_E = 28,32$. В действительности по рефракциям связей получают 26,80, а экстраполяция даёт 25,87.

Москва
Институт тонкой химической технологии

Поступило в редакцию
23 июля 1939 г.



Технические редакторы Ал. Сокольский и О. Подобедова

Сдано в набор 25/IX 1939. Подписано к печати 19/XII 1939. Тираж 2600 экз. 11 печ. л.

Бум. 70 × 108 в 1/16. В 1 п. л. 70 т. зн. Уполн. Главлита № А-21405. АНИ № 1835. Зак. 948

Типография Издательства Академии Наук. Ленинград, В. О., 9-я линия, 12.