

## К ПРИМЕНЕНИЮ КАПЕЛЬНОГО РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

З. А. Иофа и А. Н. Колычев

Капельный ртутный электрод в последнее время получил широкое распространение в различных электрохимических исследованиях [1]. Этому способствовала простота его осуществления, а также идеально чистая поверхность электрода, получающаяся благодаря постоянному ее обновлению. Благодаря этому капельный электрод получил особенно большое распространение в полярографическом методе [2]. Гейровский и его школа [3] приписывают капельному электроду особые, присущие лишь ему одному, свойства. Водородное перенапряжение на капельном электроде, по мнению этих авторов, значительно выше и более соответствует истинному значению, чем на стационарном ртутном электроде. Лишь на капельном катоде можно обнаружить, по уменьшению водородного перенапряжения, ничтожное количество примесей в электролите [4].

Необходимо заметить, однако, что до сих пор еще не появлялось тщательных и точных экспериментальных работ, в которых сравнивались бы величины водородного перенапряжения, получаемые на капельном и стационарном ртутном электроде.

С другой стороны, экспериментальные данные для водородного перенапряжения на стационарном ртутном катоде, как было уже нами показано [5], у различных авторов, даже в самых последних работах, сильно отличались друг от друга, а потому не могли служить мерой сравнения.

Если оставить пока вопрос о расхождении самой величины перенапряжения и обратить внимание на зависимость этой величины от различных факторов, например от плотности тока или температуры, то в количественной оценке их влияния с помощью этих двух методов также имеются разногласия. Наиболее существенное из них касается зависимости перенапряжения от плотности тока ( $\frac{d\eta}{d \lg i} = b$ ). В более старых работах с капельным электродом для коэффициента  $b$  были получены сильно отличающиеся друг от друга значения. Боуден [6] дает для него 0,220, Ллойд [7] — от 0,066 до 0,162 (в зависимости от концентрации и природы электролита) и Герасименко [8] — значение 0,087. В то же время на стационарном электроде, по данным многих авторов,  $b = 0,116 - 0,120$  (при 20°) в большом интервале плотности тока.

В более новых работах Гейровский [9] указывает, что коэффициент  $b$  зависит, с одной стороны, от скорости вытекания капель ртутного электрода, а с другой — от силы тока. Этот результат, полученный из полярографических данных [10], по мнению Гейровского, вытекает из уравнения для водородного перенапряжения, которое он вывел, принимая адсорбционный механизм для электродного процесса и учитывая заполнение поверхности электрода молекулами водорода. Из этих соображений, при большой скорости образования капель или при очень малых

тока, коэффициент  $b$  должен приближаться к  $2,3 \frac{RT}{F}$  ( $= 0,058$ ). С уменьшением скорости вытекания капель  $b$  увеличивается и в пределе на спокойной ртутной поверхности  $b$  должен быть равен  $2,3 \frac{2RT}{F}$  ( $= 0,116$ ). В условиях, обычных для применения капельного электрода, этот коэффициент должен лежать между  $2,3 \frac{RT}{F}$  и  $2,3 \frac{2RT}{F}$ , т. е. должен равняться примерно  $2,3 \cdot 1,5 \frac{RT}{F}$  ( $= 0,087$ ).

В отношении влияния температуры Гейровский указывает, что коэффициент  $b$  с увеличением температуры увеличивается меньше, чем это требуется по линейной зависимости от  $T$  [9, 10]. В то же время на стационарном электроде, по данным Боудена [11] и одного из авторов этого сообщения, в интервале температур от 0 до 60°С он очень близок к  $2,3 \frac{2RT}{F}$ .

В последнее время появились работы с капельным ртутным электродом, посвященные другим вопросам, представляющим значительный теоретический интерес, как например, работа Томеша [12] по вопросу о смещении потенциала полярографической полуволны в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе.

Наличие такого смещения также приводит к выводу, стоящему в противоречии с теорией и с другими опытными данными, полученными на ртутном электроде. Ряд работ, появившихся в последнее время по исследованию самого капельного электрода, касаются, с одной стороны, вопроса о зависимости величины диффузионного тока от различных факторов (и в том числе от величины и скорости вытекания капель) [13], а с другой — различных гидродинамических явлений, появляющихся при известных условиях, как на самом ртутном катоде (самодвижение [14] электрода), так и в растворе, окружающем электрод (конвекционные токи [15] в растворе). Два последних процесса не являются специфической особенностью капельного электрода, так как при сходных условиях появляются также и на стационарном ртутном катоде [14, 16].

При сравнении данных, получаемых помощью капельного и стационарного методов, основной трудностью должно явиться точное определение плотности тока на капельном электроде, так как рабочая площадь электрода меняется по мере образования и роста каждой капли. Эта площадь не будет, поэтому, равна той, которая могла бы быть найдена из веса оторвавшейся от капилляра капли. При более глубоком анализе этого вопроса оказалось, что на пути к вычислению истинной плотности тока, как показано в этой работе, встречаются трудности, связанные также с рядом других факторов.

### Экспериментальная часть

На рис. 1 показан прибор, в котором производилось измерение перенапряжения с капельным ртутным катодом.

В сосуд  $a$  наливался исследуемый раствор. После освобождения его и всего прибора от следов кислорода длительным пропусканием водорода раствор из сосуда  $a$  переливался (давлением водорода) в катодную часть прибора  $K$ , который соединен с анодной частью  $A$  через кран  $b$ . Анодом служила платинированная платиновая пластинка. Исследуемым катодом служили ртутные капли, вытекающие из капилляра  $K$ . Ртуть к нему поступала из высокой трубки  $L$  и шарика  $N$ , соединенных резиновой трубкой с грушей  $P$ , наполненной ртутью. Ртуть, находящаяся в шарике  $N$ , отделена от ртути в груше  $P$  слоем воздуха и потому не загрязняется (вследствие соприкосновения с резиновой трубкой и пылью).

Поднятием уровня груши можно установить любое давление ртути в капилляре, измеряемое высотой столба в трубке  $L$ . Для очистки от следов загрязнений, могущих деполаризовать электрод, раствор перед измерением подвергался длительной катодной очистке. Для этого служил большой дополнительный ртутный катод  $K_2$ , ток к которому подводился через трубку  $f$ . Все шлифы и краны, могущие соприкасаться с раствором или ртутью, смачивались водой (без какой-либо специальной смазки) и заливались ртутью.

Для определения веса падающих капель в нижней части катодной ячейки принят кран, позволяющий спускать отсчитанное количество капель в стаканчик для взвешивания, не нарушая установленного режима электролиза. Устройство этого крана легко уяснить из рис. 2. При первом положении крана капли падают во внутреннюю, довольно широкую камеру крана, при втором — ртуть сливается в стаканчик и при третьем — ртуть и раствор выливаются из ячейки. Измерение потенциала производилось по водородному электроду  $H$  (рис. 1) в том же растворе кислоты, соединенному с измеряемым электродом сифоном, конец которого расположен вблизи конца капилляра.

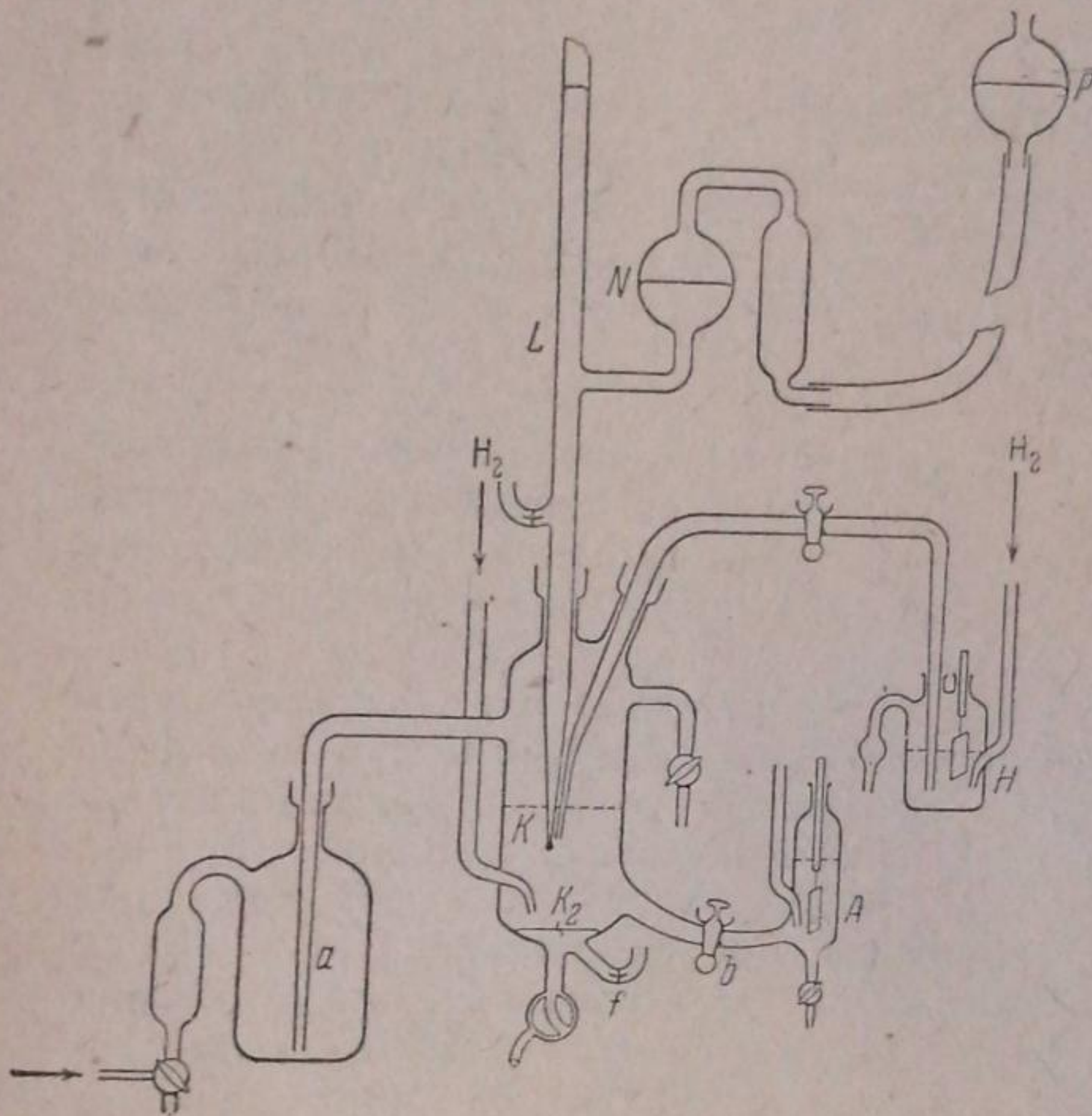


Рис. 1

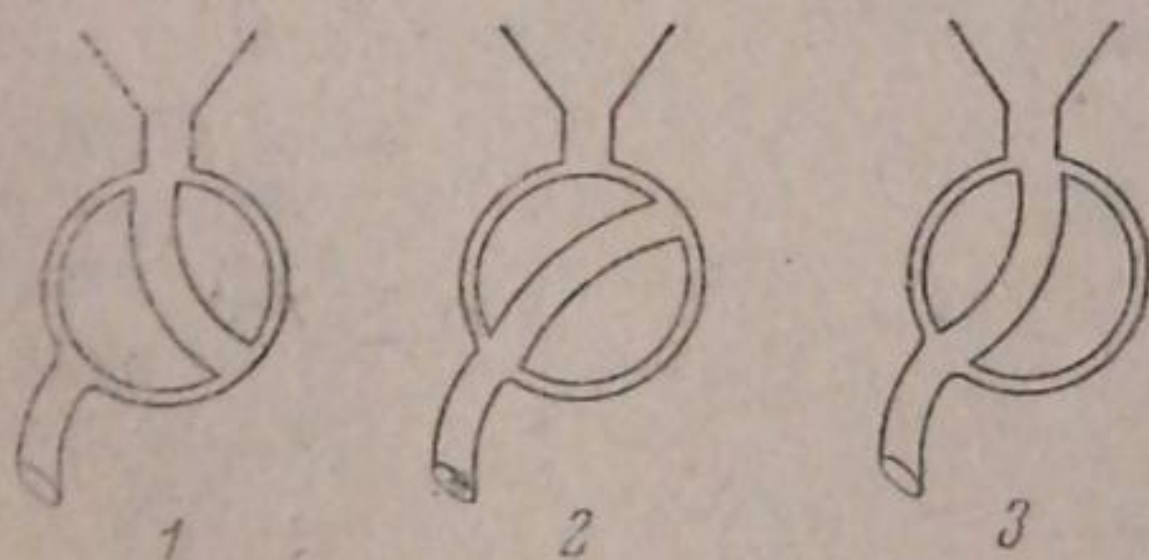


Рис. 2

$$S = 2\pi a^2 + \frac{\pi b^2}{\beta} \ln \frac{1+\beta}{1-\beta} - \pi \left(\frac{\delta}{2}\right)^2,$$

$a$  и  $b$  — горизонтальная и вертикальная полуоси эллипсоида,  $\beta = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a}$ ;  $\delta$  — диаметр окружности прикрепления капли.

Действующая площадь капельного электрода для первого приближенного расчета определялась по уравнению (2) из веса определенного числа падающих капель в данном растворе при постоянной и небольшой силе тока ( $i' = 10^{-6}$  А).

На рис. 3 даны кривые  $\eta = f(\lg i)$  ( $i$  — плотность тока), снятые капельным методом в 0,1, 1 и 6,5 МНСl, а на рис. 4 — в 1 и 5,5 МНВг. Для сравнения на этих же рисунках приведены кривые, снятые стационарным методом.

Кривые, получаемые по обоим указанным выше стационарным методам, как было уже нами показано ранее [5], дают совершенно совпадающие

Для предотвращения колебания тока в поляризационную сеть включалось большее сопротивление (от 0,2 до 0,5 МΩ). Измеряемый потенциал колебался от наибольшего значения при зарождении капли до наименьшего — при ее отрыве. Включая демпфированный гальванометр в качестве нуля-инструмента в компенсационную цепь, мы находили среднее значение перенапряжения. Скорость образования капель в большинстве опытов равнялась одной капле в 2 сек.

Результаты, полученные на капельном электроде, сравнивались с данными, получаемыми на большом ртутном катоде и на малой обновляемой ртутной капле. Оба последних метода измерения перенапряжения уже описаны в предыдущем сообщении [5]. Это описание мы здесь дополним лишь изложением способа расчета рабочей поверхности электрода. Для расчета рабочей площади большого ртутного электрода нужно принять, что он имеет форму диска с закругленными краями. Измеряется диаметр всего диска ( $d$ ) и высота его ( $a$ ). Из этих данных вычисляется рабочая площадь такого электрода

$$S = \pi \left(\frac{d-a}{2}\right)^2 + \frac{1}{4} \pi^2 ad.$$

Стационарный электрод из малой ртутной капли имеет форму эллипсоида вращения по вертикальной оси. Действующая площадь его:

результаты. Что же касается капельного метода, то, как видно из рис. 3 и 4, он дает кривые, отличающиеся как по форме, так и по положению на диаграмме. Для средних значений  $\lg i$  капельный метод также дает прямую линию, почти параллельную кривой  $\eta = f(\lg i)$  для соответствующего раствора, полученной стационарным методом, но лежащую выше послед-

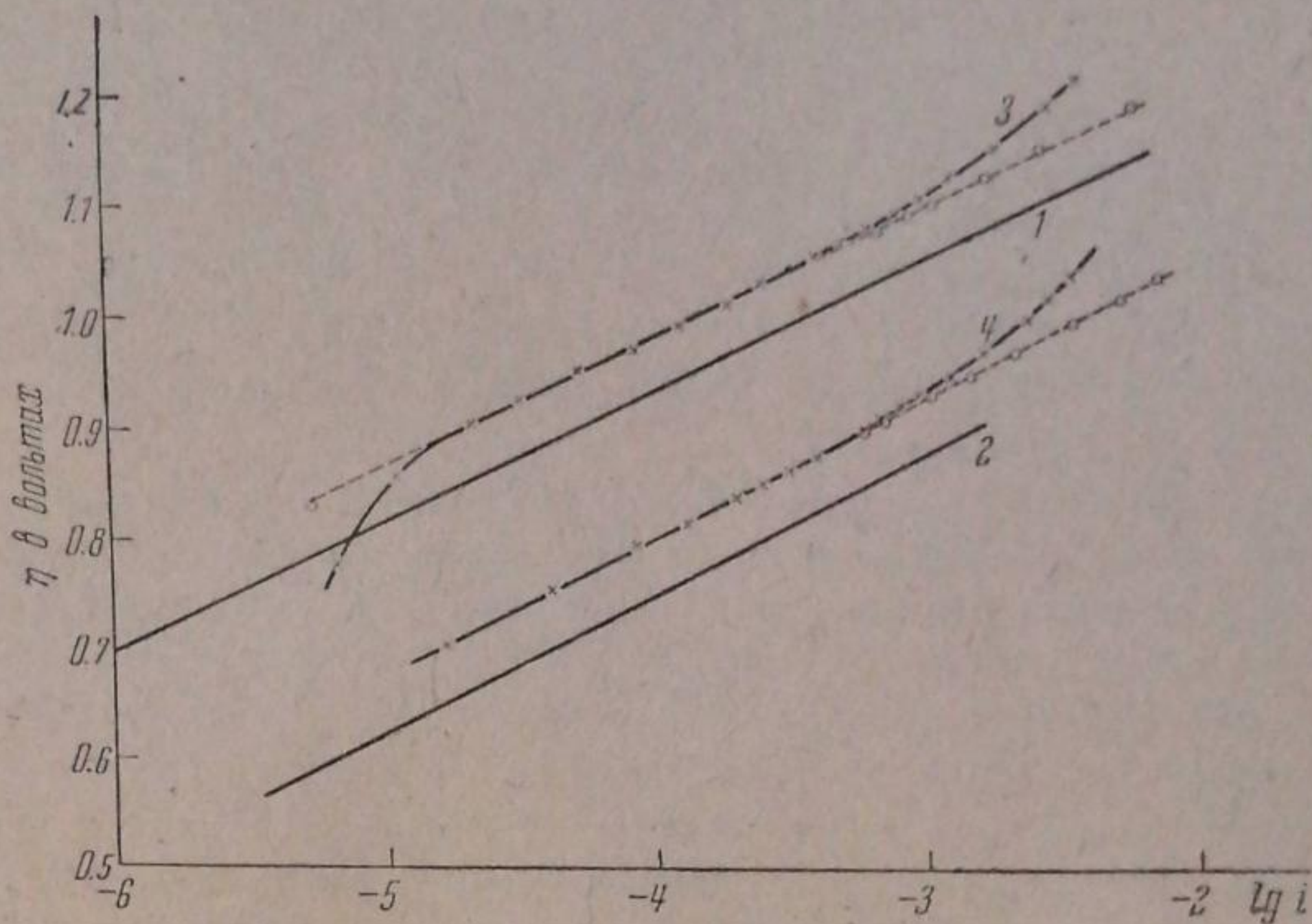


Рис. 3. Зависимость  $\eta$  от  $\lg i$  в растворах HCl. 1 — получена стационарным методом в 1 N HCl; 2 — то же — в 6,5 N HCl; 3 — капельным методом в 1 N HCl; 4 — то же — в 6,5 N HCl

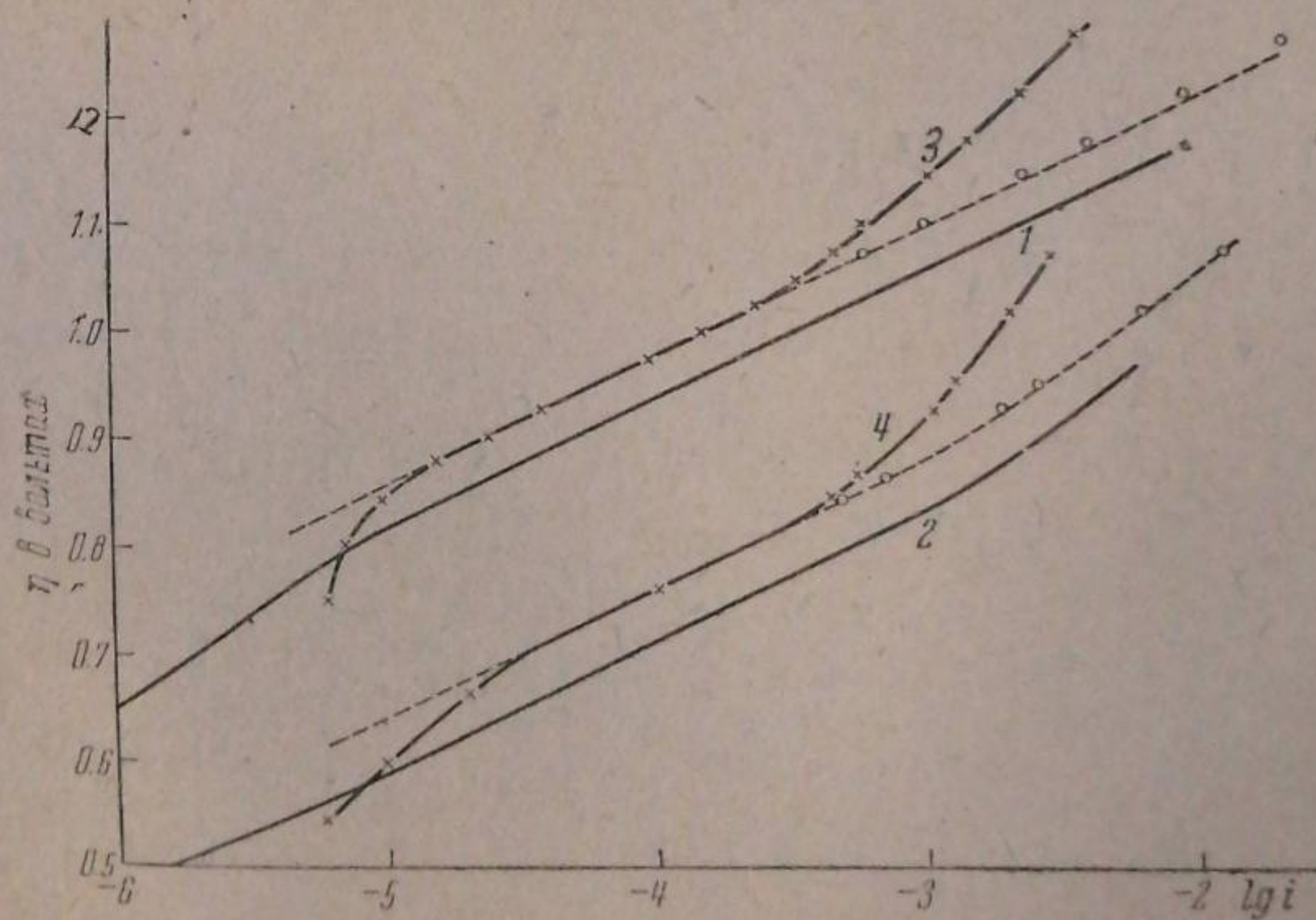


Рис. 4. Зависимость  $\eta$  от  $\lg i$  в растворах HBr. 1 — получена стационарным методом в 1 N HBr; 2 — то же — в 5,5 N HBr; 3 — капельным методом в 1 N HBr; 4 — то же — в 5,5 N HBr

ней на 40 mV. При больших и малых плотностях тока кривая  $\eta = f(\lg i)$  заметно отклоняется от прямолинейности. При плотности тока выше  $5 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> кривая загибается вверх в сторону больших значений перенапряжения, а при очень малых, ниже  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, наоборот, она загибается книзу. Кажущееся увеличение перенапряжения при больших значениях плотности тока вызывается уменьшением величины капель, что связано с уменьшением поверхностного натяжения ртути на границе ее с раствором под действием поляризации.

Уменьшение величины капель с возрастанием потенциала было обнаружено Ильковичем [17], а также Лингейном и Кольтгофом [18] при проверке ими уравнения для „диффузионного тока“. Эти авторы показали, что при постоянной скорости вытекания ртути из капилляра время истечения каждой капли или, что то же, величина капли близка к постоянству лишь до потенциала, равного примерно  $-1,0$  V по каломельному электроду: при более высоком потенциале эти величины заметно уменьшаются. Однако эти опыты не могут дать полной картины влияния потенциала на величину капли, так как в последней работе поверхностное натяжение ртути было заведомо снижено добавлением в раствор поверхностно активного вещества.

Для нахождения зависимости площади капли от потенциала электрода необходимо знать зависимость  $S=f(\gamma)$  и  $\gamma=f(\varphi_r)$ , где  $\gamma$  — поверхностное натяжение, а  $\varphi_r$  — потенциал электрода по отношению к водородному электроду в том же растворе.

Первая зависимость может быть найдена по уравнению, связывающему вес капель, вытекающих из капилляра, с поверхностным натяжением жидкости и характеристикой капилляра [19]. Вторая же зависимость (для не слишком отрицательных значений  $\varphi_r$ ) может быть найдена из электрокапиллярных кривых. Однако при более отрицательных значениях  $\varphi_r$  электрокапиллярные измерения (в приборе Гуи) из-за выделения газообразного водорода произвести не удастся. В области же образования на поверхности ртути пузырьков газа, сильно изменяется зависимость  $S=f(\lg i)$ , следовательно, также и зависимость между  $\gamma$  и  $\varphi_r$ , по сравнению с той, которая наблюдается в области электрокапиллярных измерений (ср. рис. 5). Поэтому, в данной работе площадь отрывающейся капли мы находили непосредственным взвешиванием определенного их числа для каждого значения поляризации по формуле:

$$S = 4\pi \left( \frac{3}{4\pi D} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{m}{n} \right)^{\frac{2}{3}} = 0,850 \left( \frac{m}{n} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (2)$$

где  $n$  — число капель,  $m$  — их вес,  $D$  — плотность ртути.

Таблица 1  
1 N HCl

$10^7 \cdot i'$ , А . . .	0	1	10	20	40	60	100	200	400	600	800
$n$ . . . . .	40	40	40	40	40	40	40	38	38	40	40
$m$ , г . . . . .	0,212	0,205	0,200	0,195	0,205	0,198	0,186	0,176	0,160	0,120	0,080
$t$ , сек. . . . .	60	60	60	56	55	55	53	51	47	35	25
$10^3 \cdot \frac{dm}{dt}$ , г/сек	3,53	3,50	3,52	3,52	3,56	3,60	3,51	3,45	3,41	3,43	3,21
$10^2 \cdot S$ , см <sup>2</sup> .	2,60	2,57	2,52	2,50	2,48	2,46	2,38	2,36	2,22	1,77	1,58

Таблица 2  
6,5 N HCl

$10^7 \cdot i'$ , А . . .	0	1	10	20	40	60	100	200	400	600
$n$ . . . . .	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
$m$ , г . . . . .	0,235	0,242	0,242	0,240	0,235	0,224	0,204	0,166	0,110	0,088
$t$ , сек. . . . .	67	68	69	68	67	63,5	58	42,5	32	25
$10^3 \cdot \frac{dm}{dt}$ , г/сек	3,50	3,51	3,52	3,51	3,49	3,53	3,52	3,48	3,50	3,46
$10^2 \cdot S$ , см <sup>2</sup> .	2,38	2,43	2,45	2,43	2,38	2,31	2,18	1,91	1,43	0,95

В табл. 1 и 2 приведены опытные данные для веса, скорости вытекания и площади капля при различных значениях поляризации в 1,0 и 6,5 *N* HCl.

Из этих таблиц видно, что вес одного и того же числа капель с увеличением поляризации уменьшается (соответственно чему уменьшается поверхность капли) и что скорость вытекания ртути из капилляра ( $\frac{dm}{dt}$ ) остается почти постоянной. Это последнее обстоятельство показывает, что изменение поверхностного натяжения почти не оказывает влияния на скорость вытекания ртути. Она определяется лишь гидродинамическим законом Пуазелля. Применимость этого закона для капельного электрода была показана Маасом [20] и Ильковичем [17].

На рис. 5 дана зависимость площади капли от логарифма силы тока, найденная по формуле (2) для всех указанных выше концентраций.

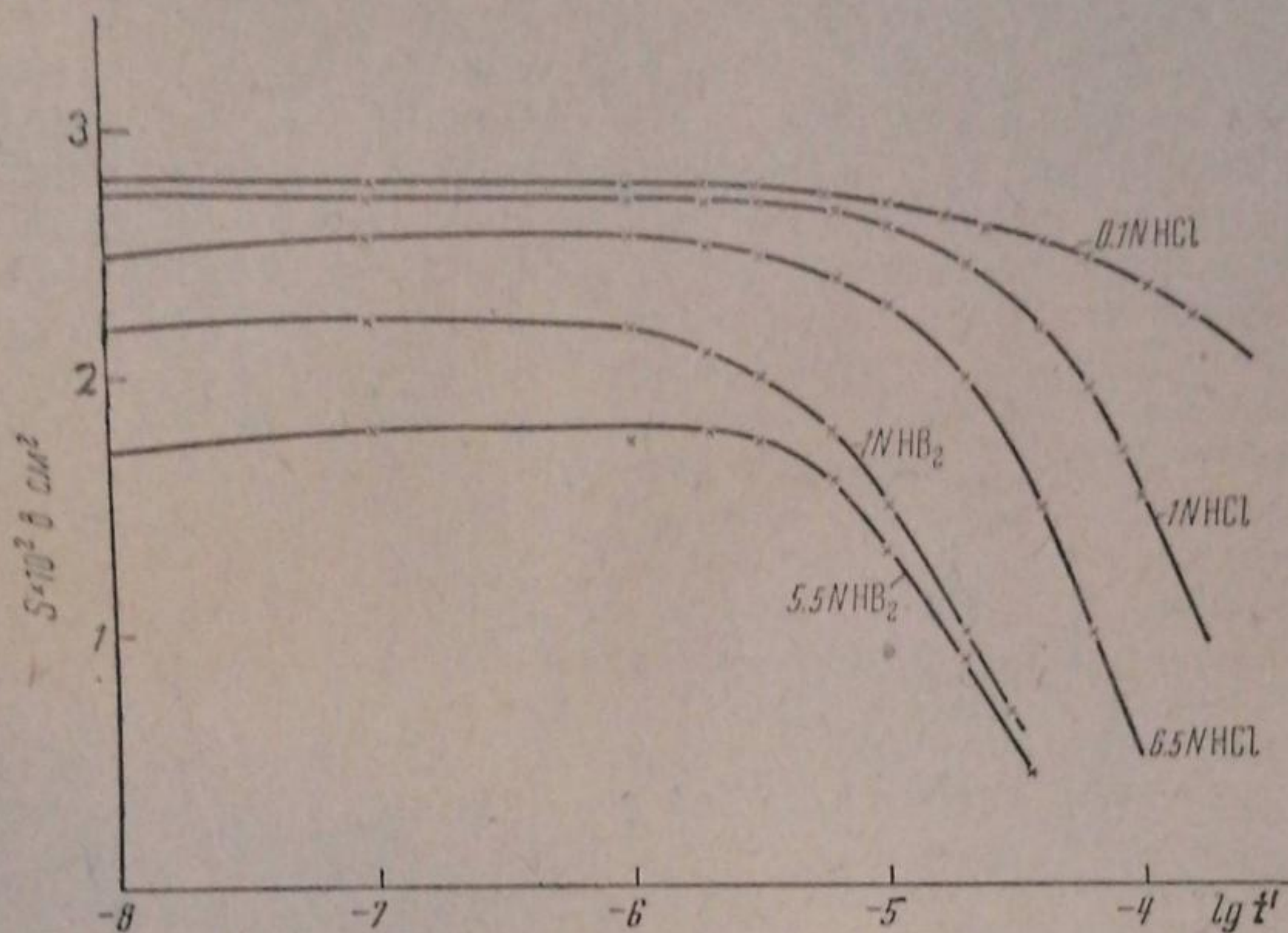


Рис. 5. Зависимость площади капли ( $S$ ) от логарифма силы тока ( $\lg i'$ )

При малых значениях плотности тока площадь капли мало меняется с поляризацией; сильно она начинает изменяться при больших, начиная примерно с  $i' = 6 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Тогда начинается и нарушение прямолинейной формы кривых  $\eta = f(\lg i')$ . При плотности тока выше  $8 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> (в 1 *N* и более концентрированных растворах) уменьшение величины капель так велико, что ртуть превращается в пыль, и тогда измерение становится невозможным. В более разбавленных растворах влияние поляризации на площадь капли значительно меньше и соответственно этому больше та область плотности тока, в которой применим капельный электрод.

Из кривых рис. 5 методом интерполяции можно найти площадь электрода для любого значения поляризации. Найденная таким образом площадь электрода использована для исправления кривых рис. 3 и 4. Исправленные кривые нанесены на тех же рисунках пунктиром.

Как видно, эти исправленные кривые приобретают прямолинейное течение также и в области больших плотностей тока.

При малых значениях силы тока нарушение прямолинейного течения кривых  $\eta = f(\lg i')$  связано с появлением нефарадеевского тока заряжения двойного слоя на вновь образующейся поверхности электрода. В не очень крепких растворах кислот потенциал электрода при всех значениях плотности тока отвечает отрицательной ветви электрокапиллярной кри-

вой, а потому заряд поверхности электрода, а также нефарадеевский ток заряжения будет иметь отрицательный знак, т. е. последний будет добавляться к току поляризации. Расчет показывает, что эта добавка при малой силе тока весьма существенна. Если заряд поверхности ртути принять равным  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , то при силе тока  $i' = 10^{-6} \text{A}$  (что соответствует плотности тока, примерно равной  $10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$ ) и при скорости образования поверхности, равной  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/\text{сек}$  (см. табл. 1 и 2), ток заряжения для  $\eta$  порядка  $0,7-0,8 \text{V}$  будет примерно равен  $0,15 \cdot 10^{-6} \text{A}$ , т. е. составляет 15% тока поляризации. При силе тока  $i' = 10^{-7} \text{A}$  ( $i \sim 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$ ) доля тока заряжения возрастает до 150%. Если из тока регистрируемого прибором, вычесть нефарадеевский ток заряжения, то можно найти действительный ток поляризации и соответственно этому исправить нижнюю часть кривой  $\eta = f(\lg i)$  рис. 3 и 4.

После такого исправления кривые  $\eta = f(\lg i)$  значительно выпрямляются и в этой области (см. на рис. 3 и 4 пунктирную линию). Таким образом, после указанных выше исправлений вся кривая от  $i = 0,8 \cdot 10^{-3}$  до  $i = 10^{-2}$  по своему течению приближается к прямой, которая параллельна кривой, снятой стационарным методом. Однако, как уже отмечалось, она все же остается лежать выше последней на  $36-40 \text{mV}^1$ . Это различие результатов капельного и стационарного методов легко объяснить, если учесть, что при капельном методе ток распределяется по поверхности капли, увеличивающейся от ее первоначального размера в момент образования до максимального в момент отрыва. Соответственно этому будет изменяться и плотность тока при постоянной его силе. Следовательно, данные измерения по капельному методу относятся к средней плотности тока, значительно большей той, которая вычисляется из площади капли в момент ее отрыва.

Имеется возможность вычислить увеличение перенапряжения, вызванное этим обстоятельством. Однако прежде чем перейти к этому расчету, необходимо изложить результаты исследования механизма образования, роста и отрыва капель. Это исследование было проведено микрокинофотографированием капельного электрода при разной величине поляризации в  $1 \text{M HCl}$ . Наиболее интересующие нас моменты представлены на рис. 6, 7 и 8.

Из рис. 6 видно, что пока капля мала, ее форма близка к шарообразной. Перед отрывом она приобретает удлиненную форму. В момент отрыва вертикальный диаметр капли становится на  $5-8\%$  больше, чем горизонтальный.

Из рис. 8 и 9 видно также, что во всех своих фазах капля прикреплена к капилляру участком площади, которая по своей величине близка к величине просвета отверстия капилляра у его конца. Следовательно, действующая площадь капли, пока она еще соединена с остальной массой ртути, т. е. когда она еще является электродом, меньше той, которая вычислялась из веса оторвавшейся капли на величину  $\pi \left(\frac{\delta}{2}\right)^2$ , где  $\delta$  — диаметр окружности соприкосновения капли с капилляром.

Для дальнейшего представляют интерес рис. 8 и 9, которые иллюстрируют момент отрыва и начало образования капли. В начале экспозиции, продолжавшейся около  $0,012-0,013$  сек. капля еще была соединена со ртутью в капилляре. Затем к концу экспозиции, оторвавшись, она удалилась на небольшое расстояние от него и за этот срок времени уже успела появиться маленькая капля. На рис. 9 еще более рельефно

<sup>1</sup> Сравнение величин перенапряжения, получаемых на капельном и стационарном ртутном катоде в этой же лаборатории впервые производил Л. М. Штифман. Он нашел (в неопубликованной диссертации), что как в соляной, так и в азотной кислоте концентрации от  $1,0$  до  $0,01 \text{N}$  капельный метод дает более высокое перенапряжение, примерно, на  $40 \text{mV}$ .

видно, что, после отрыва большой, на капилляре остается малая капля. На этой фотографии удалось зафиксировать последнюю стадию существования большой и начальную стадию малой капли. Обе они на фотографии видны висющими на капилляре. Между моментом отрыва большой и образованием малой прошло не более 0,005 сек. Из этого рисунка видно также, что большая капля перед отрывом приобретает удлиненную форму и соединена с капилляром небольшой шейкой.

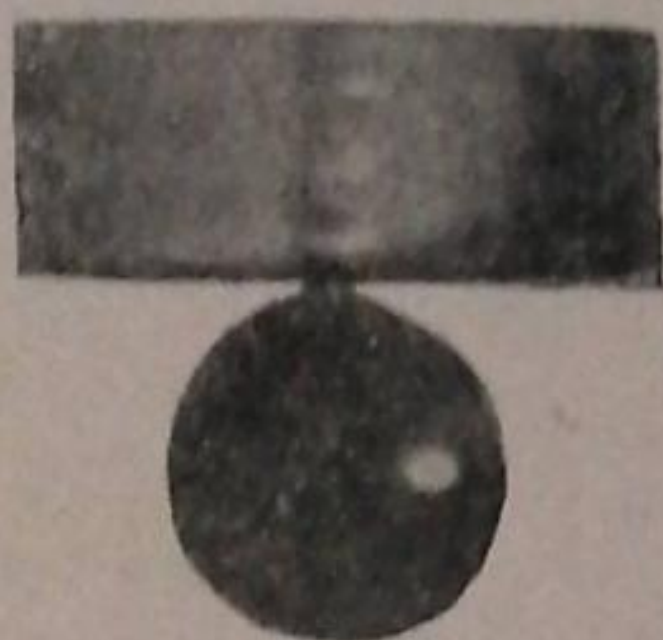


Рис. 6

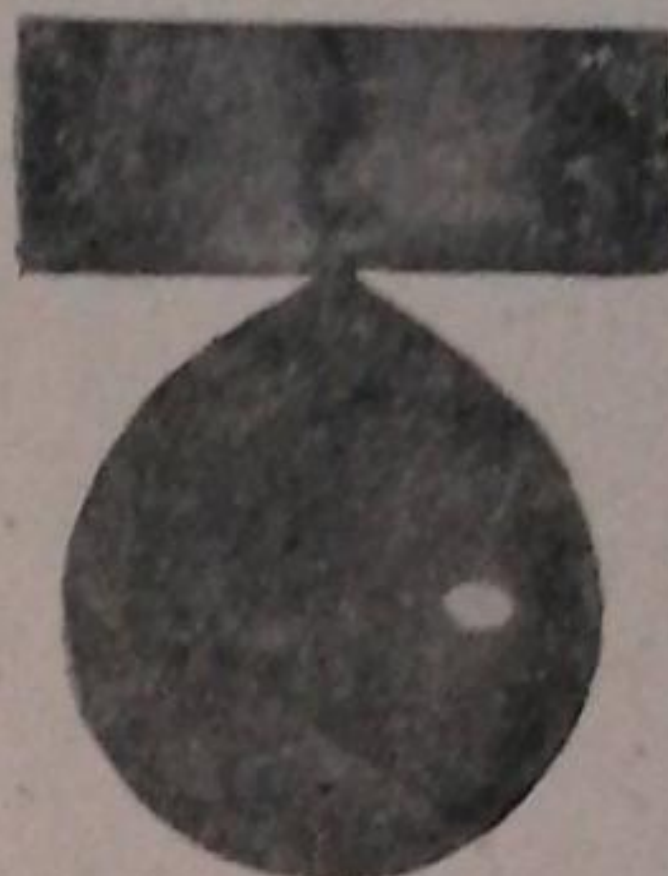


Рис. 7

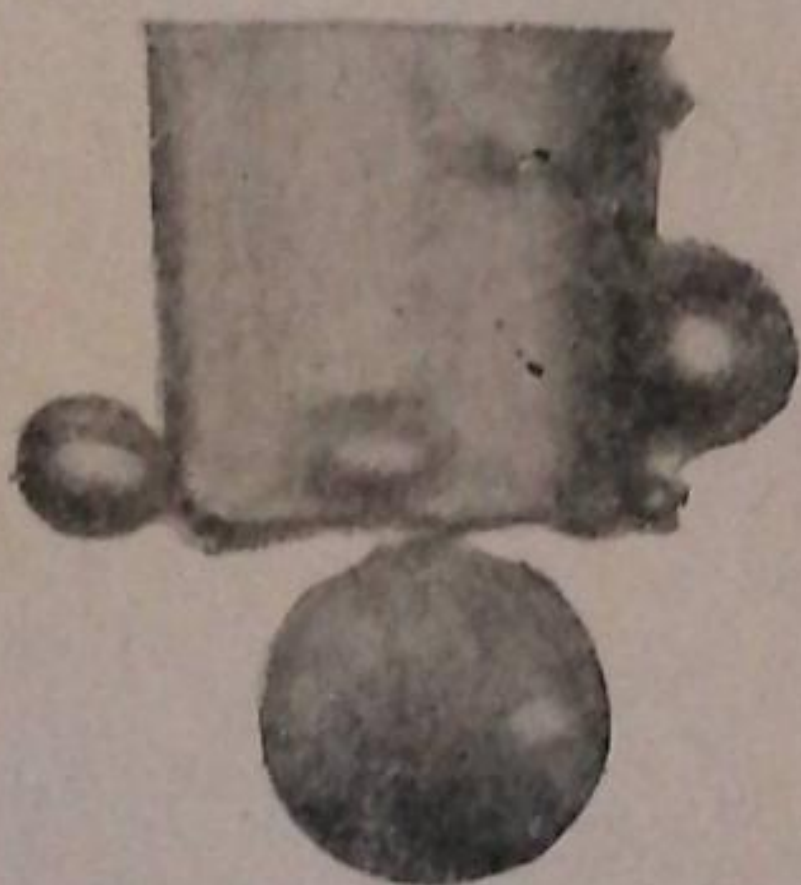


Рис. 8

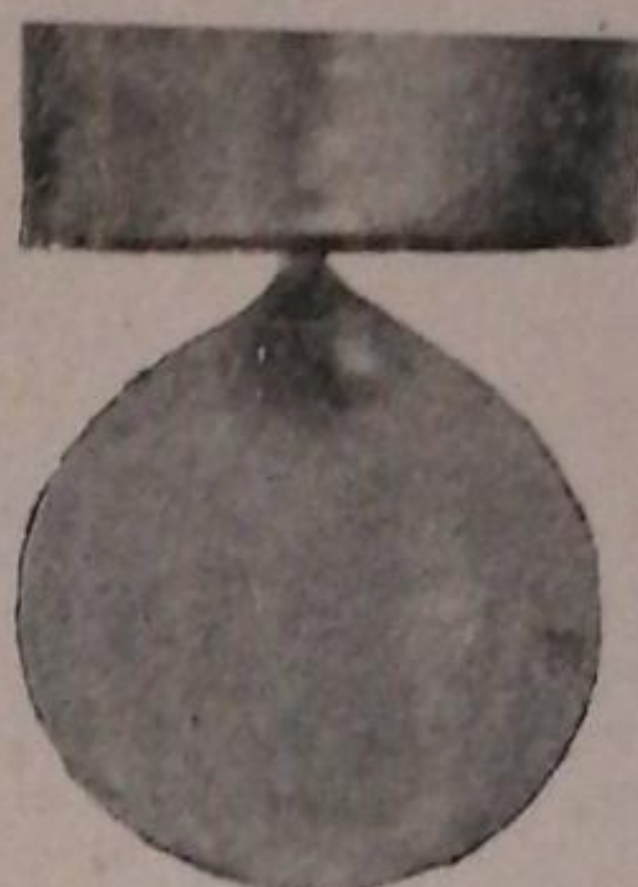


Рис. 9

Таким образом, рост капли начинается от этой маленькой капельки. Соответственно этому и действующая площадь электрода периодически колеблется от площади этой малой капельки  $S_1$  (минус площадь прикреплении) до максимальной в момент отрыва  $S_2$  (минус площадь прикреплении).

Для расчета увеличения перенапряжения на капельном электроде примем, во-первых, что сила тока  $i' = \text{const}$  и скорость истечения ртути также постоянна, т. е.

$$\frac{dm}{dt} \sim \frac{dv}{dt} = \frac{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{dt},$$

следовательно, объем  $v$  капли в каждый момент времени пропорционален времени  $t$ :

$$v = kt.$$

Обозначим время от некоторого условного начального момента до момента образования капли максимальной величины через  $t_2$ , а для малой капли, остающейся после отрыва основной, через  $t_1$ . Тогда, принимая, что площадь капли  $S \sim v^{\frac{2}{3}} \sim t^{\frac{2}{3}}$ , получим для площади капли в любой момент времени  $t$

$$S = S_2 t^{\frac{2}{3}} t_2^{-\frac{2}{3}} \quad \text{и} \quad S_1 = S_2 t_1^{\frac{2}{3}} t_2^{-\frac{2}{3}}.$$



Принимая для перенапряжения при  $[H] = \text{const}$  и  $\alpha = 0,5$  формулу  $\eta = \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}$ , где  $i$  — плотность тока, и подставляя в это уравнение значение

$$i = \frac{i'}{S} = \frac{i' t_2^{\frac{2}{3}}}{S_2 t^{\frac{2}{3}}}$$

получим

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln \frac{i'}{S_2} + \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \ln \frac{t_2}{t} + \text{const.}$$

Умножая обе части равенства на  $dt$  и интегрируя, найдем среднюю величину перенапряжения  $\bar{\eta}$  между  $t_1$  и  $t_2$ :

$$\bar{\eta} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \eta dt = \frac{2RT}{F} \ln \frac{i'}{S_2} + \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \int_{t_1}^{t_2} \ln \frac{t_2}{t} dt + \text{const.}$$

Пренебрегая  $t_1$  по сравнению с  $t_2$  и выражая  $t$  через соответствующую площадь  $S$ , получаем следующее выражение:

$$\bar{\eta} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{i'}{S_2} + \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \left\{ 1 - \frac{3}{2} \left( \frac{S_1}{S_2} \right)^{\frac{3}{2}} \ln \frac{S_2}{S_1} \right\} + \text{const}$$

и после соответствующей подстановки для  $20^\circ \text{C}$ :

$$\bar{\eta} = 0,116 \lg \frac{i'}{S_2} - 0,116 \left( \frac{S_1}{S_2} \right)^{\frac{3}{2}} \lg \frac{S_2}{S_1} + 0,034 + \text{const.} \quad (3)$$

Анализ выражения (3) приводит к выводу, что если площадь оставшейся капли  $S_1$  будет равна нулю, то второй член уравнения превратится в нуль и тогда, следовательно, перенапряжение на капельном электроде должно быть больше, чем на стационарном на 34 mV.

Однако, это заключение верно лишь в том случае, когда  $\alpha = 0,5$  и  $2,3 \frac{RT}{\alpha F} = 0,116$ . В противном случае разность между значениями перенапряжения, получаемыми этими двумя методами, будет равна  $\frac{2RT}{3\alpha F}$ . Более точное уравнение, учитывающее площадь соприкосновения с капилляром ( $\sigma_2$ ), имеет следующий вид:

$$\bar{\eta} = 0,116 \lg \frac{i'}{S_2 - \sigma_2} - 0,116 \left( \frac{S_1}{S_2} \right)^{\frac{3}{2}} \lg \frac{S_2}{S_1} + 0,034 + \text{const.} \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет вычислить кажущееся увеличение перенапряжения, получаемое капельным методом. Для этого помимо силы тока  $i'$ , площади падающих капель  $S_2$ , необходимо знать еще значения  $S_1$ ,  $\sigma_2$ , которые можно найти из микрокинофотографий. Масштабом в этом случае может служить внешний диаметр капилляра у его конца<sup>1</sup>.

Подстановка численных величин, найденных этим способом в уравнении (4), показала, что, если плотность тока вычислять, как обычно это делается, из площади капли, найденной из веса определенного числа падающих капель, то на капельном электроде перенапряжение должно получаться выше на 35—37 mV, чем на стационарном электроде.

Этот результат расчета хорошо совпадает с опытными данными, показанными на рис. 5 и 6.

<sup>1</sup> Исследование показало, что входящие в уравнение (4) величины ( $S_2$ ,  $S_1$  и  $\sigma_2$ ) сильно изменяются от свойств капилляра: его длины, диаметра канала и формы обломанного кончика. Значительное влияние оказывают также природа и концентрация раствора.

## Выводы

1. Сняты кривые  $\eta = f(\lg i)$  в 0,01, 0,1, 1 и 6,5 *NHCl* и в 1 и 5,5 *NHBr* на капельном ртутном электроде и сравнены с аналогичными кривыми, получаемыми на стационарном электроде.

2. При средних значениях плотности тока капельный электрод дает прямолинейную зависимость между  $\eta$  и  $\lg i$ . При этом коэффициент перед  $\lg i$ , как и на стационарном ртутном электроде, равен  $2,3 \frac{2RT}{F}$ .

3. Однако при больших значениях плотности тока наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости в сторону больших значений перенапряжения, а при малых — в сторону меньших.

4. Показано, что нарушение прямолинейного течения кривой при больших значениях плотности тока связано с уменьшением величины капель, происходящим благодаря уменьшению поверхностного натяжения с ростом поляризации, а при малых — вследствие добавления к току поляризации сравнимого по величине нефарадеевского тока заряжения непрерывно образующейся поверхности электрода.

5. После введения поправок на изменение площади капли с поляризацией и на нефарадеевский ток, кривая принимает прямолинейное течение, параллельное кривой, снятой стационарным методом, однако остается лежать выше последней на 35—40 мВ. Это расхождение обусловлено тем, что действительная плотность тока на капельном электроде не соответствует той, которая вычисляется из веса падающих капель, так как площадь капли меняется от минимального значения в момент образования капли до максимального в момент ее отрыва.

6. Сняты микрокинофотографии процесса образования ртутных капель. Они дали возможность измерить величину и форму капель в любой момент их роста, а также показали, что после отрыва основной капли на капилляре остается малая капелька, которая и является начальной стадией роста капель.

7. Выведена формула для расчета среднего перенапряжения на капельном электроде.

8. Подстановка в эту формулу найденных опытом величин показала, что перенапряжение на капельном электроде, при обычном способе расчета плотности тока в согласии с опытом должно получаться больше на 35—37 мВ.

9. После введения всех указанных выше поправок кривая  $\eta = f(\lg i)$ , полученная капельным методом, во всей доступной измерению области плотностей тока имеет прямолинейное течение, параллельное аналогичной кривой, снятой стационарным методом. Для абсолютного значения перенапряжения оба метода также дают результаты, в пределах ошибок опыта совпадающие между собой.

10. Из проведенной работы можно сделать вывод, что капельный электрод, обладая всеми преимуществами, связанными с простотой его применения, способностью автоматически обновлять свою поверхность и перемешивать вблизи себя раствор, не обладает, однако, какими-либо принципиальными качествами, которые давали бы возможность получать наиболее высокое перенапряжение по сравнению со стационарным ртутным электродом. Наоборот, применение его для исследования поляризации возможно лишь в довольно ограниченной области плотности тока и то с описанными в этой работе поправками.

В заключение считаем приятным долгом выразить нашу глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за предложенную тему и ценные указания при ее выполнении.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Kolthof a. Lingane, Chem. Rev., 24, 1, 1939; Успехи химии, 8, № 11, 1939.
  2. Heyrovsky, Phil. Mag., 45, 303, 1923; Гейровский, Полярографический метод и его практическое применение, ОНТИ, 1937.
  3. Emelianova a. Herasymenko, Trans. Far. Soc., 84, 257, 1928.
  4. Herasymenko a. Slendyk Coll. Czech. Chem. Comm., 5, 479, 1933.
  5. Jofa, Kabanow, Kuchinski a. Chistyakov, Acta Physicochimica URSS, 10, 317, 1939; Журнал физич. химии, 13, 1105, 1939.
  6. Bowden, Trans. Far. Soc., 24, 12, 1930.
  7. Lloyd, Trans. Far. Soc., 26, 12, 1930.
  8. Herasymenko, Z. Elektrochem., 34, 129, 1928.
  9. Heyrovsky, Coll. Czech. Chem. Comm., 9, 273, 1937; Chem. Rev., 24, 125, 1939.
  10. Novak, Col. Czech. Chem. Comm., 9, 207, 1937.
  11. Bowden, Proc. Roy. Soc., A 126, 107, 1929.
  12. Tomeš, Coll. Czech. Chem. Comm., 9, 150, 1937; Heyrovsky, Chem. Rev., 24, 125, 1939.
  13. Ilkovič, Coll. Czech. Chem. Comm., 6, 498, 1934; Mac Gilavry, Rec. trav. chem., 56, 1013, 1039, 1937; 57, 33, 1938.
  14. Bruns u. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, 1, 232, 1934; Bruns, Frumkin, Jofa, ibid., 9, 359, 1938.
  15. Antweiler, Z. Elektrochem., 44, 719, 831, 883, 1938.
  16. Mc Aulay a. Bowden, Proc. Roy. Soc., A 117, 190, 1926.
  17. Ilkovič, Coll. Czech. Chem. Comm., 6, 498, 1934.
  18. Lingan a. Kolhof, J. Am. Chem. Soc., 61, 825, 1939.
  19. Freud a. Harkins, J. Physic. Chem., 33, 1224, 1929; Lohnstein, Z. physic. Chem., 64, 686, 1908; Harkins, Brown, J. Am. Chem. Soc., 41, 499, 1919.
  20. Маас, Coll. Czech. Chem. Comm., 10, 42, 1938.
-

## ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

А. Муртазаев и И. Абляев

Работы, посвященные изучению потенциалов разложения в неводных растворах, немногочисленны. Паттен и Мотт [1] измеряли потенциал разложения раствора  $\text{LiCl}$  в спирте, ацетоне и пиридине. Мюллер и Духек [2], Мюллер и Холцл и др. [3] — растворов  $\text{AgNO}$  в пиридине. Авторы получили более высокое значение потенциалов разложения в пиридине, чем в водном растворе. В. Финкельштейн измерял потенциалы разложения растворов  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  в нитробензоле, уксусно-этиловом эфире и жидком сернистом ангидриде [4].

Усанович [5], Усанович и Терпугов [6] определяли потенциалы разложения  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{AsCl}_3$  в этиловом эфире.

Среди неводных растворителей жидкий аммиак несомненно занимает особое место, благодаря исключительной способности растворять многие органические и неорганические вещества на ряду с некоторыми металлами и металлоидами.

Растворы электролитов в жидком аммиаке обладают хорошей электропроводностью благодаря малой вязкости последнего. Поэтому изучение потенциалов разложения в жидком аммиаке несомненно представляет большой интерес. По измерению потенциала разложения в жидком аммиаке в литературе имеется единственное указание на работу Гронинга и Кади [7], если не считать работу Портнова и Двилевича [8], которые определяли потенциал разложения насыщенного раствора  $\text{LiNO}_3$  в жидком аммиаке. Цитированные авторы [5] измеряли потенциалы разложения деци-нормальных растворов различных солей при  $t = -33$  и  $-60^\circ$ <sup>1</sup>.

Нами были предприняты измерения потенциалов разложения нормальных растворов ряда солей в жидком аммиаке при  $0^\circ$ . Мы остановились на нормальной концентрации из тех соображений, чтобы сравнить наши данные, полученные в жидком аммиаке, с данными Леблана [9] для этих же солей в воде.

Соли, взятые нами для определения потенциалов разложения, были лучшими препаратами Кальбаума. Жидкий аммиак синтетического происхождения предварительно сушился в баллоне над металлическим натрием. Из этого баллона аммиак, для лучшей осушки, проходил через трубки, наполненные амидом натрия, и конденсировался в сосуде для определения потенциала разложения (рис. 1, 1 — платиновые электроды; 2 — ртуть для контакта; 3 — сплав Вуда; 4 — колпачок для нержавеющей стали). Для конденсации аммиака сосуд опускали в охлаждающую смесь, составленную из смеси твердой углекислоты с ацетоном.

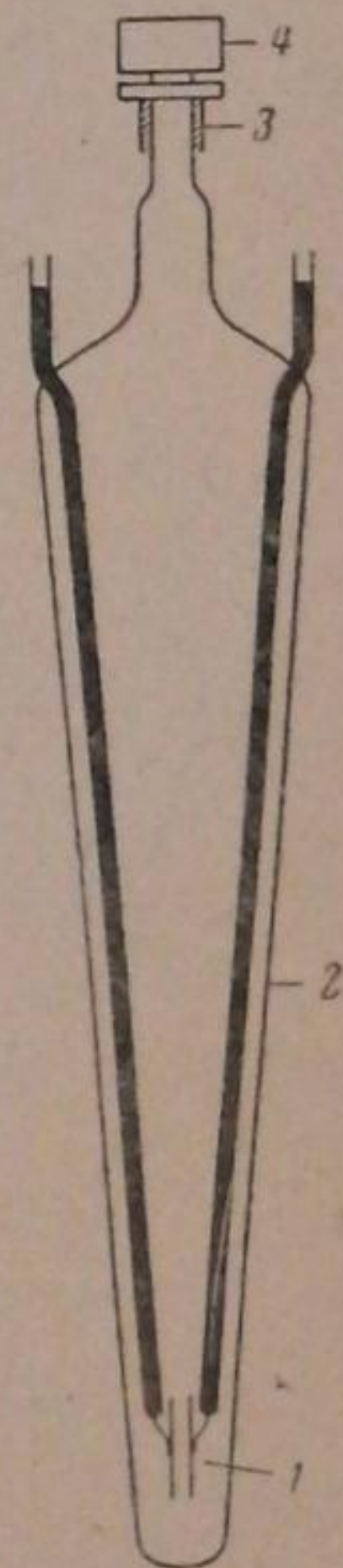


Рис. 1

<sup>1</sup> Работа А. А. Гронинг и Кади цитируется нами по Ztb., 1, 700, 1927 за неимением в нашем распоряжении оригинала.

После конденсации аммиака и составления раствора сосуд погружался в тающий лед и по истечении 30 мин. производились измерения. Для

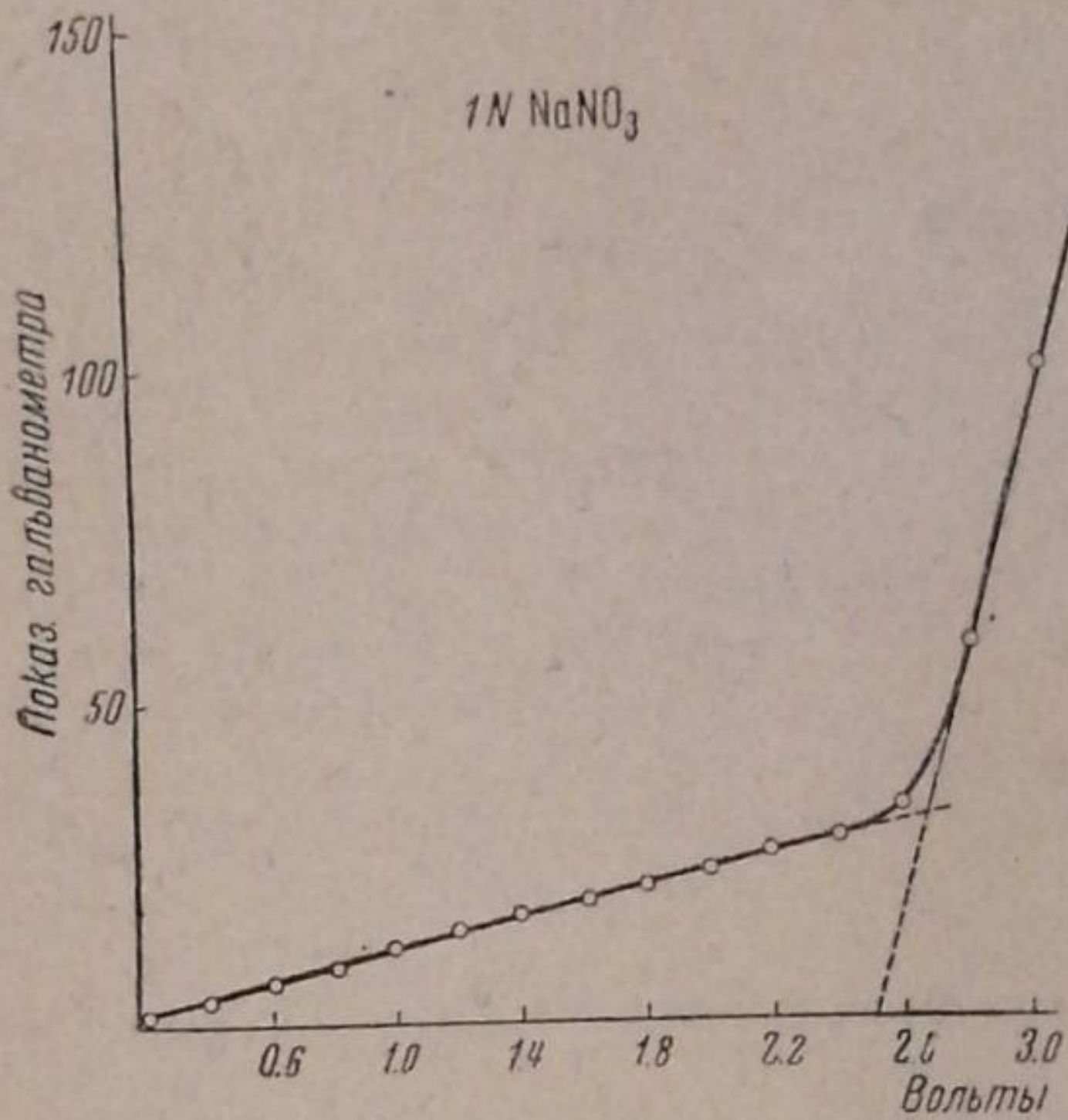


Рис. 2

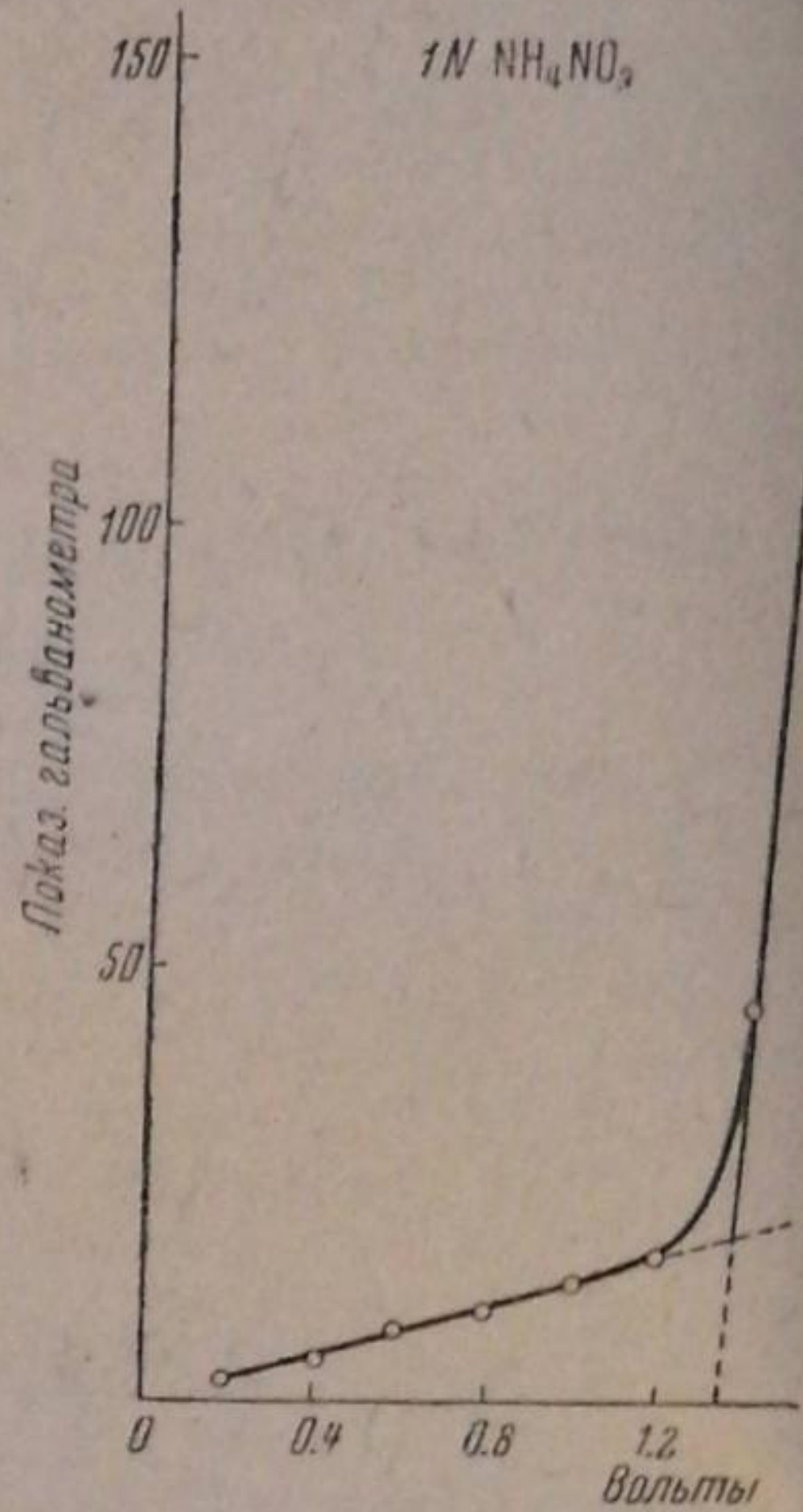


Рис. 5

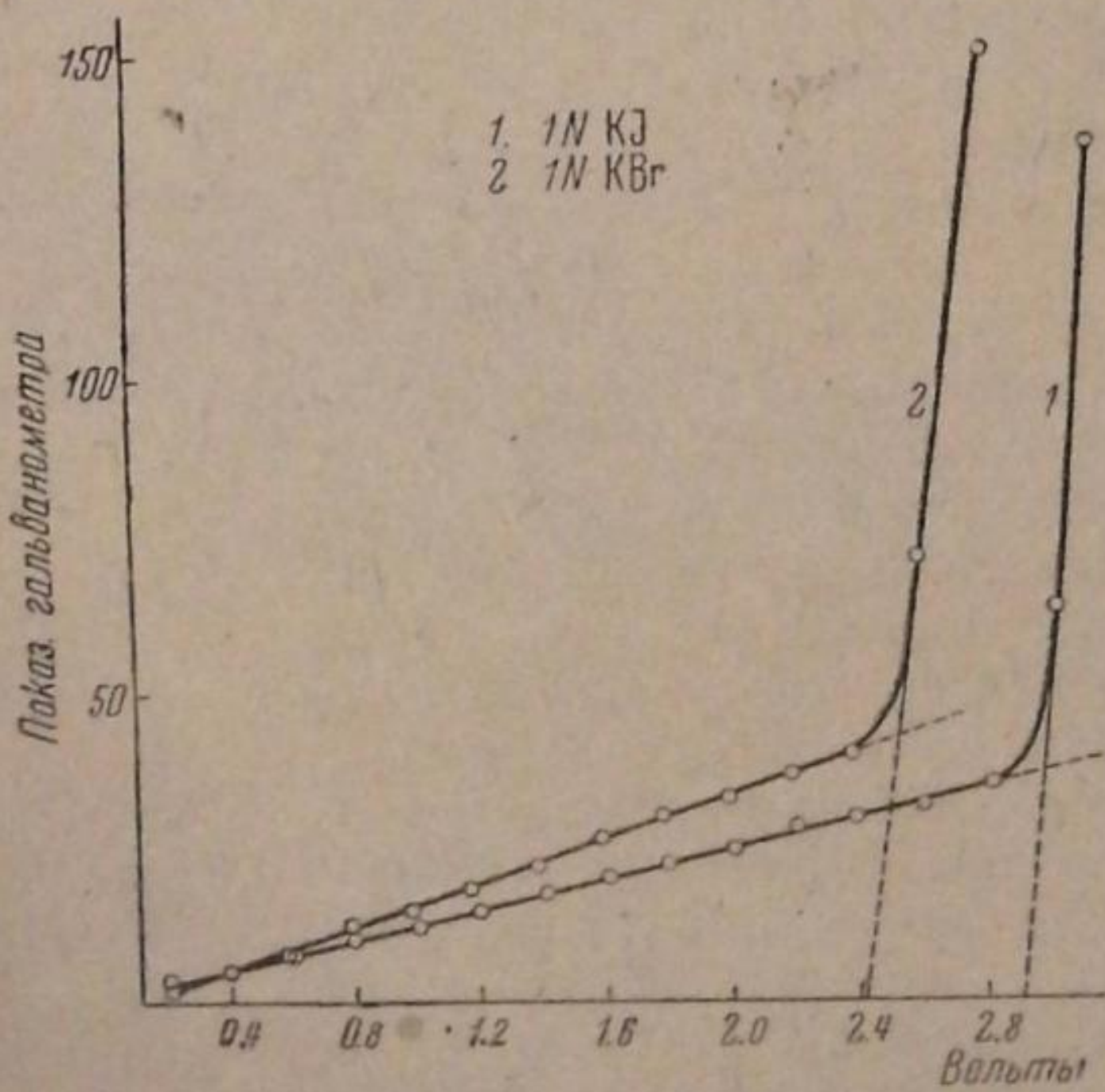


Рис. 3 и 4

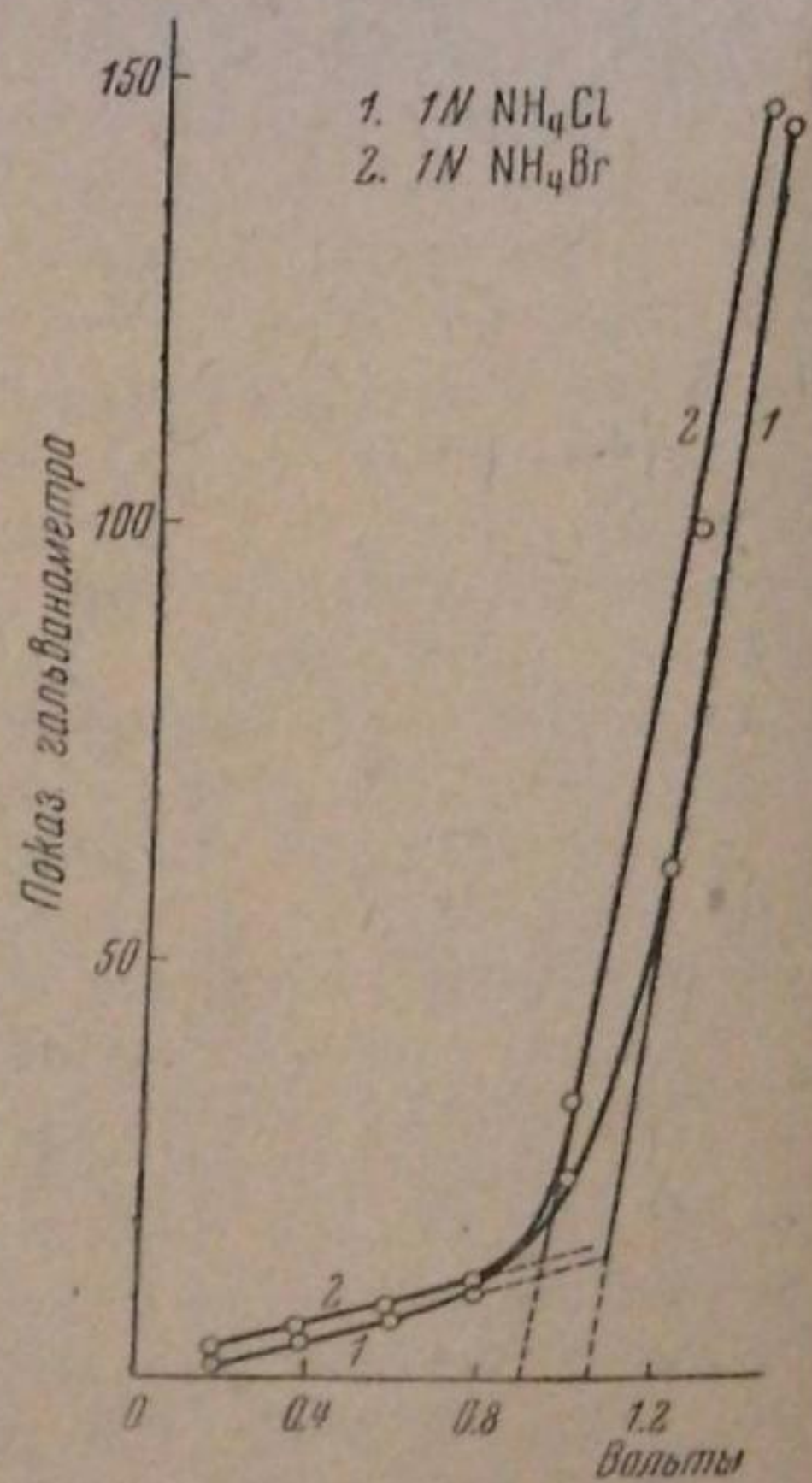


Рис. 6 и 7

каждого раствора данной концентрации производилось несколько определений и брались средние значения.

Для сравнения были определены потенциалы разложения этих же солей в водном растворе при комнатной температуре в том же сосуде. Полученные данные приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Таблица 1

1 N NaNO <sub>3</sub>		1 N KJ		1 N KBr		1 N NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		1 N NH <sub>4</sub> Cl		1 N NH <sub>4</sub> Br	
V	Показания гальвано-метра	V	Показания гальвано-метра	V	Показания гальвано-метра	V	Показания гальвано-метра	V	Показания гальвано-метра	V	Показания гальвано-метра
0,2	2,0	0,2	2,5	0,2	2,0	0,2	2,5	0,2	2,0	0,2	2,0
0,4	4,5	0,4	5,0	0,4	4,5	0,4	5,5	0,4	4,5	0,4	5,0
0,6	7,0	0,6	7,5	0,6	7,5	0,6	8,0	0,6	7,0	0,6	8,0
0,8	9,5	0,8	10,0	0,8	11,5	0,8	10,5	0,8	10,5	0,8	11,0
1,0	12,5	1,0	12,5	1,0	15,0	1,0	13,5	1,0	24,5	1,0	32,5
1,2	15,5	1,2	14,0	1,2	18,5	1,2	16,5	1,2	60,5	1,2	99,0
1,4	17,5	1,4	17,5	1,4	22,0	1,4	45,0	1,4	145,0	1,4	147,0
1,6	19,5	1,6	20,0	1,6	26,0	1,54	146,0				
1,8	22,0	1,8	22,0	1,8	30,0						
2,0	24,5	2,0	25,0	2,0	34,0						
2,2	27,0	2,2	28,5	2,2	37,0						
2,4	29,0	2,4	30,0	2,4	41,0						
2,6	34,0	2,6	31,5	2,6	71,5						
2,8	57,0	2,8	34,5	2,8	150,0						
3,0	100,0	3,0	63,0								
3,2	146,0	3,1	135,0								

Таблица 2

Потенциалы разложения солей в жидком аммиаке и в воде

1 N раствор солей	В жидком аммиаке (V)	В водном растворе	
		Наши данн. (V)	Данн. Леблана (V)
NaNO <sub>3</sub> . . . . .	2,52	2,15	2,15
KJ . . . . .	2,87	1,16	1,14
KBr . . . . .	2,43	1,74	1,61
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	1,34	2,04	2,08
NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	1,07	1,76	1,70
NH <sub>4</sub> Br . . . . .	0,92	1,46	1,40

Из сравнения полученных данных для растворов в жидком аммиаке и в воде видно, что потенциал разложения солей в жидком аммиаке при данной концентрации выше, чем в водном растворе, за исключением солей аммония, для которых картина получается обратная, т. е. потенциал разложения солей аммония в жидком аммиаке имеет меньшее значение, чем в водном растворе. Такое поведение солей аммония в жидком аммиаке объясняется, повидимому, тем обстоятельством, что растворы солей аммония в жидком аммиаке являются кислотами, а кислоты имеют меньший потенциал разложения, чем соответствующие соли.

Сопоставляя наши данные с данными Гронинга и Кади, нужно отметить, что в то время, как эти авторы для децинормальных растворов аммонийных солей при температурах —33 и —60° получили значения, значительно превосходящие потенциалы разложения для этих солей в водном растворе при обыкновенной температуре, наши данные для нормальных растворов аммонийных солей в жидком аммиаке дают значения потенциалов разложения ниже, чем для водных нормальных растворов этих солей при обыкновенной температуре [9]. Более высокие зна-

чения потенциала разложения для аммонийных солей, полученные указанными авторами, может быть, следует приписать отрицательному температурному коэффициенту потенциала разложения. Но, нам кажется, что столь большой температурный коэффициент тут не должен иметь места, так как сами авторы получили для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $-33^\circ$  2,11 V, а при  $-60^\circ$  2,17 V.

### Выводы

1. Определены потенциалы разложения в жидком аммиаке для нормальных растворов солей  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ .
2. Потенциалы разложения растворов аммонийных солей в жидком аммиаке значительно меньше, чем в водном растворе. Другие соли, наоборот, в жидком аммиаке дают более высокое значение потенциала разложения.

Выражаем нашу благодарность проф. М. И. Усановичу за ценные советы и указания при выполнении настоящей работы.

Ташкент  
Среднеазиатский государственный  
университет  
Лаборатория физической химии

[Поступило в редакцию  
17 августа 1939 г.]

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Physic. Chem., 8, 153, 1904; 12, 49, 1908.
2. Monath. f. Chem., 43, 75, 1922.
3. Monath. f. Chem., 43, 425, 1923.
4. Z. Physik. Chem., 115, 303, 1925.
5. Z. physik. Chem., 140, 429, 1929.
6. Z. Physik. Chem., 165A, 39, 1933.
7. J. Physik. Chem., 30, 1597—1615, 1926.
8. Журнал общей химии, 7, 2149—2153, 1937.
9. Z. physik. Chem., 8, 299, 1891.

## СЕДИМЕНТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА ФУНКЦИЮ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ СУЛЬФАТА БАРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Н. А. Фигуровский и В. Н. Розанова*

Несмотря на значительное число исследований, посвященных вопросам устойчивости дисперсных систем вообще [1], и в частности грубодисперсных систем [2, 3], механизм коагуляции и стабилизации суспензий до сих пор остается не вполне ясным. Существующие по этому вопросу точки зрения можно разбить на две группы:

Некоторые исследователи [4, 5] считали, что устойчивость дисперсных систем непосредственно зависит только от электрокинетического потенциала (электрического заряда) частиц, при изменении которого может происходить пептизация или коагуляция суспензий.

Другие авторы [6] принимают в качестве стабилизирующего фактора, независимо от электрического заряда, образование сольватной оболочки вокруг частиц, защищающей их от взаимного слипания.

Вторая точка зрения получила распространение почти исключительно в применении к лиофильным коллоидам [7, 8], в то время как устойчивость лиофобных зелей объясняется обычно электрокинетическими факторами.

Очевидная искусственность такого двойственного подхода к объяснению свойств дисперсных систем [8] особенно ярко проявляется в случае грубодисперсных суспензий, где лиофильность и лиофобность определяются только природой поверхности частиц. Поэтому потребность в едином представлении о механизме коагуляции и стабилизации в данном случае является особенно осязательной. В последнее время такое представление, действительно, возникло. Оно заключается в том, что в качестве непосредственного фактора стабилизации системы, во всех случаях принимается образование на поверхности частиц сольватного слоя дисперсионной среды. При этом предполагается, что электрокинетические факторы не имеют самостоятельного значения и влияют на поведение системы лишь через вызываемое ими изменение поверхностной сольватации.

Помимо электролитов, многие органические вещества полярного строения, будучи введены в суспензии в небольших количествах, резко изменяют их устойчивость. П. А. Ребиндер и сотрудники [9], подробно исследовавшие действие полярных добавок на дисперсные системы, считают причиной стабилизации суспензий образование на поверхности частиц дисперсной фазы ориентированного адсорбционного слоя, повышающего молекулярную связь дисперсной фазы с дисперсионной средой. Стабилизирующее действие коллоидных и полукolloидных добавок в водных средах объясняется П. А. Ребиндером образованием на поверхности частиц коллоидно-адсорбционных сильно гидратированных



пленок (двухмерных студней) с повышенными механическими свойствами. Интересно отметить, что в некоторых случаях, при больших концентрациях стабилизирующей добавки, наблюдается флоккуляция частиц суспензии [9], вызываемая, очевидно, изменением ориентации молекул добавки на поверхности частиц.

Согласно Б. В. Дерягину и М. М. Кусакову [10], защитные сольватные оболочки, стабилизирующие суспензию, являются полимолекулярными слоями значительной толщины (до  $1 \mu$ ) и обуславливают так называемое „расклинивающее действие“, т. е. взаимное отталкивание двух частиц, сближающихся на расстояние, меньшее удвоенной толщины сольватного слоя. По Дерягину, толщина сольватной оболочки зависит как от природы твердой поверхности, так и от наличия на поверхности адсорбционных слоев посторонних молекул. Таким образом, путем добавок различных веществ к дисперсной среде можно „регулировать“ величину сольватации, получая соответственно суспензии с различной устойчивостью.

Помимо сольватации, устойчивость суспензий определяется и другими факторами и прежде всего концентрацией дисперсной фазы. Изложенные взгляды позволяют ожидать, что концентрация дисперсной фазы не будет влиять на устойчивость суспензии в том случае, когда расстояние между отдельными частицами достаточно велико по сравнению с размерами частиц (т. е. в области низких концентраций).

Однако, это предположение находится в противоречии с экспериментальными фактами, свидетельствующими о тесной связи между устойчивостью суспензии и ее концентрацией в широком интервале, начиная от очень малых. Известно, например, что даже высокодисперсные (коллоидные) системы оказываются весьма чувствительными к изменению концентрации дисперсной фазы и самопроизвольно коагулируют, если концентрация превысит некоторую критическую величину. Между тем, большинство экспериментального материала, посвященного вопросам устойчивости и стабилизации суспензий, относится к области сравнительно высоких концентраций дисперсной фазы.

Мерой устойчивости суспензий обычно считается величина, обратная скорости ее разрушения [11] под влиянием коагуляции. Принятие такого критерия устойчивости является весьма удобным при сравнительной оценке суспензий уже по одному тому, что из него вытекает простой метод исследования — дисперсионный анализ. Разработанный одним из нас весовой метод седиментометрического анализа позволяет вести исследования суспензий в широком интервале концентраций, начиная с весьма малых. Благодаря этому, оказывается возможным проследить те изменения, которые вызываются увеличением концентрации дисперсной фазы в суспензии как свободной от посторонних примесей, так и в присутствии различных добавок.

В настоящей работе рассматривается вопрос о влиянии концентрации дисперсной фазы на устойчивость суспензии, в присутствии небольших количеств электролитов. В отличие от исследований С. Одена [12], мы применяли стандартные продукты, заранее приготовленные и одинаковые во всех опытах. Таким образом, все наблюдавшиеся нами изменения целиком относятся к явлению коагуляции суспензий, обусловленному концентрацией дисперсной фазы и соответствующими добавками.

### Экспериментальная часть

Применявшийся в наших опытах прибор принадлежит к числу весовых седиментометров [13] и работает аналогично вессам Одена [14] и Ринде [15]. Однако, в нашем приборе отсутствует вся громоздкая аппаратура, связанная с автоматизацией работы седиментометра, что значительно упрощает производство наблюдений.

Прибор состоит из стеклянного коромысла, длиной около 30 см, с постепенно сходящим диаметром, равным у конца приблизительно 0,3 мм (рис. 1). В первых образ-

цах прибора к концу коромысла на медной проволоке подвешивалась жестяная, хорошо луженая чашечка, с загнутыми вверх краями. В дальнейшем мы пользовались исключительно стеклянной аппаратурой, а именно стеклянной чашечкой с припаянной в центре тонкой стеклянной палочкой с крючком, посредством которого чашечка подвешивалась к коромыслу весов. Сосудом для оседания служил стеклянный цилиндр с внутренним диаметром около 50 мм, снабженный притертой пробкой. Количество суспензии во всех опытах равнялось 1,1 л. Высота оседания в отдельных опытах колебалась в пределах от 25 до 28 см. Деформация коромысла весов при оседании суспензии измерялась с помощью отчетного микроскопа с ценой деления окулярной шкалы в 0,1 мм.

Минимальной концентрацией суспендированного продукта в наших опытах была 0,05%. Однако это не предел чувствительности прибора. При применении более тонких отчетных приспособлений возможна работа с значительно меньшими концентрациями. Контроль правильности получаемых данных осуществлялся повторными опытами в начале исследования. Повторные опыты во всех случаях дали хорошо совпадающие результаты, в виду чего в дальнейшем повторений не производилось.

В процессе исследования выяснилось, что на результаты анализа оказывают значительное влияние случайные примеси к суспензии, а также и температура. Поэтому, все опыты велись при определенной температуре в 19—20°, а для получения суспензий применялась дистиллированная вода. Для достижения одинаковых начальных условий оседания во всех опытах взбалтывание суспензии велось в течение 5 мин., путем однообразного переворачивания закрытого цилиндра вверх и вниз.

Опыт велся следующим образом. Навеска сухого порошка вносилась в цилиндр и затем до метки (1,1 л) наливалась вода с соответствующими добавками. После взбалтывания суспензии цилиндр ставился на заранее определенное место так, что погружаемая затем в суспензию чашечка не касалась его стенок. Чашечка опускалась в суспензию возможно быстро, и одновременно с отчетом начального положения весов, пускался в ход секундомер. В дальнейшем, через определенные промежутки времени, отмечалось положение конца коромысла весов. На основании полученных данных, строилась затем кривая седиментации. Конец оседания определялся по осветлению суспензии.

В процессе опыта несколько увеличивается высота оседания. Хотя это увеличение весьма незначительно (2—3 мм) и не превышает обычно 1% от начальной высоты, мы пользовались при расчете радиусов частиц видоизмененной формулой Стокса:

$$r = K \sqrt{\frac{h + \Delta h}{t}},$$

где  $K$  — константа  $= \sqrt{\frac{9\eta}{2(D-d)g}}$ , в нашем случае равна 0,03579,  $h$  — начальная высота оседания и  $\Delta h$  — изменение высоты оседания к данному моменту времени  $t$ . Кривая распределения находилась графическим путем по Одну [14].

Объектом исследования служила нам суспензия  $BaSO_4$ , полученная осаждением эквивалентного количества  $BaCl_2$  серной кислотой. Осадок промывался горячей водой в течение нескольких дней при ежечасной смене воды до полного исчезновения ионов. Осадок затем сушился и по измельчанию в ступке и рассеиванию употреблялся для приготовления суспензии. В процессе исследования были приготовлены две порции сульфата бария. Несмотря на полное сходство условий приготовления, оказалось, что разница в продолжительности промывки в течение нескольких дней оказывает заметное влияние на устойчивость получаемой в дальнейшем суспензии. Первая порция порошка отмывалась в течение 13 дней, вторая — в течение 8 дней. Несмотря на, то что и в случае 8-дневной промывки аналитически нельзя обнаружить присутствие ионов в промывочной жидкости, препарат давал значительно менее устойчивые суспензии по сравнению с первым образцом.

Для того чтобы представить результат опытов в наиболее наглядном виде, мы графически рассчитали (по суммарным кривым распределения) содержание в суспензиях фракций с определенными размерами частиц, одинаковыми для всех суспензий. В результате, громоздкий материал мы свели в несколько графиков и таблиц, приводимых в дальнейшем.

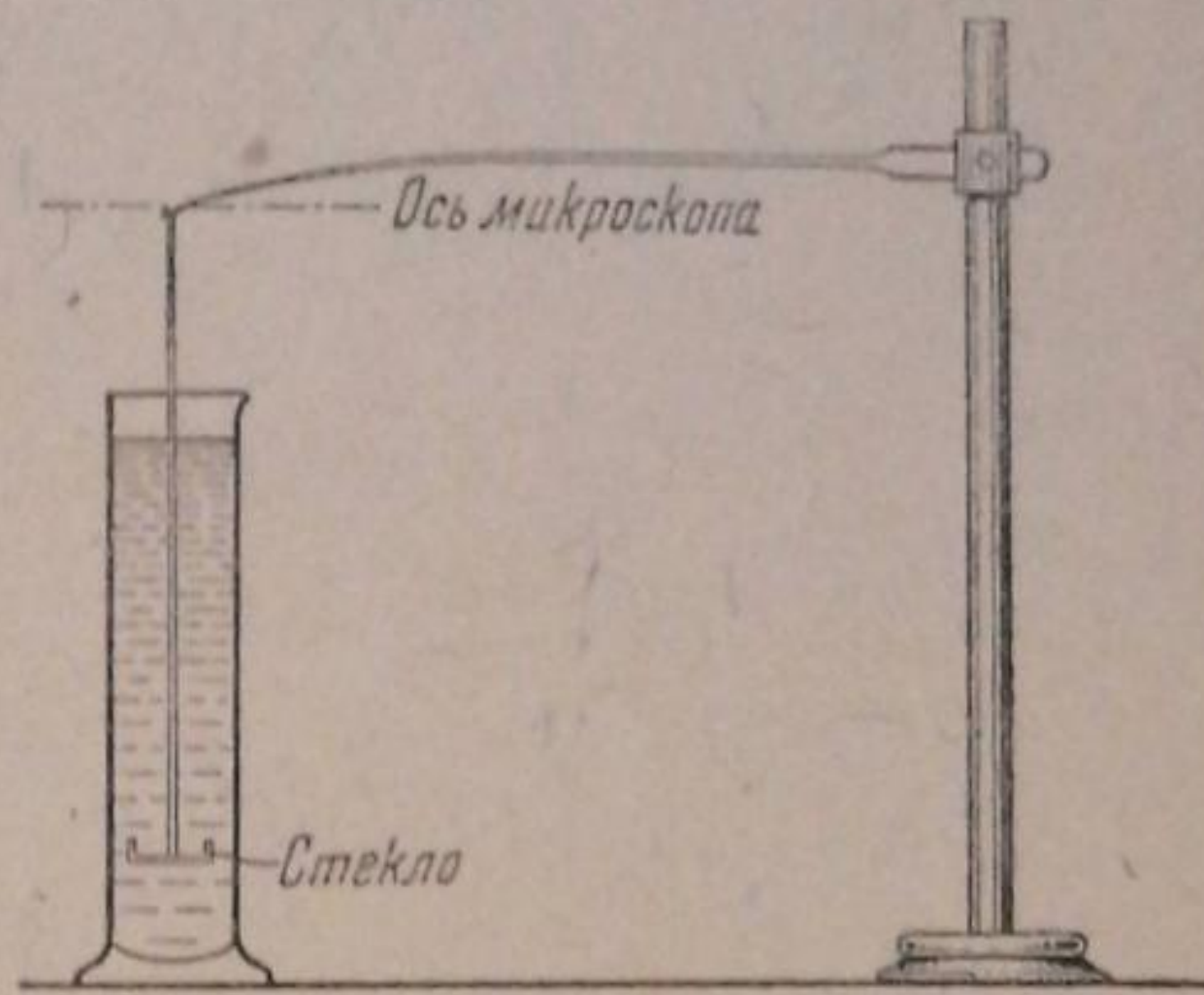


Рис. 1

Прежде всего нас интересовал вопрос об изменении распределения частиц по размерам в суспензиях с различной концентрацией дисперсной фазы. Естественно было допустить, что концентрация дисперсной фазы сильно влияет на распределение лишь в тех случаях, когда отдельные частицы, при совместном оседании, оказывают влияние друг на друга. Такое влияние наблюдается лишь при относительно высоких кон-

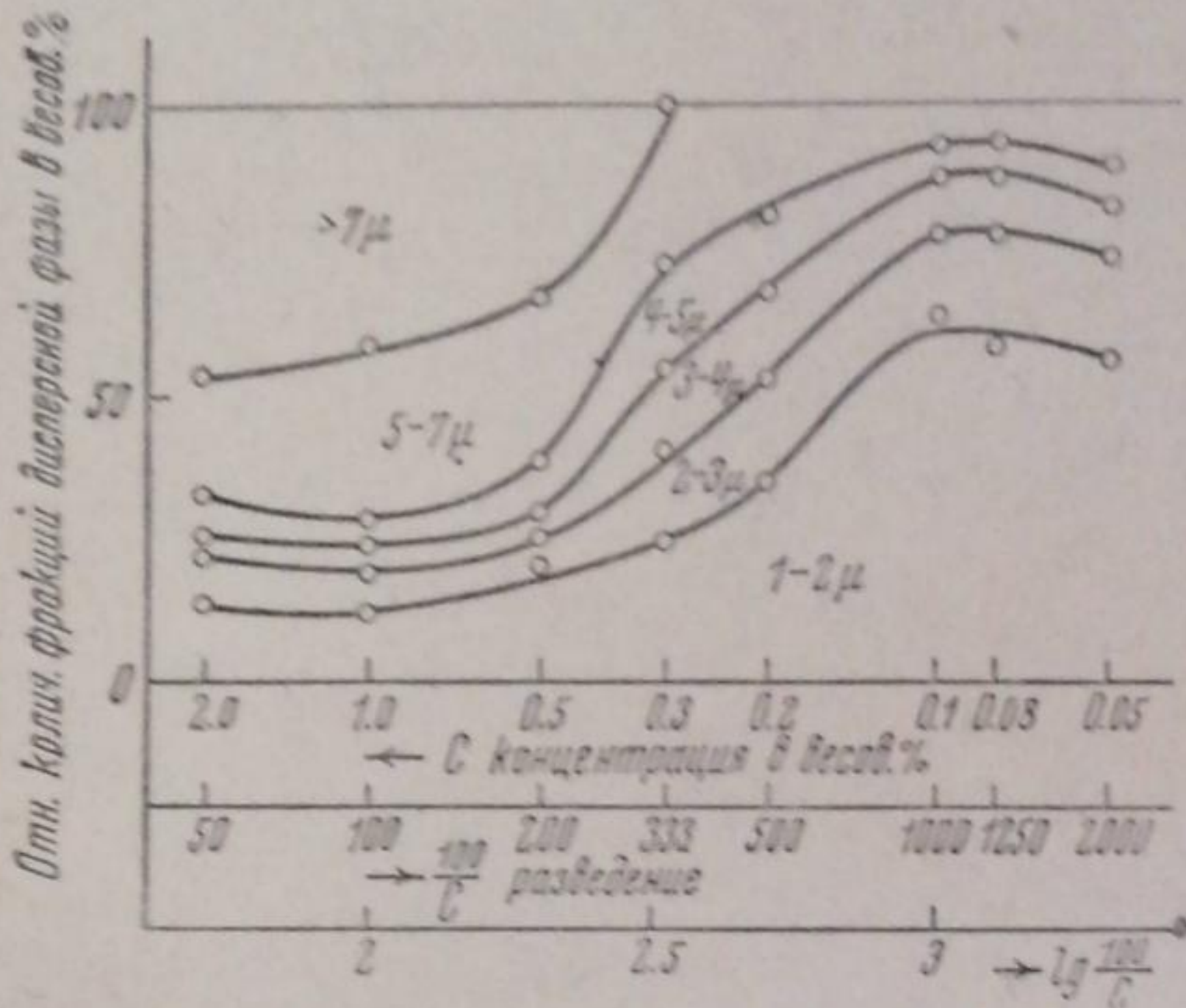


Рис. 2. Влияние концентрации суспензии  $\text{BaSO}_4$  на распределение частиц по размерам. Порошок  $\text{BaSO}_4$  отмывался 8 дней

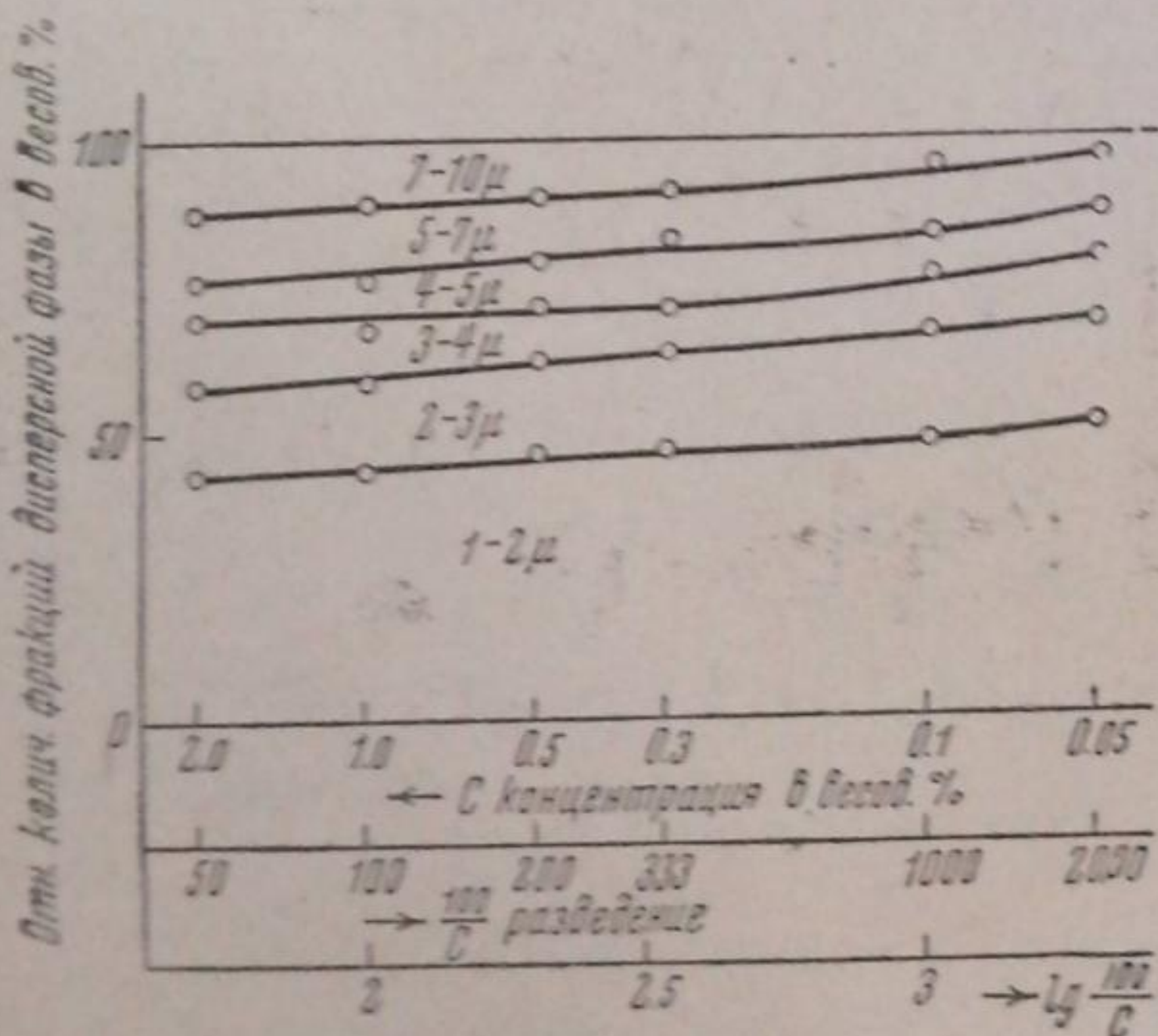


Рис. 3. Влияние концентрации суспензии  $\text{BaSO}_4$  на распределение частиц по размерам. Порошок  $\text{BaSO}_4$  отмывался 13 дней

довольно закономерно уменьшается с ростом концентрации за счет увеличения доли крупных. Некоторое увеличение наиболее мелких фракций, при относительно больших концентрациях дисперсной фазы, наблюдается во всех опытах.

Вопрос о том, влияет ли концентрация суспендированного продукта на распределение во всех случаях, может быть решен лишь при исследовании совершенно свободных от электролитов продуктов. Нами исследован такой, тщательно отмывтый препарат  $\text{BaSO}_4$  (13 дней), показавший несколько иные результаты по сравнению с вышеприведенными. Дан-

центрациях порядка 4—15%, когда вместо свободного оседания частиц имеет место „сползание“ всей массы полидисперсного суспендированного продукта. Поэтому мы работали в области сравнительно невысоких концентраций, от 0,05 до 2—3%, при которых такого „сползания“ частиц совершенно не наблюдается.

На рис. 2 показаны данные опытов с водной суспензией, приготовленной из порошка, отмывавшегося в течение 8 дней. Здесь изображено изменение относительных количеств фракций этой суспензии в зависимости от концентрации дисперсной фазы  $c$ . По оси абсцисс отложены логарифмы „разведения“  $\lg \frac{100}{c}$ , а также отмечены соответствующие им величины разведения  $\frac{100}{c}$  и концентрации  $c$  в весовых процентах. По оси ординат отложены относительные количества фракций в весовых процентах, в определенных пределах эквивалентных радиусов, обозначенных на рисунке. Таким образом, расстояние между соседними кривыми выражает собой процентное содержание каждой фракции при данной концентрации суспензии.

Как видно из рисунка, содержание мелких фракций

ные о распределении частиц в суспензиях этого препарата представлены на рис. 3. Здесь видна закономерная картина изменения дисперсности суспендированного продукта с концентрацией. Хотя это изменение и не велико и составляет для наиболее мелких и крупных фракций около 7%, можно заметить, что это изменение имеет место у всех фракций, кроме средней (от 4—5  $\mu$ ). Отсюда ясно, что в образовании крупных фракций при увеличении концентрации участвуют частицы всех размеров.

Влияние электролитов при одновременном увеличении концентрации суспензии исследовалось нами на суспензиях  $BaSO_4$  в пределах концентрации от 0,05 до 3%. На рис. 4 и 5 приведены данные для суспензий, содержащих  $7,2 \cdot 10^{-6}$  г NaOH в  $cm^3$  (2  $cm^3$  0,1 N NaOH на 1,1 л суспензии).

Интересно отметить, что в этом случае присутствие электролита увеличивает коагуляцию суспензии с ростом концентрации лишь до определенного предела, а именно до концентрации в 0,5%. Дальнейшее увеличение концентрации дает вновь постепенное увеличение содержания тонких фракций. Однако кривые распределения суспензий с большим содержанием дисперсной фазы оказываются резко отличными от кривых для суспензий с малой концентрацией, как это видно из рис. 4. Очевидно, что добавленного количества щелочи недостаточно для того, чтобы полностью коагулировать суспензию. На рис. 5 приведен график изменения относительного содержания отдельных фракций суспензий с разбавлением.

Еще более отчетливая картина коагуляции суспензий наблюдается при увеличении содержания щелочи до  $1,8 \cdot 10^{-5}$  г/ $cm^3$  суспензии (5  $cm^3$  0,1 N раствора NaOH на 1,1 л суспензии) (рис. 6 и 7).

Здесь так же, как и в предыдущем случае, имеется минимум содержания мелких фракций, но уже соответствующий 1% концентрации дисперсной фазы. Кривые распределения (рис. 6) изменяются здесь вполне аналогично предыдущему случаю, лишь с той разницей, что изменение содержания грубых фракций с концентрацией здесь выражено более резко. Увеличение содержания мелких фракций, при концентрациях больше 1%, вызвано, вероятно, не только недостатком электролита для

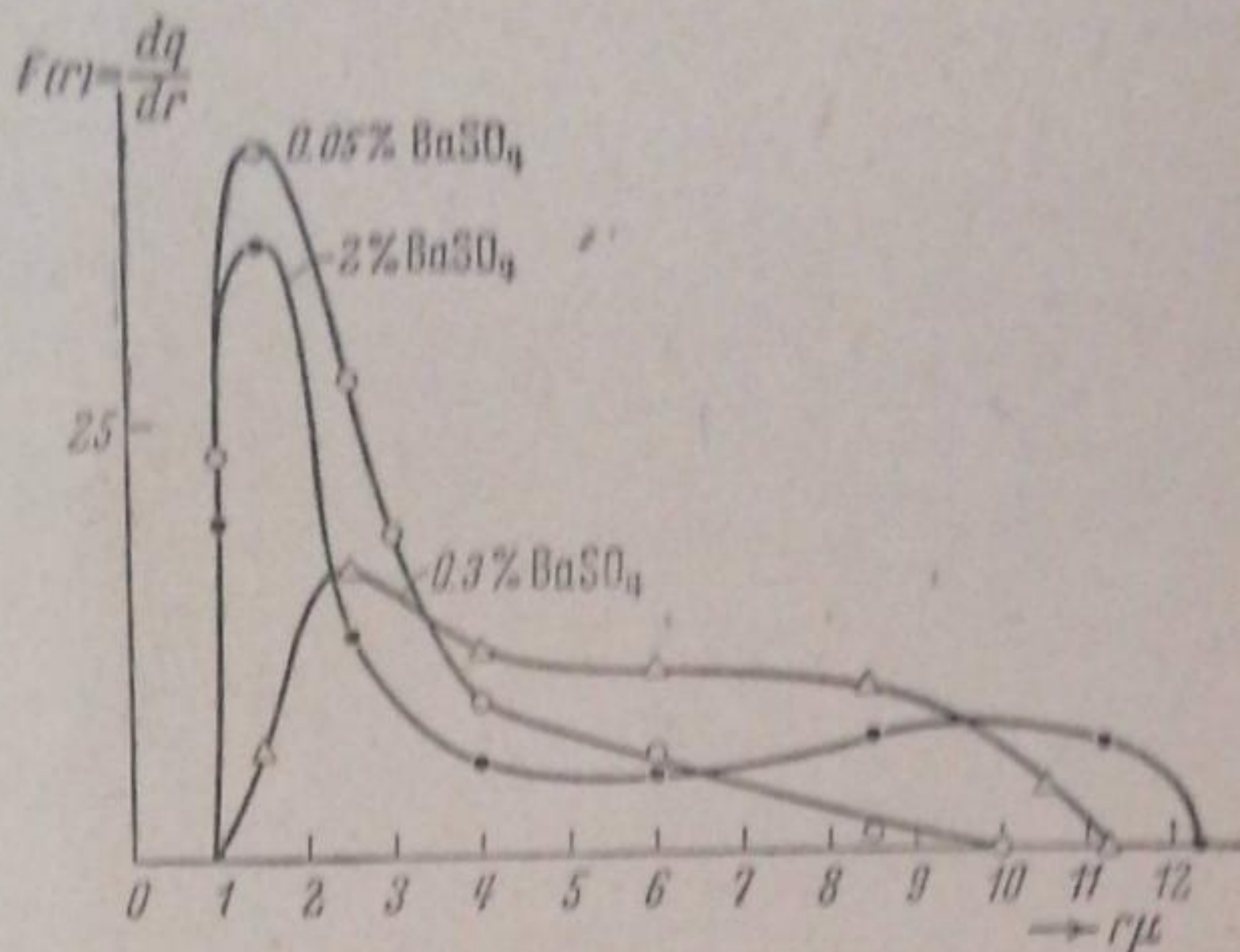


Рис. 4. Кривые распределения суспензий  $BaSO_4$  различных концентраций в присутствии щелочи. Концентрация NaOH =  $7,2 \cdot 10^{-6}$  г/ $cm^3$

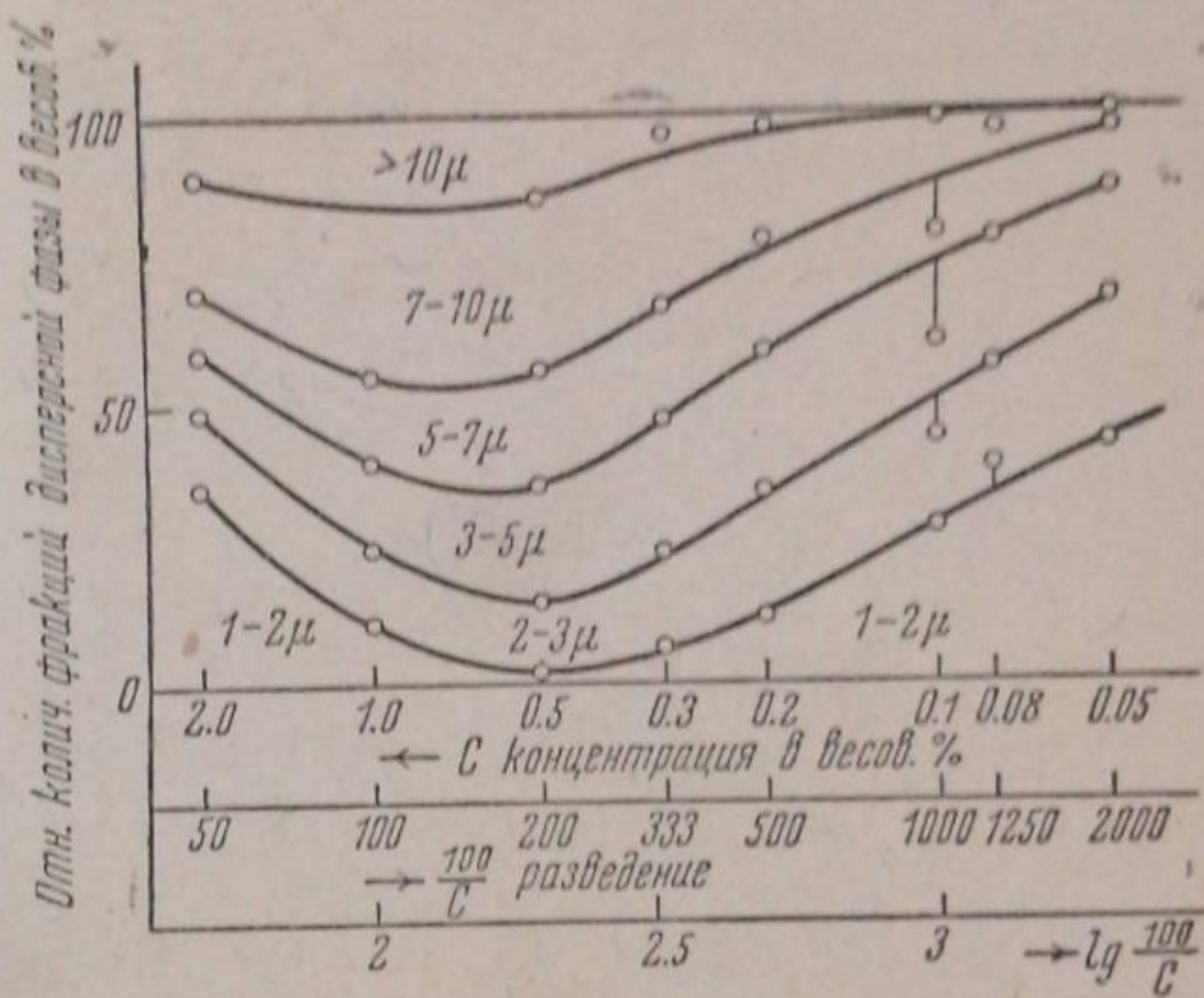


Рис. 5. Влияние концентрации суспензии  $BaSO_4$  на распределение частиц по размерам в присутствии щелочи. Концентрация NaOH =  $7,2 \cdot 10^{-6}$  г/ $cm^3$

коагуляции всей массы суспендированного продукта, но также и некоторым пептизирующим действием следов щелочи.

В связи с этим было бы интересно исследовать адсорбцию щелочи на частицах сульфата бария. Такие измерения в процессе опытов не были нами сделаны вследствие ничтожных концентраций щелочи. Однако, мы

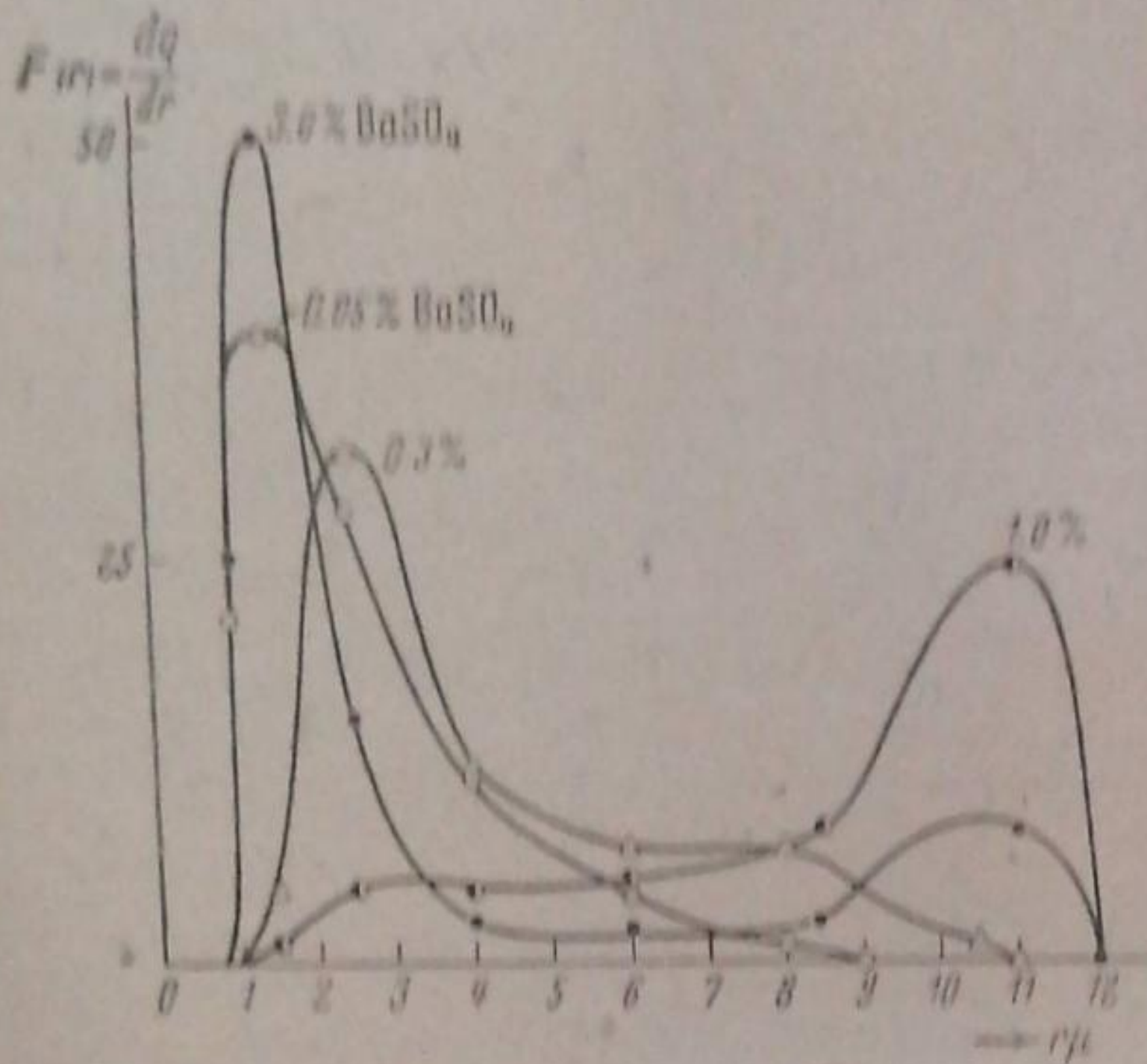


Рис. 6. Кривые распределения суспензий  $\text{BaSO}_4$  различных концентраций в присутствии щелочи. Концентрация  $\text{NaOH} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$

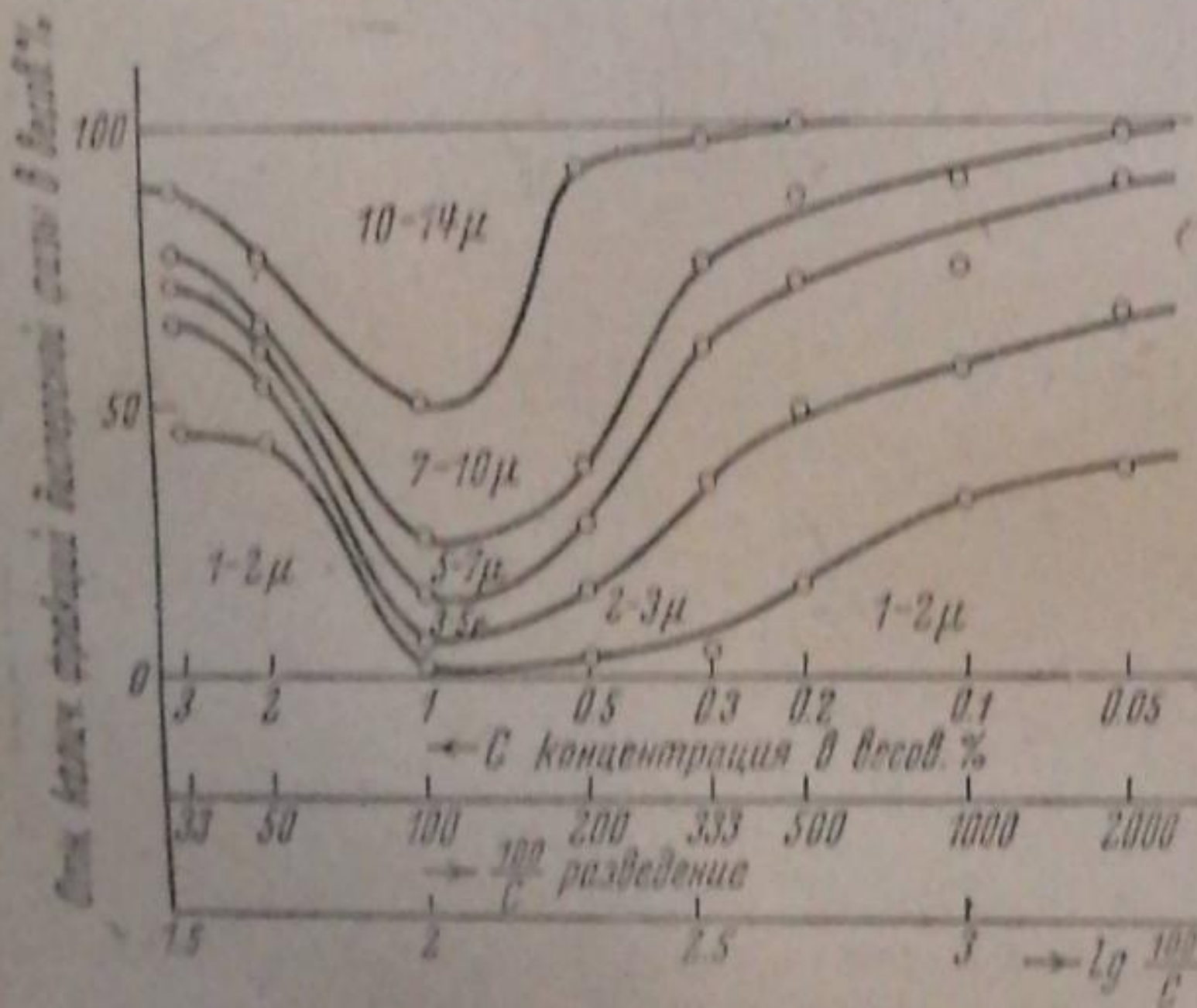


Рис. 7. Влияние концентрации суспензии  $\text{BaSO}_4$  на распределение частиц по размерам в присутствии щелочи. Концентрация  $\text{NaOH} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$

ставим перед собою задачу выяснения действия электролитов на дисперсность суспензий в зависимости от адсорбции поверхностью частиц и надеемся в одном из следующих сообщений осветить этот вопрос.

Коагулирующее действие щелочи и других электролитов было прослежено нами при постоянной концентрации суспендированного продукта и различных количествах щелочи. На рис. 8 и 9 представлены данные о распределении частиц суспензии  $\text{BaSO}_4$ , содержащей 0,5% дисперсной фазы при концентрации щелочи, изменявшейся от  $3,6 \cdot 10^{-9}$  до  $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$  (от 1 до 10 см<sup>3</sup> децинормального раствора  $\text{NaOH}$  на 1,1 л суспензии).

На рис. 8 представлены три кривые распределения для трех различных концентраций  $\text{NaOH}$ . Полная картина изменения дисперсности с увеличением концентрации щелочи представлена на рис. 9. Из рисунков видно, что малые количества щелочи пептизируют суспензию и лишь увеличение содержания щелочи ведет к постепенному исчезновению мелких фракций за счет возрастания количества крупных.

В качестве коагуляторов, помимо щелочи, нами применялись и другие электро-

литы, дающие в общем ту же картину, что и щелочь. В табл. 1 и 2 представлены данные опытов с 0,2% суспензией  $\text{BaSO}_4$  с добавками серной кислоты и поваренной соли. И здесь мы видим резкое уменьшение содержания мелких фракций суспендированного продукта с возрастанием концентрации.

Полученные результаты показывают, что присутствие незначительных количеств электролитов резко изменяет устойчивость водных суспензий сульфата бария. Здесь, мы несомненно имеем дело с явлением, по существу аналогичным автокоагуляции коллоидных водей, под влиянием добавок электролитов. Однако коагуляция суспензий имеет ряд особенностей, зависящих как от размеров, так и от полидисперсности

частиц дисперсной фазы. В отличие от золей лиофобных коллоидов, исследованных Сведбергом [12] и Ринде [15], имеющих также полидисперсный характер, грубые суспензии сульфата бария способны коагулировать лишь при встряхивании или при отстаивании, так как частицы дисперсной фазы в данном случае не обладают самостоятельным движением (броуновское движение). Это явление, названное Вигнером [5] „ортокинетической“ коагуляцией в отличие от „перикинетической“ коагуляции золей гидрофобных коллоидов (Вигнер упускает из виду коагуляцию суспензий при встряхивании), существенно изменяет кинетику процесса и характер продукта, получаемого в результате слипания частиц.

Наши опыты показывают, что присутствие весьма незначительных количеств электролита уже приводит к частичной коагуляции суспензии. Увеличение концентрации электролита вызывает постепенное возрастание как величины, так и числа агрегатов частиц и исчезновение первичных частиц. Поэтому понятие „порог коагуляции“ здесь совершенно неприменимо. Наличие минимумов на кривых, характеризующих изменение дисперсности суспендированного продукта с концентрацией электролита, свидетельствует о том, что при данном содержании дисперсной фазы можно найти оптимальные условия коагуляции. Эти минимумы также подтверждают непрерывность изменения числа вторичных и высшего порядка частиц с изменением концентрации электролита.

Мы склонны думать, что и у золей лиофобных коллоидов существует подобная же непрерывность увеличения числа вторичных частиц при постепенном прибавлении электролита. Однако образующиеся при ничтожных концентрациях электролитов вторичные частицы здесь еще настолько малы и подвижны, что их присутствие не оказывает заметного влияния на устойчивость золя. Поэтому порог коагуляции, характеризующийся образованием грубых агрегатов частиц, представляется нам совершенно условным моментом и в действительности вовсе не характеризует устойчивости золей. Отличие золей от грубых суспензий состоит лишь в обратимости процесса коагуляции, т. е. в возможности распада агрегатов, вследствие самостоятельной подвижности составляющих их частиц. В грубых суспензиях, типа исследованных нами,

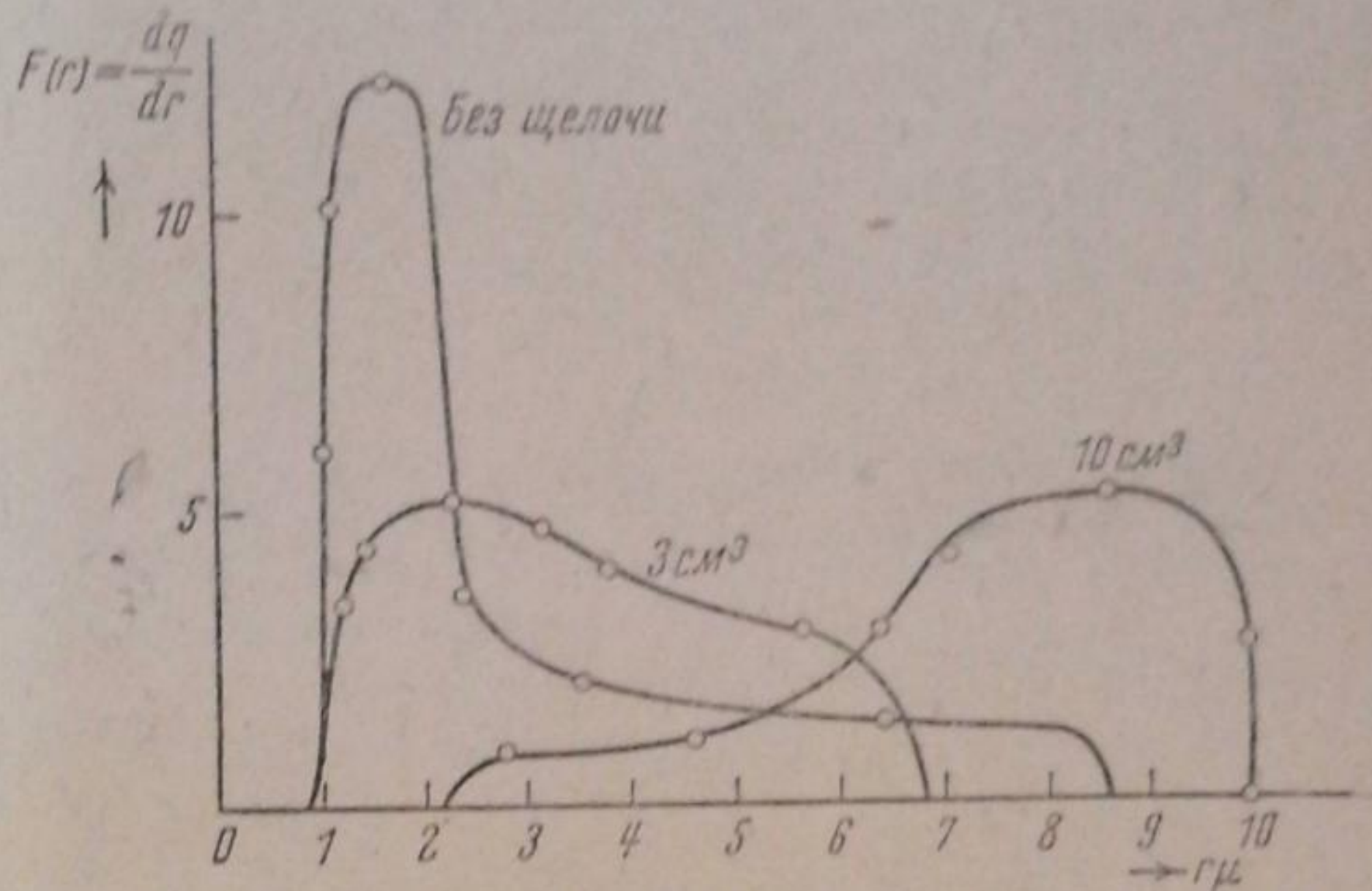


Рис. 8. Изменение кривой распределения 0,5% суспензии  $\text{BaSO}_4$  под влиянием добавки щелочи в количестве 3 и 10  $\text{см}^3$  0,1 N раствора  $\text{NaOH}$  к 1,1 л суспензии

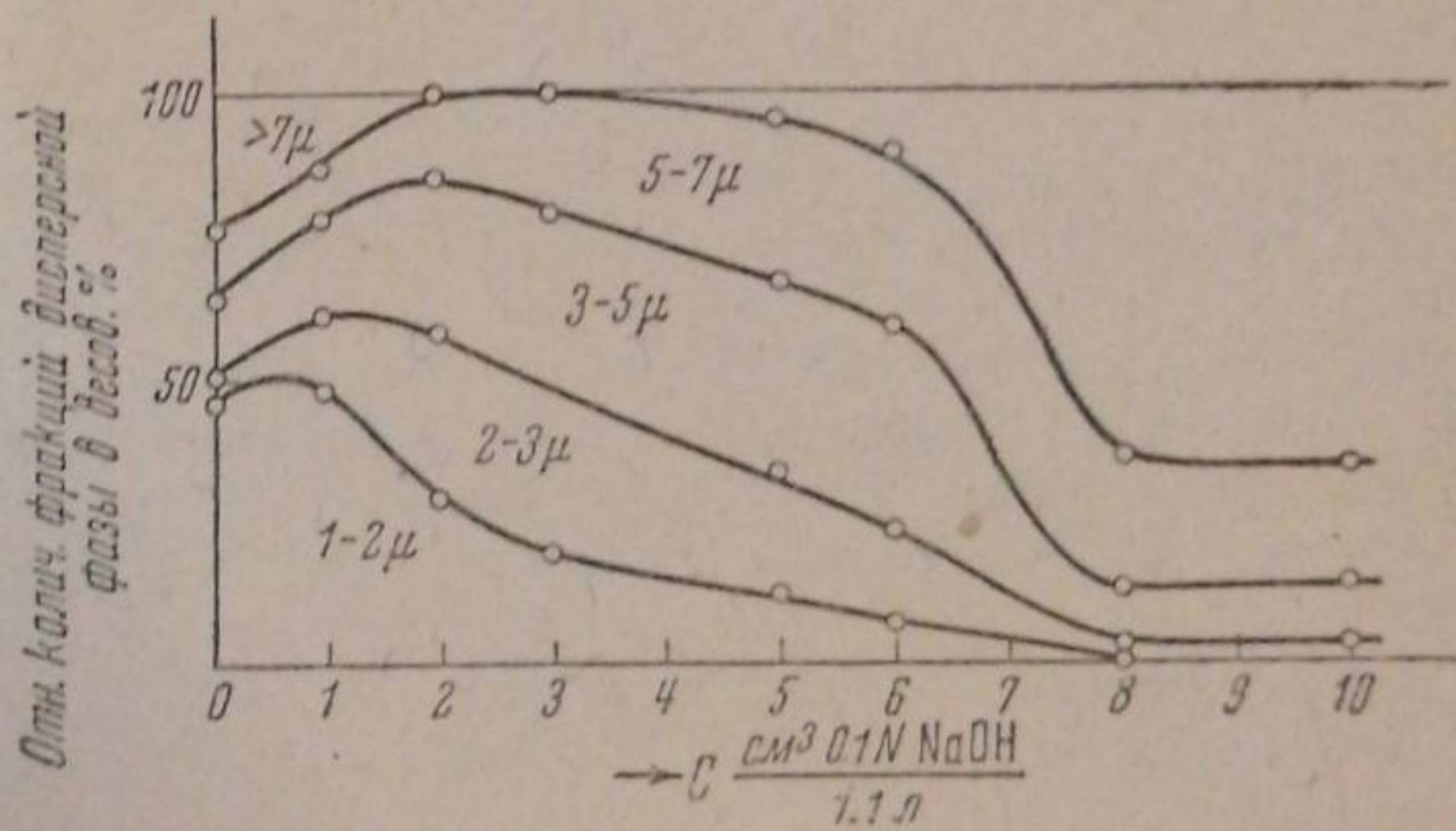


Рис. 9. Влияние концентрации щелочи на распределение частиц по размерам 0,5% суспензии  $\text{BaSO}_4$

Таблица 1

Влияние концентрации  $H_2SO_4$  на распределение частиц по размерам в 0,2% суспензии  $BaSO_4$

Концентрация $H_2SO_4$ , г/см <sup>3</sup>	Относительные количества фракций в вес. %				
	Радиусы в $\mu$				
	1-2	2-3	3-5	>5	Всего
$8,9 \cdot 10^{-6}$	17,1	23,8	33,4	25,7	100,0
$8,9 \cdot 10^{-5}$	5,0	18,2	40,4	36,4	100,0
$1,3 \cdot 10^{-4}$	4,2	14,6	41,7	39,6	100,1

Таблица 2

Влияние концентрации  $NaCl$  на распределение частиц по размерам в 0,2% суспензии  $BaSO_4$

Концентрация $NaCl$ , г/см <sup>3</sup>	Относительное количество фракций в вес. %					
	Радиусы в $\mu$					
	1-2	2,3	3-5	5-7	>7	Всего
$1,6 \cdot 10^{-5}$	15,1	18,2	26,3	23,3	17,2	100,1
$2,7 \cdot 10^{-5}$	10,2	15,2	25,9	23,4	25,4	100,1
$5,3 \cdot 10^{-5}$	5,8	13,2	37,0	28,0	25,7	99,7

коагуляция частиц при оседании, повидимому, необратима, так как импульсы, вызывающие распад вторичных частиц на первичные, в данном случае отсутствуют. Это обстоятельство дает возможность предположить, что устойчивость суспензий в большей степени чем водой определяется концентрацией дисперсной фазы (при одних и тех же условиях). С точки зрения теории защитного сольватного слоя можно допустить также, что коагуляция частиц грубых суспензий может происходить уже при весьма малом уменьшении толщины защитного слоя, вызываемом присутствием электролитов, так как взаимное отталкивание плохо защищенных частиц в этих условиях не может противодействовать слипанию при столкновении частиц, обладающих значительной массой.

Приводимые результаты измерений в общем подтверждают эти предположения, указывая на высокую чувствительность грубодисперсных суспензий как к изменению концентрации дисперсной фазы, так и к наличию незначительных количеств электролитов.

### Выводы

1. С помощью стеклянных седиментометрических весов изучено влияние концентрации дисперсной фазы водных суспензий сульфата бария на распределение частиц по размерам.

2. В суспензиях сульфата бария, полностью освобожденных от посторонних электролитов, наблюдается лишь незначительное увеличение грубых фракций за счет автокоагуляции при возрастании концентрации дисперсной фазы от 0,05 до 2%.

3. Суспензии, приготовленные из недостаточного свободного от электролитов порошка сульфата бария, а также суспензии с добавками электролита, показывают резкое изменение распределения частиц в за-

зависимости от концентрации дисперсной фазы, связанное с коагуляцией суспендированной фазы.

4. Зависимость коагуляции суспензии от концентрации электролита носит непрерывный характер и свидетельствует о высокой чувствительности грубодисперсных систем к изменению толщины защитного сольватного слоя под влиянием добавок электролитов. При этом повышение концентрации дисперсной фазы при наличии в суспензии определенного количества электролита ведет к увеличению коагуляции до некоторого максимума (этот максимум соответствует минимуму на кривых зависимости распределения от концентрации дисперсной фазы). При дальнейшем увеличении концентрации дисперсной фазы коагулирующее действие ослабевает, вследствие резкого понижения равновесной концентрации электролита в дисперсионной среде (адсорбция частицами дисперсной фазы).

Москва

Коллоидо-электрохимический институт  
Академии Наук СССР  
Отдел физико-химии дисперсных систем

Поступило в редакцию  
19 июня 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Freundlich, *Kapillarchemie*, 2, Leipzig, 1932.
2. "Исследования по физико-химии технических суспензий, Сборник под ред. П. А. Ребиндера, М., 1933; см. также статьи П. А. Ребиндера, Н. Н. Серб-Сербиной и Е. К. Венстрем в Журнале физич. химии с 1930 по 1937 г.
3. E. Hoffmann, *Koll. Z.*, 82, 351, 1938 83, 99, 1938.
4. R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, Leipzig, 1925.
5. H. Gessner, *Die S hlämmanalyse*, 43, Leipzig, 1931.
6. H. R. Kruyt, *Bull. Soc. Chim. France*, 4, 204, 1937; *Успехи химии*, 7, 756, 1938.
7. Н. П. Песков, Коагуляция лиофильных зелей, ст. в сб. "Коагуляция коллоидов", под ред. А. И. Рабиновича и П. С. Васильева, 205, 1936.
8. Н. П. Песков, Проблема сольватации коллоидных систем, Москва, 1936.
9. П. А. Ребиндер, *Изв. Акад. Наук СССР, ОМОН*, 639, 1936; Н. Н. Серб-Сербина, *Журнал физич. химии*, 10, 627, 1937.
10. Б. Дерягин и М. Кусаков, *Изв. Акад. Наук СССР, ОМОН*, 1119, 1937; Б. Дерягин, там же, 1153.
11. P. Reh binder u. E. Wenström, *Koll. Z.*, 53, 145, 1930.
12. Сведберг, Образование коллоидов, 81, Л., 1927; S. Oden, *Koll. Z.*, 26, 100, 1920.
13. Н. А. Фигуровский, *Заводская лаборатория*, 6, 335, 1937; *Журнал прикл. химии*, 10, 1142, 1937.
14. Ст. S. Oden в кн.: J. Alexander — "Colloid Chemistry" 1, 861, 1926.
15. H. Rinde, *The Distribution of the Sizes of Particles in Gold sols*, Diss. Upsala, 1928.



## КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ СМЕСЯМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### III. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОДНОВАЛЕНТНОГО КАТИОНА

Л. К. Лепинь и А. В. Бромберг

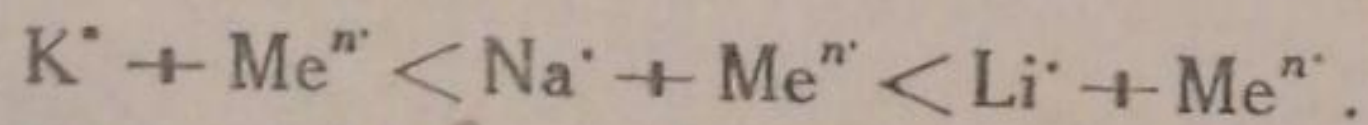
Пользуясь новым методом оценки отступлений от аддитивности, т. е. сравнивая, в случае отрицательного золя, коагулирующие концентрации многовалентного катиона в смеси ( $\gamma$ ) не с коагулирующей концентрацией его, взятого в отдельности ( $\gamma_2$ ), а с той концентрацией, которая отвечала бы закону аддитивности ( $\gamma_0$ ), мы показали [1] на отрицательном золе AgJ, что эти отступления при одном и том же катионе  $1_n$  —  $n$  валентного электролита ( $K^+$  ион) являются показательной функцией от валентности второго катиона смеси и квадратного корня из ионной крепости раствора. Природа многовалентного катиона, а также присутствующих в растворе анионов, если только они не могли давать с ним комплексных ионов (сульфаты) и были также индифферентны по отношению к мицелле, не оказывала сколько-нибудь заметного влияния. Таким образом, наблюдавшийся антагонизм ионов в этих случаях мог быть всецело отнесен за счет междуионных взаимодействий электростатического характера в духе теории Дебая-Гюккеля.

Наши расчеты показали, что отступления от аддитивности,  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ , при этом могут быть выражены через коэффициенты активности (вычисленные по уравнению Дебая) следующим образом:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \left(\frac{f_2}{f}\right)^{k_z}, \quad (1)$$

где  $f$  и  $f_2$  — коэффициенты активности многовалентного катиона в смеси и в чистом растворе, а  $k_z$  — константа, зависящая от валентности этого катиона при неизменном одновалентном катионе ( $K^+$ ).

Настоящая работа имела целью выяснить, в какую сторону изменит это соотношение замена одного одновалентного катиона другим. Вопрос о влиянии природы одновалентного катиона при коагуляции коллоидов смесями электролитов уже не раз ставился исследователями, изучавшими антагонизм ионов при коагуляции [2]. С помощью обычно применявшихся методов было установлено, что антагонистическое действие растет в следующем порядке:



По мнению Фрейндлиха и его сотрудников [3], антагонизм ионов или увеличение стабильности коллоидной системы по отношению к многовалентным коагулирующим катионам (имеется в виду отрицательный золь) обусловлено увеличением степени гидратации мицеллы за счет адсорбции одновалентных катионов с их гидратной оболочкой. Наличие последней затрудняет вытеснение их с поверхности мицеллы многовалентным катионом. А так как степень гидратации растет от  $K^+$  к  $Li^+$ , то в этом же направлении должно возрастать и антагонистическое действие ионов.

Однако это заключение находится в противоречии с имеющимися данными по адсорбции смесей электролитов самыми разнообразными объектами<sup>1</sup>. В нашем исследовании коагулирующего действия смесей электролитов на отрицательные [4] золи AgCl мы нашли, что в смесях с литием (особенно при концентрациях одновалентного иона, близких к его коагулирующему числу) золи менее стабильны нежели соответственно в смесях Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>.

В этой работе нами было высказано предположение, что при изучении воздействия на коллоидные системы смесей электролитов нужно учитывать, на ряду с возможными изменениями на поверхности частицы, также и изменения, происходящие в растворе. Последние несомненно, как это явствует из работ этой серии, являются доминирующим фактором.

Из выведенного нами соотношения (1) следует, что изменения в величине отступлений от аддитивности,  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ , при переходе от смесей с K<sup>+</sup> к смесям с Na<sup>+</sup> или Li<sup>+</sup>, определяются прежде всего изменением коэффициента активности многовалентного иона в смеси.

На основании имеющихся немногочисленных данных о коэффициенте активности многозначных катионов в солевых растворах, трудно судить о том, как изменяется этот коэффициент при переходе от смеси с солями K<sup>+</sup> к смесям с Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>. Однако по аналогии, например с изменением коэффициента активности H<sup>+</sup> ионов в смесях HCl с хлоридами разных щелочных металлов, находящимися в избытке

$$\left[ f_{H^+}^{(HCl+KCl)} < f_{H^+}^{(HCl+NaCl)} < f_{H^+}^{(HCl+LiCl)} \right]$$

можно ожидать, что и для многовалентных ионов будет сохраняться та же закономерность. Таким образом, при той же ионной крепости раствора активность многовалентного иона в литиевых смесях будет больше, а следовательно, антагонистическое действие меньше, чем в натриевых и калиевых солях.

К такому же выводу мы приходим, разбирая изменения, могущие протекать на поверхности мицеллы, т. е. совместную адсорбцию электролитов из смесей их водных растворов. На целом ряде объектов, в том числе и на осадках галогенидов серебра [5], показано, что:

1) в ряду катионов щелочных металлов Li<sup>+</sup> адсорбируется слабее всего и

2) параллельно с этим он в меньшей степени подавляет адсорбцию присутствующего в растворе второго катиона.

Слабая адсорбируемость иона Li<sup>+</sup> связана, с одной стороны, с большей степенью его гидратации, ибо при адсорбции ионы должны дегидратироваться, а с другой — с малой поляризуемостью его, что приводит к относительно слабым ван-дер-ваальсовым силам между ним и другими ионами [6]. Таким образом, и с адсорбционной точки зрения антагонизм должен быть меньше всего в литиевых смесях, а не в калиевых.

### Экспериментальные данные

В качестве объекта исследования нами был взят тот же золь, с каким были проведены и предыдущие исследования [1], т. е. отрицательный золь AgJ с концентрацией твердой фазы [AgJ] = 1 мМ/л и избытком KJ, являющимся стабилизирующим электролитом, равным 0,1 мМ/л.

Способ изготовления золя и метод определения коагулирующих концентраций сохранены в точности такими же, как и ранее. Таким образом, полученные нами в этой работе результаты для новых смесей сравнимы с прежними данными для калиевых смесей.

<sup>1</sup> Как это отмечает и сам Фрейндлих (см. Kapillarchemie, 2, 181, 1932).

Таблица 1

Электролит	К. ч. в м·экв/л
KCl	255,5
NaCl	300,0
LiCl	582,0
KNO <sub>3</sub>	260,0
NaNO <sub>3</sub>	360,0
LiNO <sub>3</sub>	600,0
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	272,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	420,0
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	640,0

Прежде всего нами были определены коагулирующие концентрации, т. е. концентрации, соответствующие началу быстрой коагуляции золя (в дальнейшем сокращенно к. ч.), для отдельных компонентов, а именно для солей натрия и лития. К. ч. для остальных солей определены ранее в цитированной работе [1]. Полученные результаты приведены в табл. 1. Здесь же приведены для сравнения и к. ч. соответствующих солей калия.

Как видно из таблицы, мы имеем обычный лиотропный ряд: чем больше гидратация катиона, тем больше его к. ч., т. е. тем слабее его коагулирующее действие. Значительно меньше, но все же вполне заметно сказывается также и влияние природы аниона.

Далее была исследована коагуляция смесями солей, указанных в табл. 2.

Таблица 2

I компонент Me <sup>+</sup>		II компонент			
		Me <sup>++</sup>		Me <sup>+++</sup>	
Тип соли	Соль	Тип соли	Соль	Тип соли	Соль
1—1	LiNO <sub>3</sub> (NaNO <sub>3</sub> )	2—1 <sub>2</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub>	3—1 <sub>3</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	LiCl(NaCl)	2—2	MgSO <sub>4</sub>	3 <sub>2</sub> —2 <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
1 <sub>2</sub> —2	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2—1 <sub>2</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub>	3—1 <sub>3</sub>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		2—2	MgSO <sub>4</sub> , BeSO <sub>4</sub>	3 <sub>2</sub> —2 <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

На рис. 1 и 2 представлены найденные для литиевых смесей значения  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  в виде функции от  $\sqrt{J}$  ( $J$  — ионная крепость раствора). Здесь же для сравнения приведены соответствующие кривые для калиевых смесей (кривые I). Кривые для натриевых смесей на графиках не представлены, но они располагаются между кривыми для калия и лития в одних случаях ближе к первым, в других — ко вторым.

Из рассмотрения кривых для лития (кривые II на обоих рисунках) следует, что соотношения, найденные ранее для калиевых смесей, сохраняются и здесь:

1. При неизменной значности катиона 2-го компонента точки, передающие отступление от аддитивности  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ , удовлетворительно укладываются на одну кривую, независимо от природы многовалентного катиона. Это, как и следовало ожидать, имеет место лишь для смесей, где комплексобразование маловероятно<sup>1</sup>.

2. Для комплексобразующих пар, величины  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  значительно больше и зависят от индивидуальных особенностей (способности к комплексо-

<sup>1</sup> Следует заметить, что для смесей LiNO<sub>3</sub> + Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> при больших концентрациях нитрата лития точки заметно отклоняются от кривой в большую сторону, что можно отнести за счет появления в растворе комплексов (нитратокомплексов).

образованию) многовалентного катиона. Так,  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  для  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 < < \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{BeSO}_4$ ; для  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \ll \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  (см. также рис. 3 и 4).

3. При  $\sqrt{J} = \text{const}$  значения  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  резко возрастают при переходе  $\text{Me}^{++} \rightarrow \text{Me}^{+++}$  (см. кривые II, рис. 1 и 2).

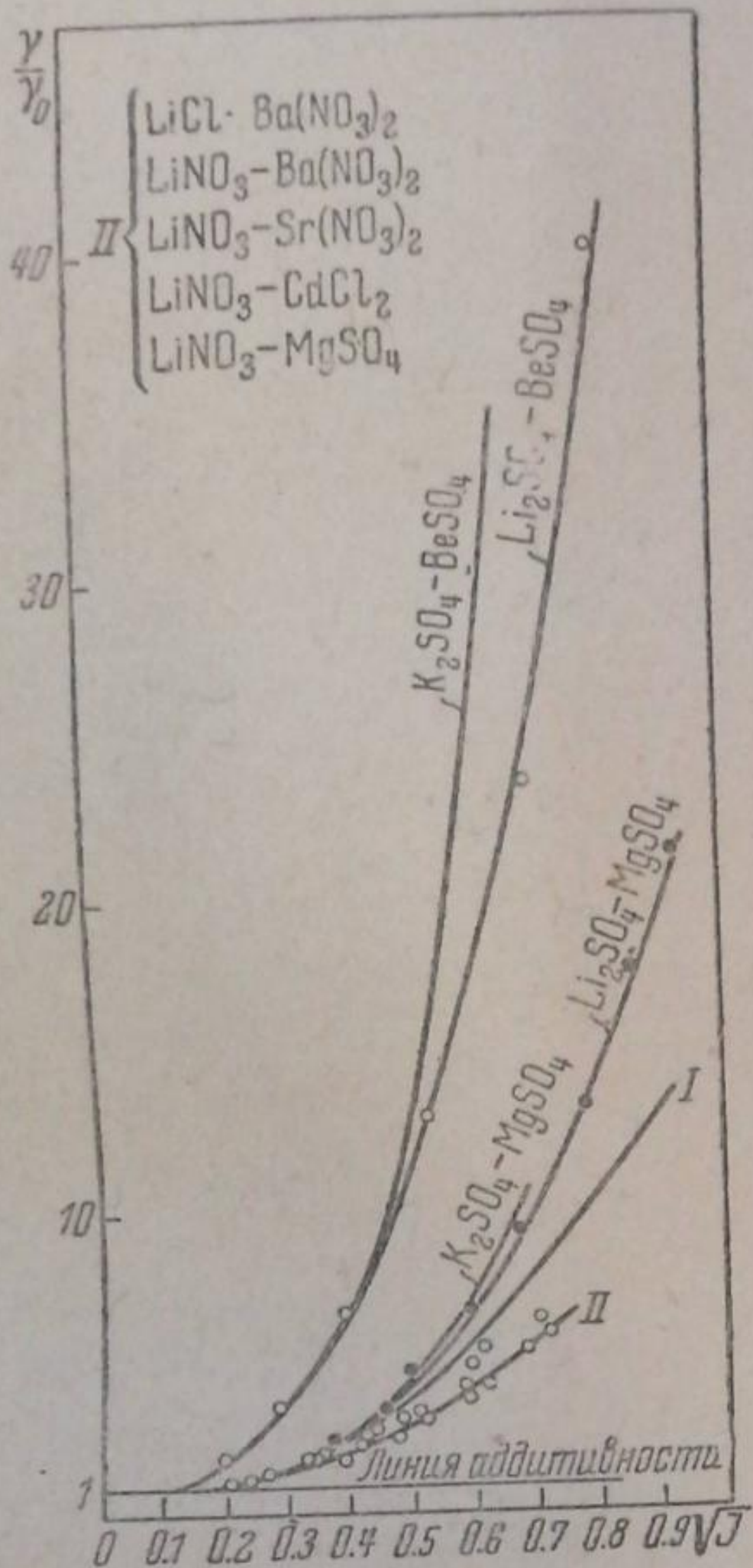


Рис. 1

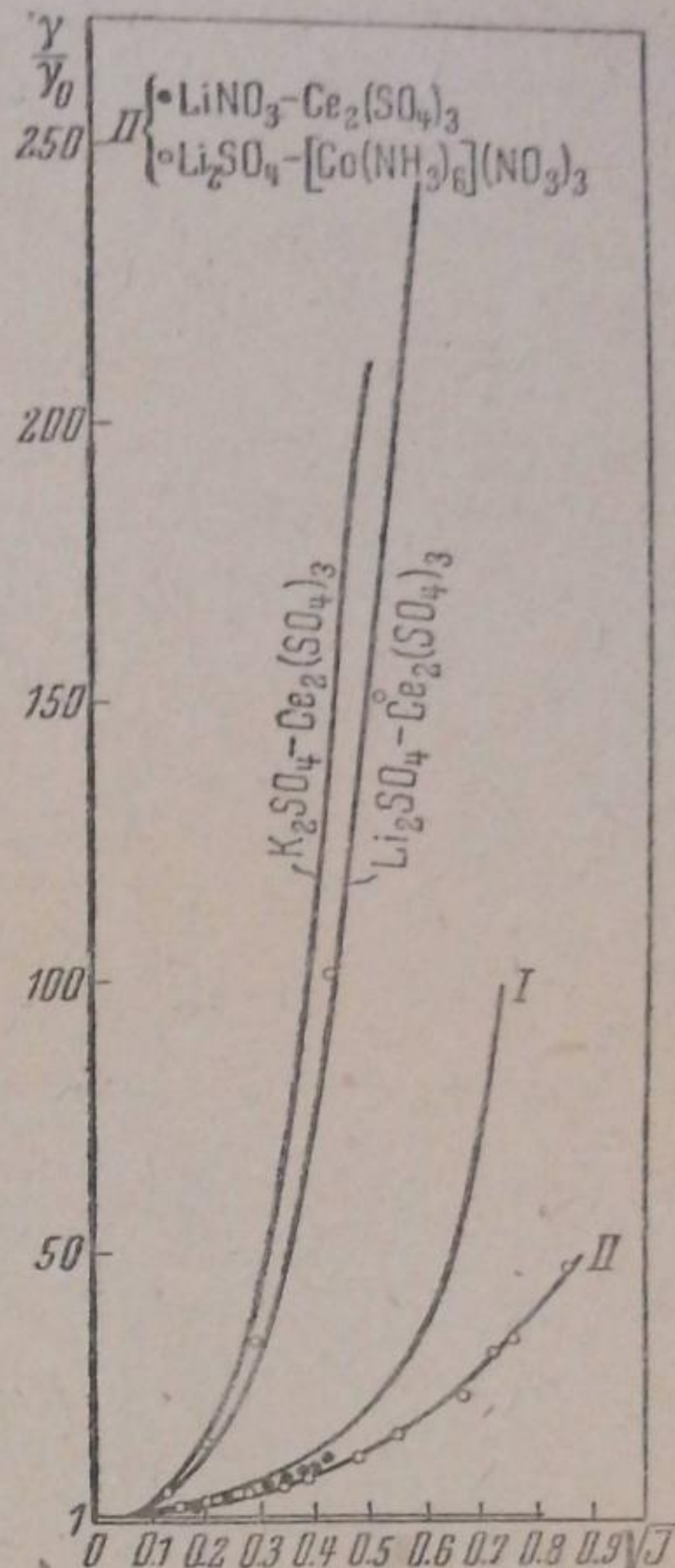


Рис. 2

Таким образом, для некомплексообразующих смесей и в случае замены калия на литий сохраняется прежний вид функции для отступлений от аддитивности

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = f(z, \sqrt{J}),$$

где  $z$  — заряд многовалентного катиона.

При проверке эмпирической формулы, найденной для калиевых смесей,

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \exp_{10} [K_z \cdot z^2 (\sqrt{J} - \sqrt{J_2})] \quad (2)$$

оказывается, что она хорошо передает ход кривых для лития при  $\text{Me}^{++}$  при значении  $K_{z=2} = 0,359$  (для кривой калия  $K_{z=2} = 0,367$ ) и несколько хуже для  $\text{Me}^{+++}$  при значении  $K_{z=3} = 0,305$  (для кривой калия  $K_{z=3} = 0,315$ ).

Таким образом, коэффициент  $K_z$  зависит не только от значности многовалентного катиона, но также и от природы одновалентного катиона смеси. Сравнивая кривые для калиевых смесей с кривыми для литиевых, мы видим, что последние во всех случаях идут ниже первых.

Сравнивая с данными для натриевых смесей, получаем следующий обращенный лиотропный ряд:

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)_{\text{K}^+} > \left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)_{\text{Na}^+} > \left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)_{\text{Li}^+}$$

Полученные нами результаты подтверждают, таким образом, высказанные нами выше соображения, но находятся в резком противоречии со взглядами Фрейндлиха, разделяемыми также и некоторыми другими исследователями [7].

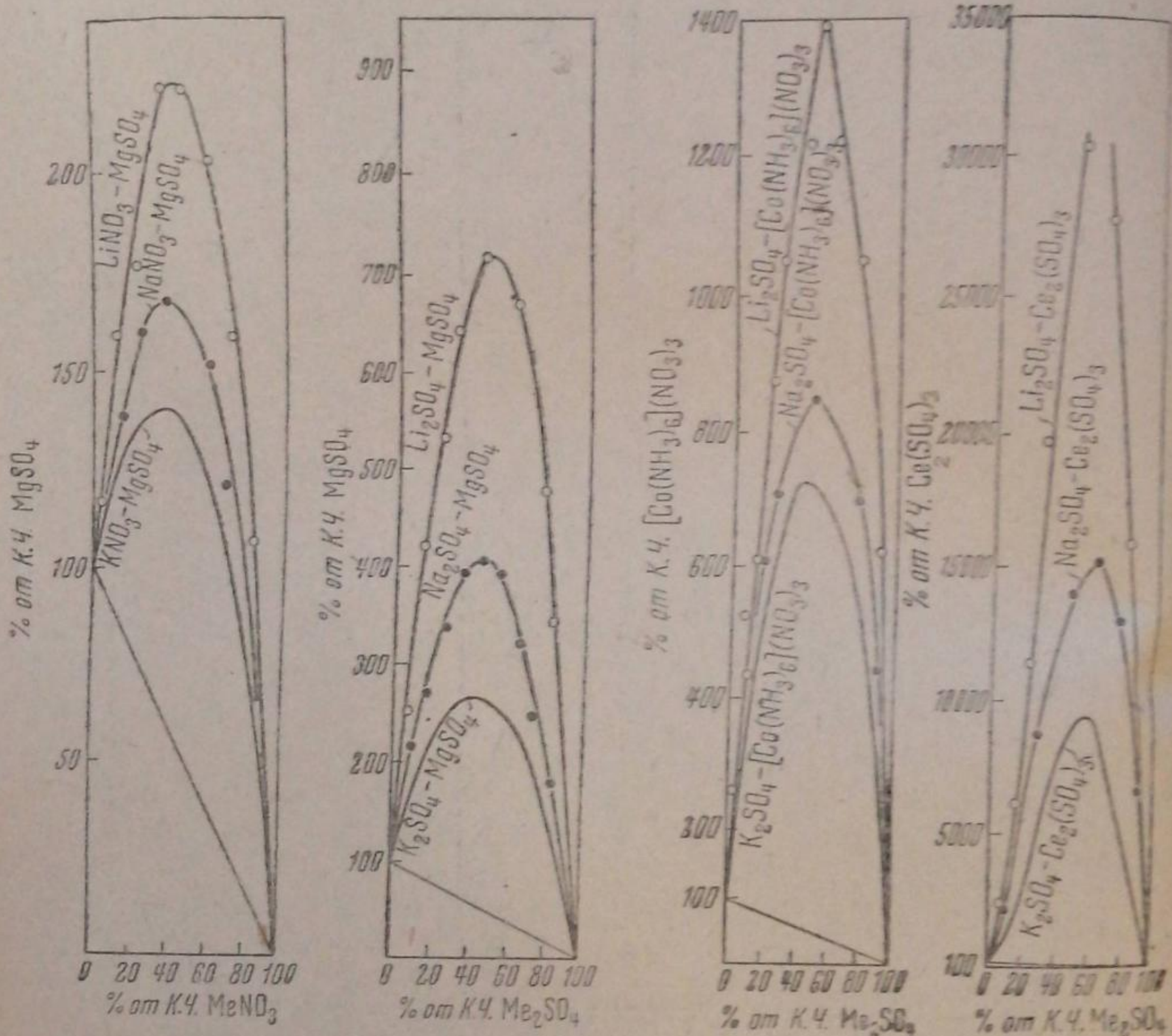


Рис. 3

Рис. 4

Противоречие это, однако, легко вскрывается, если вспомнить, что примененный нами метод обработки экспериментальных данных в принципе отличен от применяемого обычно. Как уже отмечалось, мы характеризуем отступления от аддитивности отношением коагулирующей концентрации многовалентного иона в смеси [ $C_2$  или  $\gamma$ ] к той концентрации, которая отвечала бы „аддитивной“ смеси  $\gamma_0 = (1 - n)\gamma_2$ , (где  $n$  — доля от к. ч.  $1_n$  —  $n$  валентного электролита) и находим зависимость этого отношения от общей ионной крепости раствора.

Обычно же антагонизм характеризуют отношением  $\frac{C_2}{\gamma_2}$ , которое дается в виде функции от такого же отношения для  $1_n$  —  $n$  валентного компонента смеси,  $\frac{C_1}{\gamma_1}$ .

Действительно, если полученные нами опытные данные обработать таким способом, то мы получим кривые, представленные на рис. 3, 4, и наши выводы, не будут расходиться с точкой зрения Фрейндлиха. Однако, при таком способе обработки мы не получаем правильной

оценки отступления от аддитивности, ибо производим эту оценку не только при различной ионной крепости растворов, являющейся основным определяющим фактором антагонизма ионов, но даже при различной концентрации  $1_n$  —  $n$  валентного электролита, влияние которого на интересующий нас многовалентный катион мы стремимся определить. В самом деле, из приведенных в табл. 1 к. ч. для  $1_n$  —  $n$  валентных солей явствует, что одинаковым долям от к. ч. солей K, Na и Li, т. е. одинаковым значениям  $\frac{C_1}{\gamma_1} = n$ , соответствуют различные концентрации этих электролитов, возрастающие при переходе от KAc к LiAc в отношении их коагулирующих чисел. Так, например, для нитратов имеем:

$$(\text{к. ч.})_{\text{K}} : (\text{к. ч.})_{\text{Na}} : (\text{к. ч.})_{\text{Li}} = 1 : 1,38 : 2,31.$$

При одинаковых же концентрациях  $1_n$  —  $n$  валентных солей отношение  $\frac{C_2}{\gamma_2}$  должно будет сопоставляться с различными значениями  $1-n$  для многовалентной соли, а поэтому также не отразит правильной величины отступлений от аддитивности. В табл. 3 сказанное иллюстрируется цифрами, относящимися к смеси  $\text{MgSO}_4$  с нитратами.

Таблица 3

1—1-значный электролит	Концентрация 1—1 электролита в смеси в м·эquiv/л	$n$	$\frac{C_2}{\gamma_2}$	$\frac{\gamma}{\gamma_0}$
$\text{KNO}_3$	130	0,5	1,37	2,70
$\text{NaNO}_3$	180	0,5	1,70	3,40
$\text{LiNO}_3$	300	0,5	2,25	4,50
$\text{KNO}_3$	130	0,5	1,37	2,70
$\text{NaNO}_3$	130	0,36	1,70	2,66
$\text{LiNO}_3$	130	0,22	1,85	2,34
$\text{KNO}_3$	180	0,69	1,10	3,65
$\text{NaNO}_3$	180	0,50	1,70	3,40
$\text{LiNO}_3$	180	0,30	2,10	3,00

Из приведенных соображений следует, что применявшийся до сего времени способ обработки экспериментальных данных по коагуляции коллоидов смесями электролитов не имеет под собой никаких рациональных оснований и неправилен по существу. А следовательно, и выводы, на нем основанные, неверны, так как не отражают истинного положения вещей.

### Выводы

1. Была исследована коагуляция отрицательного золя  $\text{AgJ}$  смесями солей натрия и лития с солями некоторых многовалентных металлов.
2. Показано, что отступления от аддитивности, наблюдаемые при коагуляции смесями электролитов, являются показательной функцией от корня квадратного из ионной крепости растворов и квадрата заряда многовалентного катиона, т. е.

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \exp_{10} \left\{ z^2 K_z (V\bar{J} - V\bar{J}_2) \right\},$$

причем коэффициент  $K_z$  зависит от значности многовалентного катиона и (в меньшей степени) от природы одновалентного катиона.

3. При одном и том же значении ионной крепости раствора величины  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  дают обращенный лиотропный ряд:

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)_{K^+} > \left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)_{Na^+} > \left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)_{Li^+}$$

4. Расхождения кривых  $\frac{\gamma}{\gamma_0} = f(z, \sqrt{L})$  в зависимости от индивидуальных свойств одновалентного катиона определяются, повидимому, с одной стороны изменениями в междуионном взаимодействии в растворе, а с другой, различием в поведении ионов  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $Li^+$  в диффузном слое, причем в присутствии  $Li^+$  мицелла менее стабильна по отношению к коагулирующему многовалентному катиону, чем в случае  $Na^+$  и  $K^+$ .

Поступило в редакцию  
11 августа 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Лепинь и Бромберг, Журнал физич. химии, **13**, 82, 1939; Acta Physicochimica URSS, **10**, 102, 1939.
2. Freundlich u. Scholz, Koll. Beih., **16**, 267, 1922.
3. Freundlich u. Тамчуна, Koll. Z., **53**, 288, 1930; Buzagh, Freundlich u. Тамчуна, Koll. Z., **53**, 295, 1930.
4. Лепинь и Бромберг, Журнал физич. химии, **12**, 609, 1938.
5. King a. Green, J. Phys. Chem., **37**, 1047, 1933; King a. Romer, ibid., **37**, 663, 1933 [AgBr]; Weiser, J. Physic. Chem., **25**, 665, 1921; **29**, 964, 1925 [As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]; Verway u. Kruyt, Z. physik. Chem., **A 167**, 312, 1933 [AgJ]; Wiegner u. Jenpu, Koll. Z., **42**, 258, 1927 (пермугиты, глины); Гедройц, Учение о погло- тельной способности почв, 88, 1933.
6. J. Mayer, J. Chem. Phys., **1**, 270, 1933.
7. Weiser, The inorganic colloid. chem., **3**. The colloidall salts, 1938.

## КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОФОВНЫХ ВОДЕЙ СМЕСЯМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

IV. ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВОДЕЯ  
В СМЕСЯХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. К. Лепинь и А. В. Бромберг

До всего времени мы имеем лишь самые скудные сведения о том, каким образом в действительности изменяется электрофоретическая подвижность водей в смесях электролитов, хотя многие исследователи не раз пытались объяснить наблюдаемое увеличение стабильности водей в таких смесях соответствующими изменениями  $\zeta$ -потенциала [1]. Предполагаемое увеличение  $\zeta$ -потенциала ставилось при этом в связь с адсорбцией одноименно заряженных ионов (особенно анионов, в случае отрицательных водей), так как при обычном способе оценки отступлений от аддитивности (нахождение  $\frac{C_2}{\gamma_2}$  как функции от  $\frac{C_1}{\gamma_1}$ ) всегда обнаруживалось, что наблюдаемый антагонизм ионов возрастает со значностью аниона, находящегося в смеси в преобладающей концентрации [2]. Наши исследования на золе  $AgJ$ , однако, показали, что если искать зависимость величины отступлений от аддитивности в их рациональном выражении не от концентрации компонентов смеси, а от ионной крепости раствора, то, в случае смесей, в которых не могло иметь место комплексообразование, антагонизм ионов может быть сведен почти всецело к электростатическому взаимодействию между ионами в растворе, в смысле теории Дебая-Гюккеля.

Совершенно необходимым поэтому является детальное изучение электрокинетического поведения водей в смесях электролитов в зависимости от концентрации компонентов и от ионной крепости раствора. Таких исследований, как мы уже отметили выше, до сих пор не производилось.

Правда, де-Ионг [4] с сотрудниками в обширном исследовании весьма сложной системы определял концентрации электролитов в смеси, необходимые для полной разрядки частиц, но он измерял падение  $\zeta$ -потенциала лишь в непосредственной близости к его нулевому значению. Весь же ход кривой ( $\zeta - C$ ) оставался неизвестным. Мэкерджи, Шодхэри и Гош [5] приводят в одной из своих работ, напротив, только начальные участки кривых (электрофоретическая подвижность — концентрация) для золя  $As_2S_3$  в нескольких смесях электролитов.

Между тем, подробное исследование кривой  $\zeta = f(C)$  и в еще большей степени  $\zeta = \varphi(I)$  в смесях электролитов представляет, как нам кажется, интерес для решения не только рассматриваемого вопроса об антагонизме ионов, но и более общего вопроса о характере зависимости  $\zeta$ -потенциала от концентрации электролитов вообще.

Цель настоящей работы проследить изменение электрофоретической подвижности на золе  $AgJ$  в некоторых смесях электролитов в возможно более широком интервале концентраций компонентов смеси.



### Методика

Как известно, существует два основных способа измерения электрокинетического потенциала: макро- и микрометод. Последний, несмотря на большую экспериментальную сложность, обладает рядом существенных преимуществ, одно из которых заключается в возможности определения  $\zeta$ -потенциала вплоть до очень малых его значений. В то время как, пользуясь первым методом (широко применяется способ перемещающейся границы), можно работать лишь с достаточно концентрированными золями, которые при больших концентрациях электролита ( $\zeta$  — мало) быстро коагулируют, совершенно нарушая тем самым процесс электрофореза, — микрометод позволяет экспериментировать с настолько разбавленными золями, что даже при малом значении  $\zeta$ -потенциала, золи практически не изменяются за время производства измерений.

Это обстоятельство явилось решающим при выборе нами второго метода измерений  $\zeta$ -потенциала, так как нас особенно интересовало электрофоретическое поведение золя в концентрированных растворах солей, где достаточно велико антагонистическое действие. К сказанному можно еще добавить, что микрометод дает более точные результаты и устраняет весьма неприятную необходимость подбора боковой жидкости.

#### Конструкция электрофоретической кюветы. Электроды

Значительное усложнение конструкции кюветы было вызвано необходимостью применять неполяризующиеся электроды, так как даже платинированные металлические электроды позволяют устранить поляризацию, примерно, лишь до сантинормальных концентраций, что не могло нас удовлетворить.

Было испробовано несколько конструкций, в том числе и предложенный Кройтом и Гильсом U-образный прибор с круглым сечением [6].

Однако, неотчетливая микроскопическая картина, особенно при достаточно дисперсных системах, большая сложность центрировки и трудность сочетания с неполяризующимися электродами принудила нас обратиться к плоскопараллельным конструкциям. При этом оказалось, что незамкнутые и несклеенные камеры, получаемые простым прижатием друг к другу стеклянных пластинок, какими часто пользовались различные исследователи, оказались также мало пригодными для работы, вследствие влияния всякого рода потоков через капиллярные зазоры и большой чувствительности прибора к сотрясениям. В конце концов нами была сделана плоскопараллельная замкнутая кювета, половина которой показана в поперечном разрезе на рис. 1 (вторая половина симметрична первой).

На нижнюю основную пластину наклеивалась пиццином тонкая промежуточная пластинка с прямоугольным вырезом; верхняя покровная пластинка, также приклеенная пиццином, имела по краям две узкие щели шириною по 2 мм.

Размер полученной камеры:  $68 \times 10 \times 0,8$  мм. Камера через боковые щели сообщалась с укрепленными на покровной пластине стаканчиками, куда вставлялись электроды. Электроды и стаканчики в верхней части шлифовались друг к другу.

В качестве неполяризующихся электродов нами применялась система  $\text{Cu} - \text{CuSO}_4$ . Весьма существенным осложнением явилось отграничение электродной жидкости от золя. Попытка осуществить разделение растворов через желатиновую пробку оказалась неудачной, так как результаты получались в высшей степени колеблющимися. Вполне удовлетворительную сходимость дали следующие электроды с полупроницаемой мембраной: на платиновую сетку, укрепленную по борту электродного стаканчика, наносилась коллоидная мембрана, далее помещался полусантиметровый слой 2% агарового геля и, наконец, раствор  $\text{CuSO}_4$  с погруженной в него медной пластинкой. Градиент потенциала определялся делением напряжения постоянного тока, измеренного на мембранах, на расстояние между последними.

Оптическая система установки была следующей.

Применялся кардиод-конденсор Цейсса, объектив Цейсса  $\times 20$  и окуляр-микрометр  $\times 17$ . Электрофоретическая скорость определялась делением расстояния, проходимого частицей между двумя делениями сетки окуляра-микрометра ( $75 \mu$ ), на время в секундах; при этом везде бралось среднее арифметическое значение из 20 измерений, из которых 10 проводились в одном направлении и 10 — в обратном, при переключении направления тока. Все измерения проводились на высоте, равной 0,21 толщины камеры от ее нижней стенки, где скорость электроосмотического потока, согласно теории Смолуховского, равна нулю, а скорость частицы равна ее истинной электрофоретической скорости.

Предварительно, впрочем, нами было проверено, насколько конструкция кюветы удовлетворяет этому условию. Для этой цели измерялась скорость частиц на различных высотах от нижней стенки камеры, причем одна серия определений проведена в кювете,

предварительно обработанной раствором  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , а затем тщательно и продолжительно промытой водой<sup>1</sup>.

Адсорбированные на стенках ионы  $\text{Th}^{4+}$  заметно изменяют потенциал между жидкостью и стенкой, вследствие чего парабола

$$\text{скорость частиц} = f(\text{расстояние от стенки})$$

будет иной, но если для данной камеры справедлива теория Смолуховского, то обе кривые (для необработанных и обработанных торием стенок) должны пересечься на высоте, равной 0,21 толщины камеры, где электроосмотический поток равен нулю.

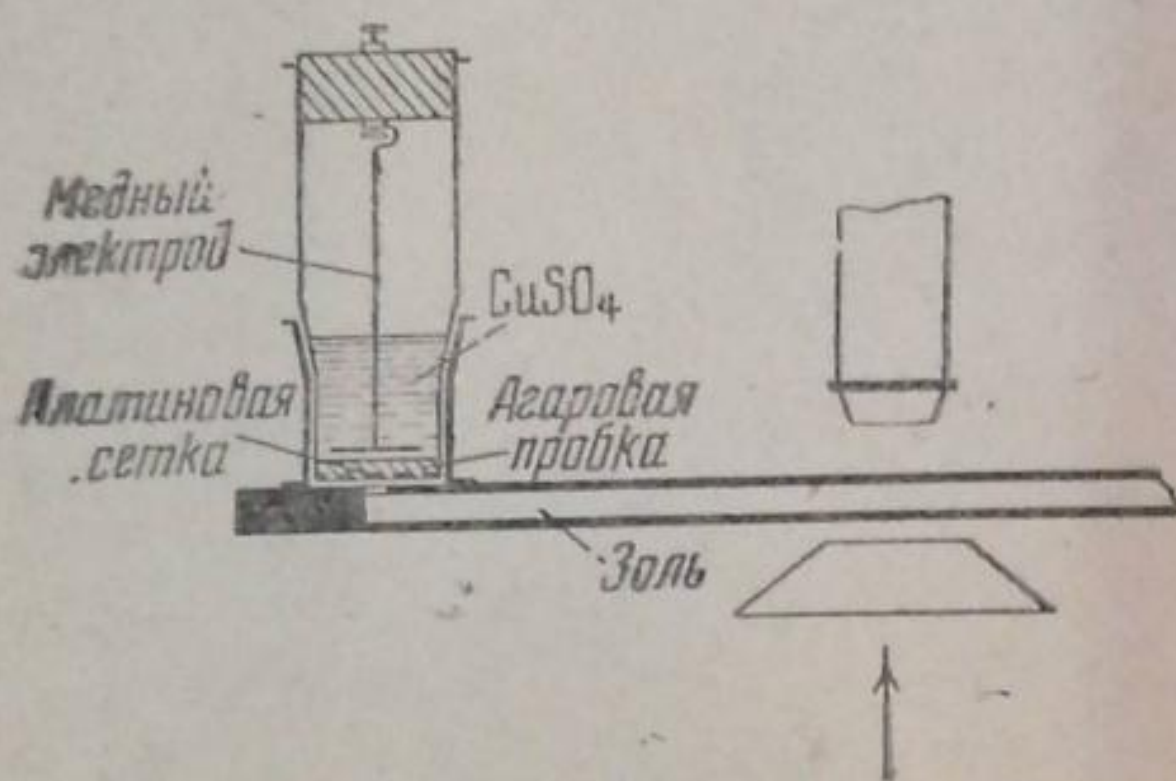


Рис. 1

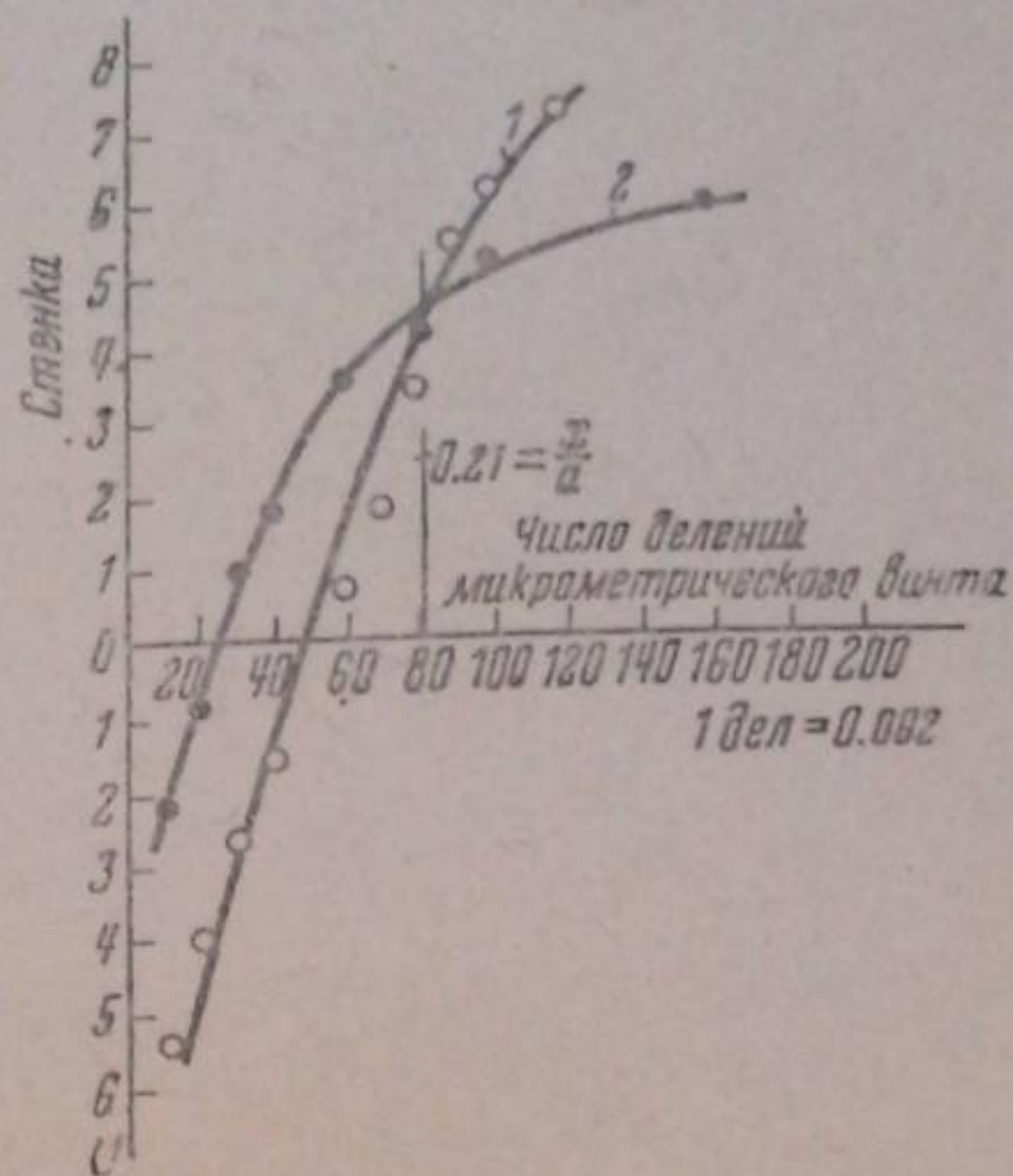


Рис. 2

Действительно, как показывает рис. 2, на котором нанесены обе кривые (по оси ординат отложена подвижность в  $\mu/\text{сек}/\text{V}/\text{см}$ , а по оси абсцисс — расстояние от стенки) они пересекаются почти на теоретической высоте.

### Золь

Для исследования был, как и в первых наших работах, выбран отрицательный золь  $\text{AgJ}$ , способ приготовления которого изложен ранее [2, 3].

Однако, по указанной выше причине, он сильно разбавлялся. Так как далее свежеприготовленный золь оказался амикроскопическим, то для укрупнения частиц он выдерживался в течение 2 суток, затем разбавлялся бидистиллированной водой в 25 раз и снова выстаивался 2 недели. Частицы такого золя были отчетливо видны под ультрамикроскопом.

Для измерений электрофоретической скорости составлялась заранее требуемая смесь электролитов объемом в  $15 \text{ см}^3$ , куда при энергичном перемешивании вводились  $5 \text{ см}^3$  указанного золя.

Таким образом, окончательная система была такова:

Концентрация твердой фазы $[\text{AgJ}]$ . . . . .	$10^{-5}$ моль/л
"    избытка $\text{KJ} [\text{KJ}]$ . . . . .	$10^{-6}$ "
" $\text{KNO}_3$ , вводимого постоянно с золем $[\text{KNO}_3]$ . . . . .	$10^{-5}$ "
Электролиты . . . . .	X "

Смесь после 20-минутного выстаивания вливалась в кювету, где снова выдерживалась 20 мин. для установления равновесия между жидкостью и стенками. Следовательно, общее время между смешением золя с электролитами и измерением составляло 40 мин., что достаточно также и для установления равновесия между твердой фазой золя и раствором, как показали исследования Кройта и Гильса [7].

Температура во время измерений колебалась от 18 до  $18,5-19^\circ \text{C}$  и поддерживалась в этом интервале путем регулирования температурного режима в комнате.

### Экспериментальная часть

Для чистого золя при конечном разбавлении ( $5 \text{ см}^3$  золя +  $15 \text{ см}^3$  воды) было найдено следующее значение подвижности  $U_0$ , полученной как частное от деления электрофоретической скорости на градиент потенциала:

$$U_0 = 3,54 \mu / \text{сек}/\text{V} / \text{см},$$

<sup>1</sup> Способ предложен Гильсом и Кройтом в цитированной выше работе.

что соответствует потенциалу в 74 mV, вычисленному по формуле Дебая и Гюккеля:

$$\xi = \frac{6\pi\eta}{D} U,$$

где  $D=81$  — диэлектрическая постоянная для воды;  $\eta=0,01$  — вязкость воды;  $U$  — подвижность коллоидных частиц.

Эта величина совпадает со значениями, найденными для отрицательных золь [Ag] другими исследователями (см. например, работы Гороховского [8] и Кройта и Гильса [7]).

Далее было исследовано изменение подвижности золя в растворах  $KNO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $Ce_2(SO_4)_3$  и  $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$  в широком интервале концентраций.

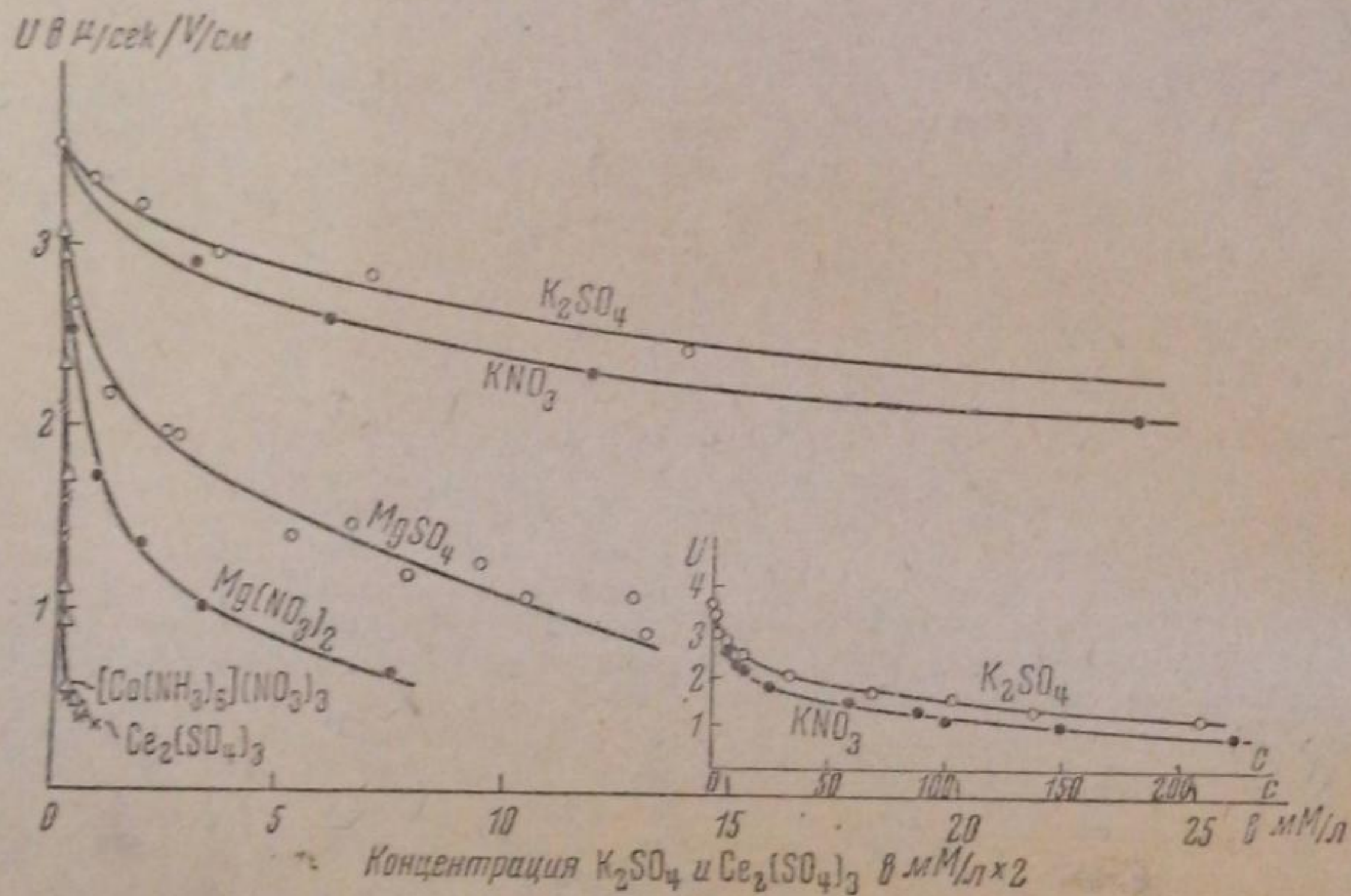


Рис. 3

Результаты представлены на рис. 3, где по оси абсцисс отложены концентрации в  $m$ -молях/л, а по оси ординат — подвижности в  $\mu$  /сек/V/ см. Как видно из рисунка, электрокинетический потенциал монотонно убывает с ростом концентраций и тем быстрее, чем больше валентность катиона. Влияние значности аниона сказывается также весьма отчетливо, но в противоположном направлении: при одинаковых концентрациях нитраты сильнее снижают  $\zeta$ -потенциал, чем сульфаты, т. е. увеличение значности аниона уменьшает разряжающую способность катиона. Правда, для сульфата церия и нитрата кобальтиака кривые совпадают, но здесь следует принять во внимание весьма различную природу обоих катионов. Оба факта прекрасно иллюстрируются также отношением концентраций электролитов, снижающих подвижность до одинакового значения, например, до  $U=1,0$ .

Для нитратов:

$$[KNO_3] : [Mg(NO_3)_2] : [Co(NH_3)_6(NO_3)_3] = 736 : 20 : 1.$$

Для сульфатов<sup>1</sup>:

$$[K_2SO_4] : [MgSO_4] : [Ce_2(SO_4)_3] = 1208 : 63 : 1.$$

$$\frac{[K_2SO_4]}{[KNO_3]} = 1,64; \quad \frac{[MgSO_4]}{[Mg(NO_3)_2]} = 3,15.$$

<sup>1</sup> Концентрации для  $K_2SO_4$  и  $Ce_2(SO_4)_3$  умножены на 2, соответственно числу получающихся при диссоциации катионов.

Для исследования действия смесей на подвижность золя нами были выбраны те пары электролитов, в которых был обнаружен наиболее резкий антагонизм ионов при коагуляции, а именно:

- I.  $K_2SO_4 + Ce_2(SO_4)_3$ ;      II.  $KNO_3 + [Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ ;  
 III.  $K_2SO_4 + [Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ .

Первая смесь составлена из компонентов, обладающих большой склонностью к комплексообразованию, — образование  $K[Ce(SO_4)_2]$  или  $K_3[Ce(SO_4)_3]$  — а в двух последних комплексообразование не имеет места.

Так как подвижность золя в бинарных смесях при прочих равных условиях есть функция от двух переменных — концентраций обоих компонентов смеси ( $C_I$  и  $C_{II}$ ), отображаемая геометрически некоторой поверхностью в пространстве, то, очевидно, чтобы свести опытные данные к более легко интерпретируемым кривым на плоскости, нужно одну из концентраций брать постоянной. Полученная таким образом система кривых  $U=f(C_I)$  при  $C_{II} = \text{const}$  (или наоборот) отобразит нам то влияние, которое оказывает один из компонентов при заданной концентрации на ход кривой (подвижность — концентрация) для другого.

**Влияние  $1_n$  —  $n$ -валентного электролита на ход кривой  $U=f(C)$  для  $m_n$  —  $n_m$ -валентного**

Мы опишем сначала те результаты, которые мы получили, исследуя катафоретическую подвижность в зависимости от концентрации соли с многовалентным катионом ( $C_{II}$ ) при постоянной концентрации в смесях солей калия ( $C_I = \text{const}$ ).

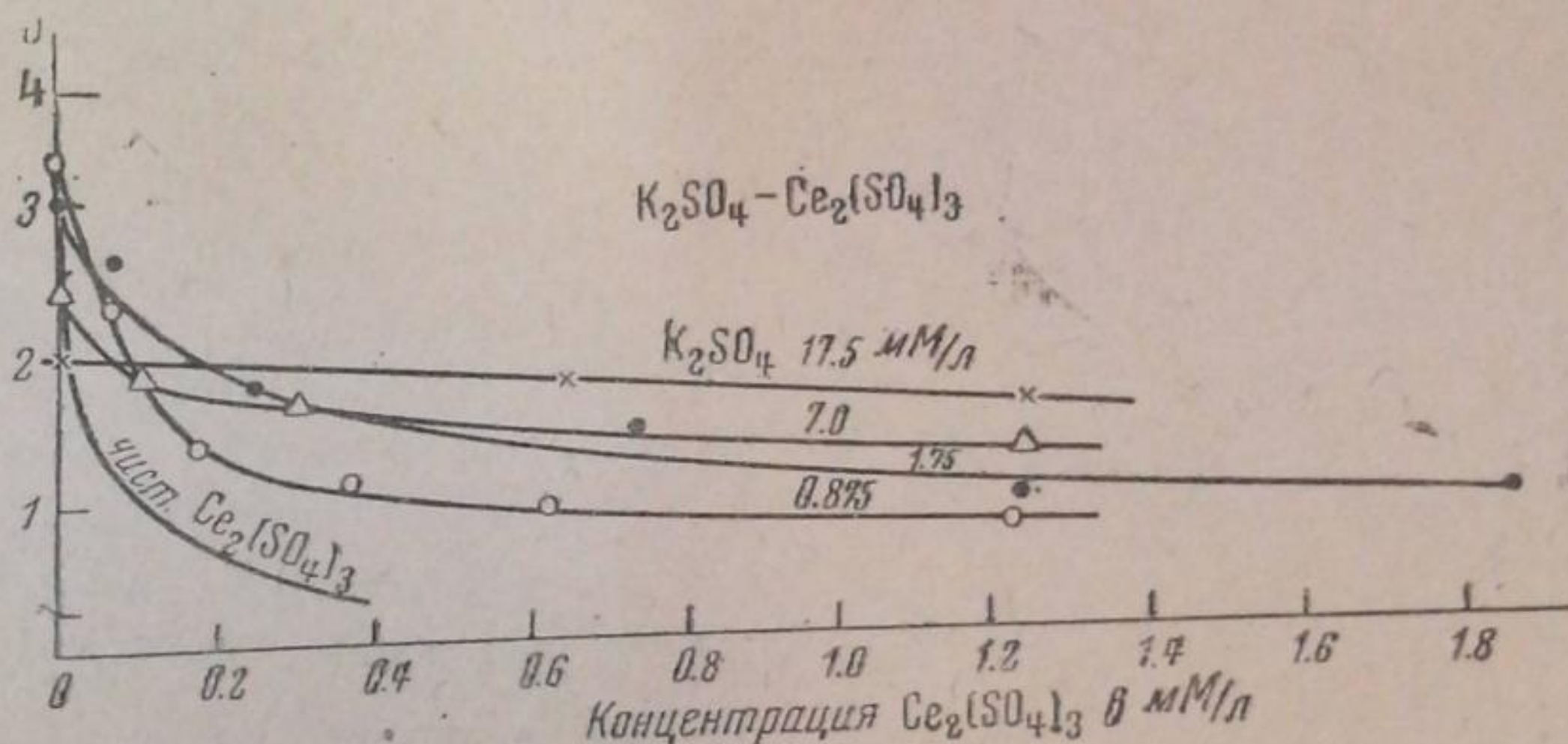


Рис. 4

Если откладывать по оси абсцисс концентрацию  $m_n$  —  $n_n$ -валентной соли, а по оси ординат найденное значение подвижности  $U$ , то получается, как видно из рис. 4, семейство пересекающихся кривых, каждая из которых соответствует серии смесей с увеличивающейся концентрацией  $C_{II}$  при заданной концентрации  $C_I$ . Исходным значением подвижности для каждой кривой,  $U_0$  (при  $C_I = \text{const}$ ), является подвижность, обусловленная данным содержанием в системе соли калия, а дальнейшее ее уменьшение вызывается уже введением многовалентного катиона, в данном случае  $Ce^{+++}$ . Рис. 3 показывает, что с увеличением концентрации  $K_2SO_4$   $U_0$  уменьшается, а кривые идут все более полого.

Однако в этой сетке результаты мало наглядны. Поэтому в дальнейшем мы выбрали в качестве ординаты другую переменную, а именно отношение  $\frac{U}{U_0}$ , где  $U_0$  постоянно при  $C_I = \text{const}$ , т. е. постоянно для каждой серии смесей. Таким образом, все кривые на рис. 3 должны начинаться в одной точке  $\frac{U}{U_0} = 1$  при  $C_{II} = 0$ .

Найденные для всех трех указанных выше смесей результаты изображены в новой сетке на рис. 5, 6 и 7.

Из рассмотрения рисунков следует:

1. Электрофоретическая подвижность монотонно убывает с увеличе-

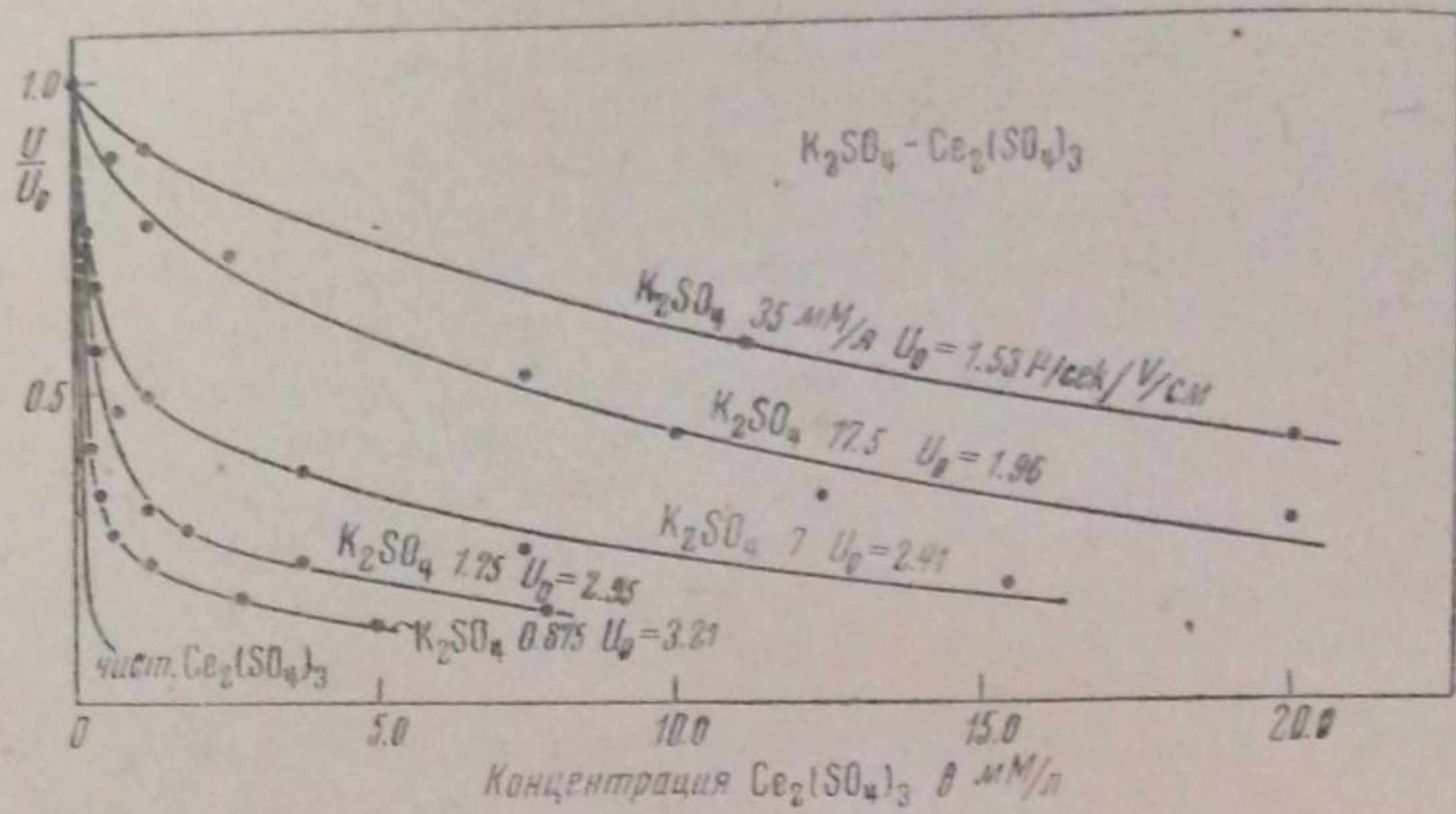


Рис. 5

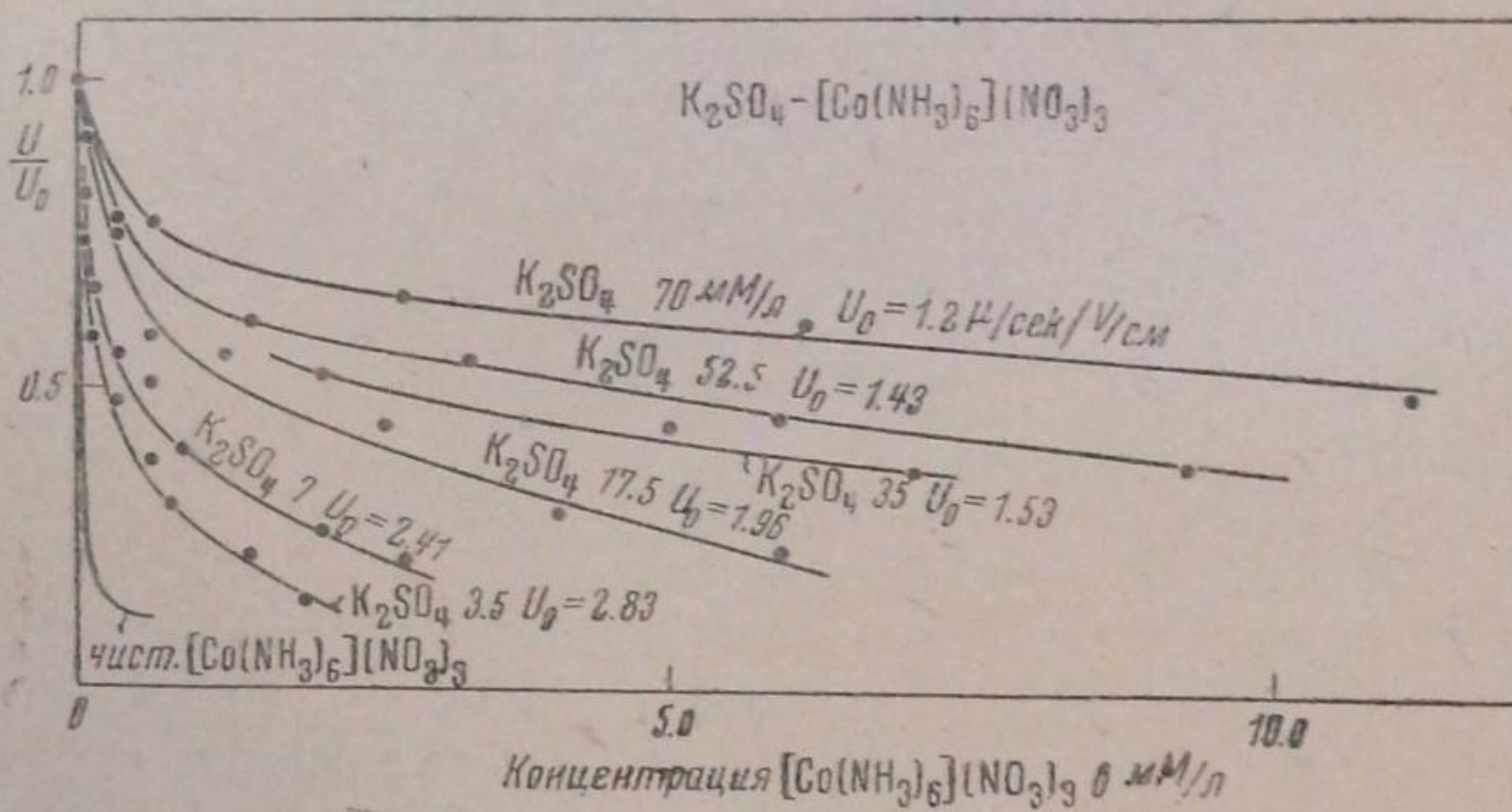


Рис. 6

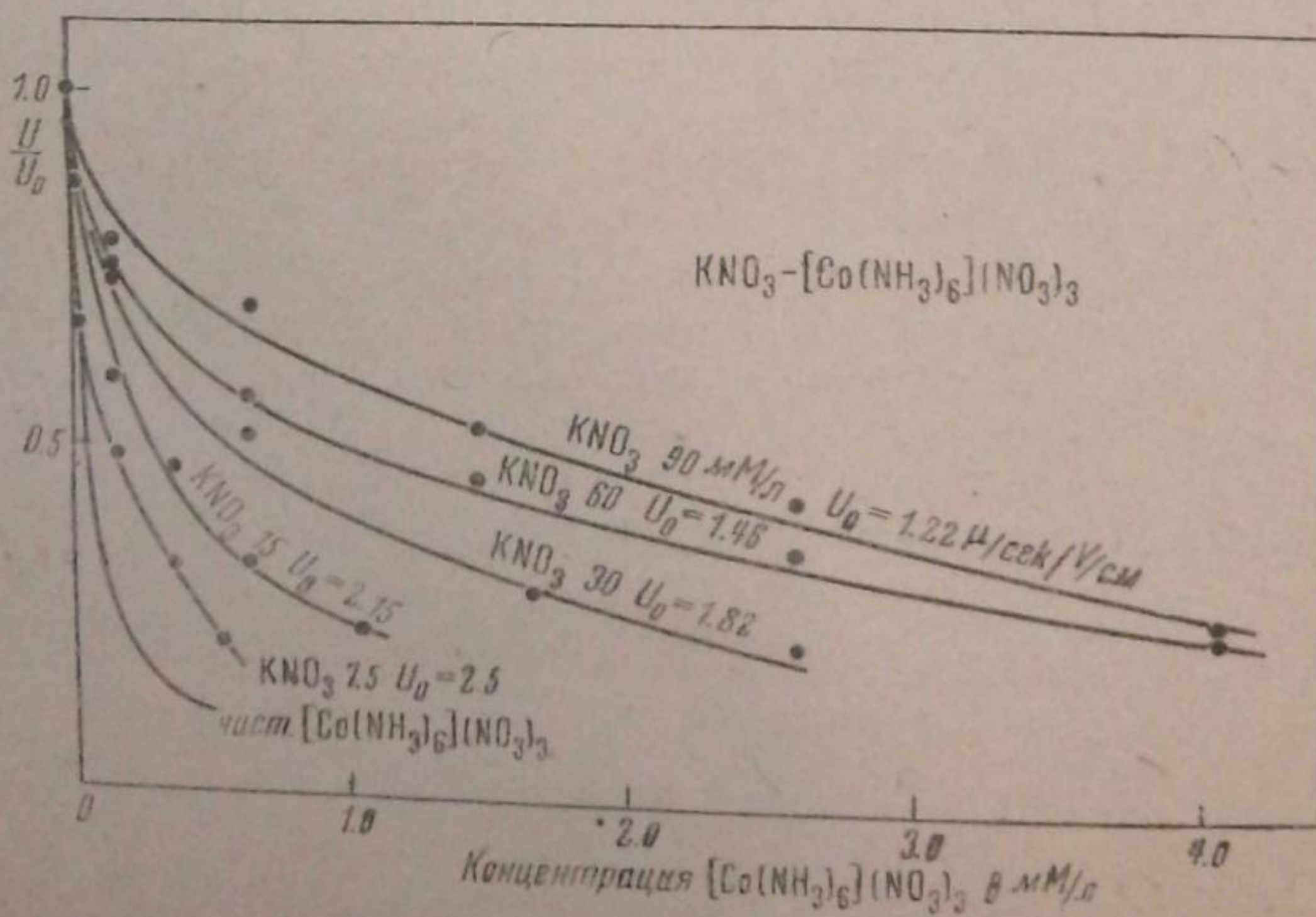


Рис. 7

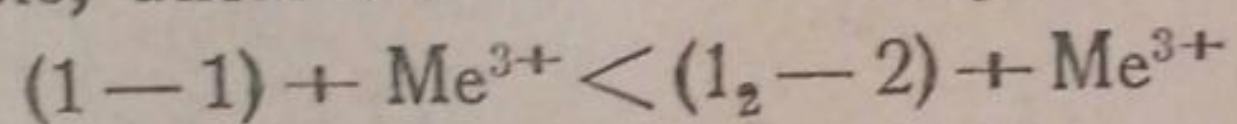
нием концентрации многовалентного катиона во всех исследованных смесях; кривые, следовательно, плавны, без максимумов и точек перегиба.

2. Чем выше концентрация соли калия при постоянном содержании в смеси второго компонента, тем меньше относительное падение подвижности, т. е. тем более полого идут кривые  $\frac{U}{U_0} = f(C_{II})$ .

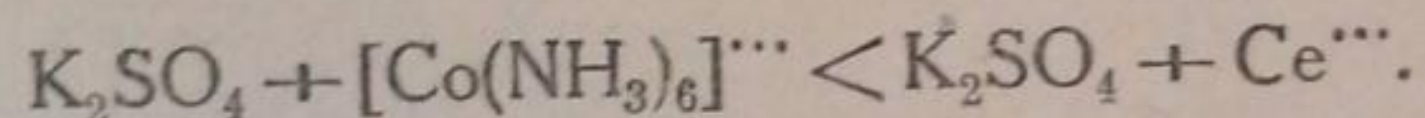
3. Без особого труда можно заметить при сравнении кривых для различных пар электролитов, что при одинаковых концентрациях сульфата калия,  $Se^{+++}$  снижает относительную подвижность слабее, чем  $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ , а в эквивалентных растворах нитрата и сульфата калия кобальтиак сильнее действует в первом случае.

Сравним полученные здесь соотношения для электрокинетического потенциала с исследованным нами в первых работах антагонистическим действием смесей при коагуляции. Правда, это сопоставление может быть только качественным, так как объекты исследования в обоих случаях были различными: коагуляция исследовалась на отрицательном золе  $AgJ$ , в 100 раз более концентрированном и значительно более дисперсном. Однако оно не лишено интереса. Оказывается, что эффект антагонизма при коагуляции золя и изменение электрофоретической подвижности в одной и той же смеси электролитов протекают в одном направлении, а именно: чем сильнее выражен антагонизм, т. е. чем больше относительная стабильность золя в данной смеси, тем слабее падает электрофоретическая подвижность, а следовательно, и пропорциональный ей  $\zeta$ -потенциал.

В самом деле, антагонизм сильно возрастал в направлении



и



Антагонизм увеличивается также для данной пары электролитов при переходе к смесям с большей концентрацией первого компонента, (т. е. соли с одновалентным катионом), а относительное падение  $\zeta$ -потенциала (или подвижности) в том же направлении уменьшается.

### Электрофоретическая подвижность и ионная крепость раствора

Указанные изменения  $\zeta$ -потенциала в смесях электролитов становятся вполне понятными с точки зрения того объяснения, которое нами ранее было дано для антагонизма ионов при коагуляции. Нами было показано, что концентрация ионов, эффективно действующая в процессе коагуляции золя, не совпадает с аналитической, а меньше ее за счет междуионных взаимодействий. Поэтому, чтобы вызвать одинаковый коагуляционный эффект в смесях необходимо увеличить содержание исследуемых ионов. Если взаимодействие между последними имеет чисто электростатический характер, то относительное увеличение этой концентрации  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  оказывается зависимым от ионной крепости растворов  $J$  и от значности исследуемого коагулирующего иона, тогда как индивидуальные особенности ионов раствора почти не влияют. Была найдена эмпирическая формула, связывающая эти величины, а именно:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \exp_{10} [K_z Z^2 (\sqrt{J} - \sqrt{J_2})] = \left(\frac{f_2}{f}\right)^{0,5},$$

где  $K_z$  — константа, изменяющаяся от значности исследуемого многовалентного катиона и в слабой мере также от природы одновалентного катиона, находящегося в смеси в большей концентрации (см. первые

работы этой серии [2, 3]),  $Z$  — заряд многовалентного катиона,  $J$  и  $J_2$  — соответственно ионные крепости смеси и чистого раствора многовалентного электролита,  $f$  и  $f_2$  — коэффициенты активности многовалентного катиона в смеси и в чистом растворе (вычисляемые по предельной формуле Дебая-Гюккеля).

В тех же смесях, в которых имеет место комплексообразование, на указанный дебаевский эффект накладывается еще изменение концентрации свободных ионов, благодаря связыванию их в более или менее прочные комплексы.

Совершенно аналогичное объяснение может быть дано и антагонистическому действию ионов в смесях при изменении  $\zeta$ -потенциала, если только стать снова на ту точку зрения, что оно обусловлено междуионными взаимодействиями в растворе.

Так как для исследованных ионов одинаковой валентности, в нашем случае  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , антагонистический эффект должен зависеть от ионной крепости среды, то понятно, что в эквивалентных растворах нитрата и сульфата калия антагонизм будет больше в последнем случае в соответствии с большим значением ионной крепости раствора с сульфатом ( $\sqrt{J} = \sqrt{3C}$  вместо  $\sqrt{J} = \sqrt{C}$  для нитрата). Понятно также и влияние значности аниона на разряжающее действие катиона отдельно взятой соли: чем выше значность аниона, тем сильнее дебаевский эффект и тем слабее катион должен снижать  $\zeta$ -потенциал отрицательного золь, что вполне подтверждается опытом; кривые ( $U, C$ ) для нитратов калия и магния падают круче, чем для соответствующих сульфатов (см. рис. 3).

Значительно больший антагонизм в случае смеси  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  также вполне объясним, если вспомнить, что здесь имеет место исчезновение свободных ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , вследствие связывания их в комплексный анион.

Интересно было попытаться и в данном случае найти зависимость отступлений от аддитивности в виде функции от  $\sqrt{J}$  и  $Z$ , как это было сделано нами раньше для процесса коагуляции. Следует, однако, заметить, что при исследовании коагуляции все концентрации определялись для вполне определенной точки кривой (скорость коагуляции — концентрация), а именно для точки перехода в область быстрой коагуляции (точка перегиба), тогда как в случае кривых  $U, C$  таких определенных точек перегиба нет, и выбор концентраций здесь произволен.

Примем концентрации чистых компонентов, которые снижают подвижность до  $U=0,6$  за 1,0 и обозначим их через  $\gamma_{I,II}^1$ . Тогда в случае аддитивного действия компонентов смеси, как и при коагуляции, должно иметь место равенство:

$$\frac{\gamma}{(1-n)\gamma_{II}} = 1 \text{ или короче } \frac{\gamma}{\gamma_0} = 1,$$

где  $\gamma$  — опытная концентрация второго компонента в смеси;  $n$  — доля от концентрации первого компонента смеси, снижающей подвижность до 0,6, т. е. от  $\gamma_I$ .

Для всех трех исследованных пар это отношение, как непосредственно видно из рис. 5, 6 и 7, больше 1,0, т. е. имеет место антагонизм;

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} > 1,$$

так как в противном случае кривые совпали бы. На рис. 8 эта величина  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  представлена в виде функции от  $\sqrt{J}$ . Как видно из рисунка,

<sup>1</sup> Эти концентрации определялись графически по кривым рис. 3 и для смесей по рис. 5, 6 и 7.

значения  $\frac{\gamma}{\gamma_0}$  для пар  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 + \text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ложатся на одну кривую, в то время как для смеси  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ , где междуионные взаимодействия имеют совсем иной характер, кривая идет значительно выше. Первая кривая удовлетворительно передается следующей формулой:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \exp_{10} [K \cdot Z^2 (\sqrt{J} - \sqrt{J_0})],$$

где  $J_0$  — ионная крепость чистого раствора кобальтиака при  $U=0,6$ ;  $J$  — ионная крепость растворов смесей при  $U=0,6$ ;  $Z^2=9$  — квадрат значности  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $K=0,44$  — константа [из опытов<sup>1</sup> по коагуляции  $K=0,315$ ].

Таким образом, отступления от аддитивного действия ионов в смесях при электрофоретических явлениях подчиняются тому же закону, что и при коагуляции. Тот факт, что в обоих случаях найдена одинаковая функция, хотя исследовались различные системы как по концентрации, так и по степени дисперсности, — еще раз подтверждает мысль, что решающим для антагонистического эффекта как при коагуляции, так и при электрофорезе является взаимодействие между ионами в интермицеллярной жидкости, а не на поверхности раздела твердая фаза — раствор.

Аналогичную функцию для смесей  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  мы не пытались искать, так как здесь дебаевские соотношения, конечно, не могут оправдываться и скорее будет действителен закон действующих масс.

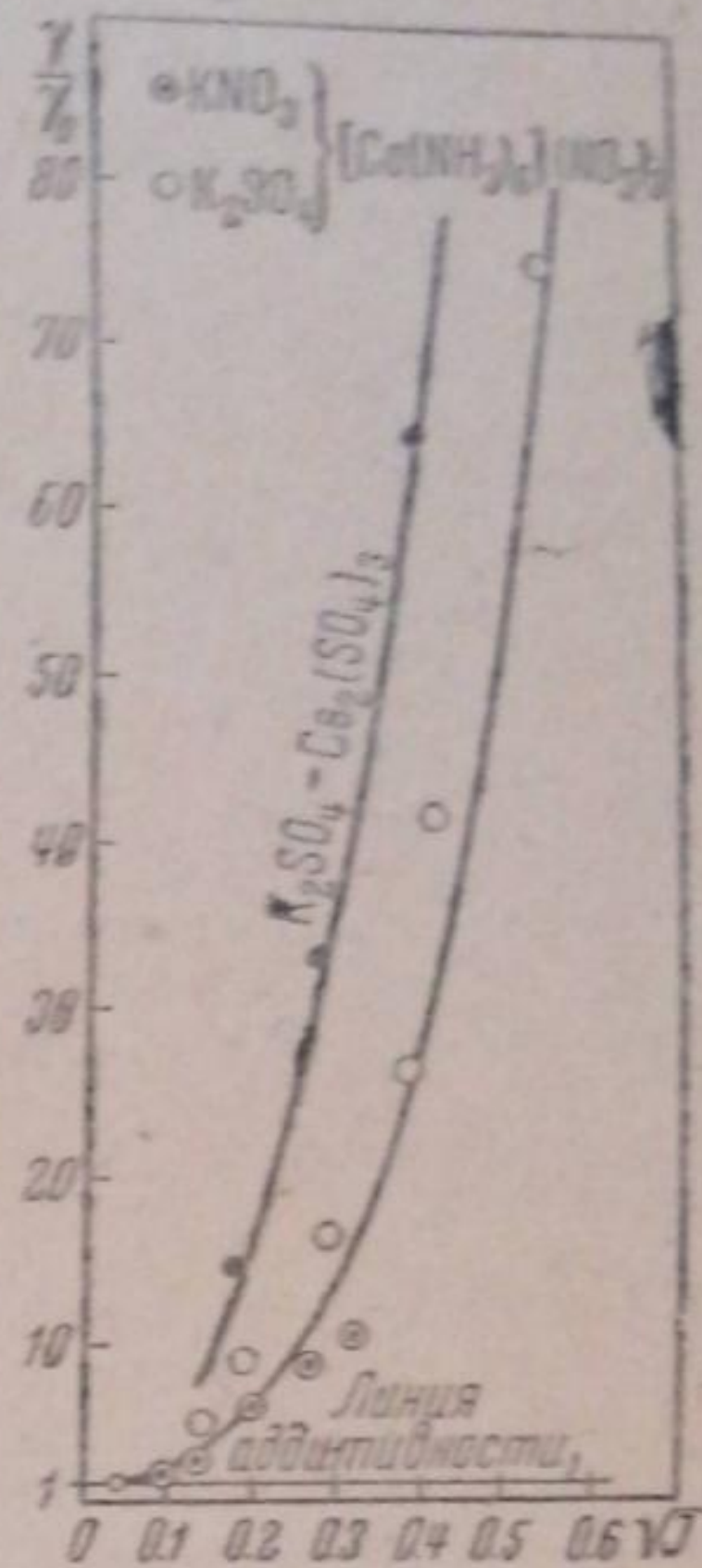


Рис. 8

### Влияние $m_n - n_m$ -валентного электролита на ход кривой $U=f(C)$ для $1_n - n$ -валентного

От кривых рис. 5, 6 и 7, выражающих зависимость электрофоретической подвижности от концентрации  $m_n - n_m$ -валентного электролита при постоянном содержании в смеси  $1_n - n$ -валентной соли, легко перейти к обратным кривым, т. е. кривым зависимости  $U$  от концентрации  $m - n$ -валентного электролита при постоянной концентрации в смеси соли с многовалентным катионом. Такие кривые представлены на рис. 9, где по оси абсцисс отложена концентрация солей калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ), а по оси ординат — подвижность.

На рис. 9 изображены кривые для чистых солей  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KNO}_3$  и для их смесей с сульфатом церия и нитратом гексааммиаката кобальта (даны кривые только для одной постоянной концентрации  $\text{Me}^{3+}$ ). Как видно из рисунка, кривые для смесей идут ниже соответствующих кривых для чистых солей калия, асимптотически приближаясь к ним при больших концентрациях последних (солей калия), причем все они имеют в области малых концентраций максимумы. Появление последних легко объяснить тем, что добавление соли калия уменьшает эффективность разряжающего действия многовалентных катионов за счет снижения их активности, вследствие чего подвижность оказывается несколько выше исходного значения для той же концентрации только одного многовалентного катиона. Дальнейшее введение в систему нитрата или сульфата калия еще больше

<sup>1</sup> См. настоящий номер журнала.



снижает действие этих катионов, но одновременное падение подвижности, обусловленное  $K^+$  ионами, перекрывает первый эффект, кривая проходит через максимум и дальше монотонно убывает. Так как  $K_2SO_4$  увеличивает ионную крепость в большей степени, чем  $KNO_3$ , то понятно, что максимум должен появиться в первом растворе при меньшей концентрации, что действительно и наблюдается. С другой стороны, в эквивалентных растворах  $K_2SO_4$  эффективность действия  $Ce^{III}$  будет подавляться, вследствие сильного комплексообразования, в значительно большей степени, чем ионов кобальтника, поэтому для первых смесей максимум оказывается выше и кривая ( $U, C$ ) гораздо быстрее стремится к кривой для чистого сульфата калия (см. рис. 9).

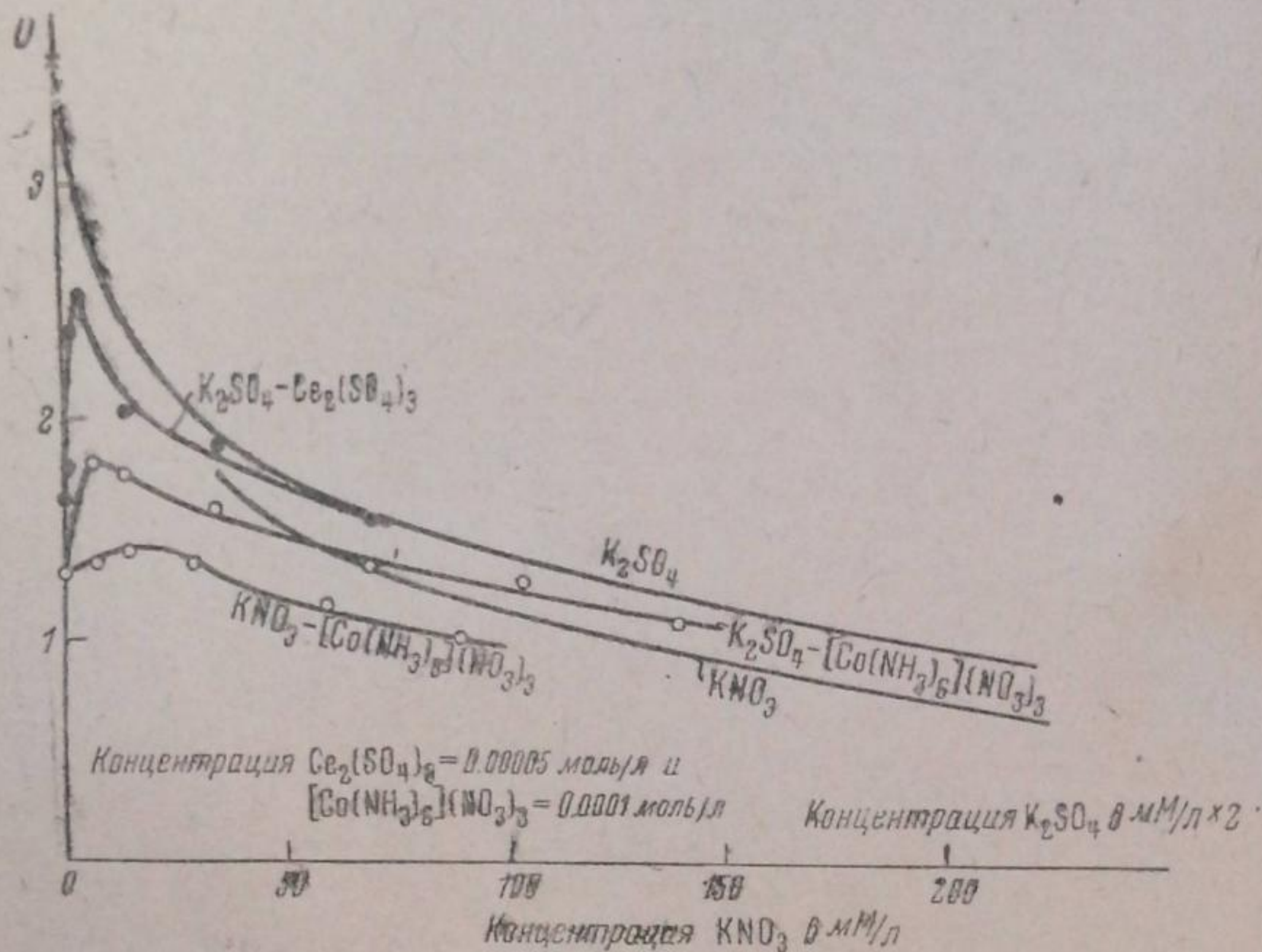


Рис. 9

Разобранные кривые не дают ничего нового в смысле объяснения антагонистического действия, но они представляют интерес с другой точки зрения. Как известно, на кривых  $\zeta$ -потенциал-концентрация в области малых концентраций многими исследователями были обнаружены максимумы, даже при введении в систему индифферентных, не обладающих специфической адсорбируемостью ионов. Достаточно привести в пример хотя бы классические опыты Повиса [9]. Отчетливые максимумы обнаруживаются, главным образом, при действии солей с одновалентным коагулирующим ионом, например, на отрицательные золи солей щелочных металлов. Обычное объяснение этого явления сводится к допущению адсорбции одноименно заряженных с частицей ионов. Такая адсорбция в большинстве случаев может быть принята лишь с большой натяжкой, если только в среду не вводятся потенциалопределяющие ионы в момент, когда мицелла еще не сформирована. Между тем, как показывают приведенные выше результаты, такие горбы на кривых могут быть совершенно естественно объяснены антагонистическим действием ионов. Для этого достаточно лишь допустить присутствие в системе ничтожного количества многовалентных ионов, что вполне возможно.

Таковые могут вноситься вместе с добавляемой, недостаточно тщательно очищенной солью или же находиться в исходной коллоидной системе.

В заключение следует заметить, что значения  $\zeta$ -потенциала, относящиеся к различным концентрациям электролитов, особенно с многовалентными ионами, могут рассматриваться лишь как относительные вели-

чины, в очень сильной степени зависящие от присутствия в среде других и, в частности, собственных электролитов золя. Незнание или игнорирование концентрации последних может совершенно обесценить результаты измерений.

### Выводы

1. Исследовано изменение электрофоретической подвижности отрицательного золя AgJ в растворах  $KNO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $Ce_2(SO_4)_3$ ,  $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$  и в смесях  $K_2SO_4 + Ce_2(SO_4)_3$ ,  $KNO_3 + [Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ ,  $K_2SO_4 + [Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ , причем измерения подвижности производились с помощью микрометода.

2. Электрофоретическая подвижность в растворах чистых солей плавно убывает с увеличением концентрации и притом, тем быстрее, чем выше валентность катиона. Влияние аниона сказывается в обратном направлении: при одинаковых концентрациях нитраты действуют сильнее, чем сульфаты, т. е. увеличение значности аниона уменьшает разряжающую способность катиона параллельно с увеличением общей ионной крепости раствора.

3. Электрофоретическая подвижность в смесях с постоянным содержанием  $1_n$  —  $n$ -валентного электролита (соли К) монотонно убывает с увеличением концентрации многовалентного катиона. Чем выше содержание в смесях солей К, тем меньше относительное падение подвижности золя.

4. При одинаковых концентрациях сульфата калия ион  $Ce^{+++}$  снижает относительную подвижность значительно слабее, чем  $[Co(NH_3)_6]^{+++}$  ион, а в эквинормальных растворах нитрата и сульфата многовалентный катион действует сильнее в первом случае.

5. Указанные соотношения находятся в полном соответствии с теми, которые были найдены при коагуляции золя AgJ смесями электролитов.

6. Установленная нами ранее эмпирическая формула, связывающая величину отступлений от аддитивности с зарядом многовалентного коагулирующего иона и ионной крепостью растворов, справедлива и для изменения электрофоретической подвижности в смесях, компоненты которых не способны к комплексообразованию.

7. Это обстоятельство указывает не только на тесную связь между изменением потенциала и изменением устойчивости золя, но и подтверждает ту мысль, что антагонизм ионов, обнаруживаемый при исследовании различных явлений, наблюдаемых в золях, есть в основном результат междуионных взаимодействий, имеющих место в растворе.

8. Все кривые, выражающие зависимость подвижности от концентрации  $1_n$  —  $n$ -валентного электролита (соли К) при постоянном содержании в смеси соли с многовалентным катионом, идут ниже кривых для чистых солей калия, ассимптотически приближаясь к ним при больших концентрациях соли калия; при этом все они имеют в области малых концентраций максимумы, появление которых легко объяснимо с точки зрения междуионных взаимодействий в растворе.

9. Высказана мысль, что наблюдающиеся ранее многими исследователями максимумы на кривой  $\zeta = f(C)$  в области малых концентраций  $1_n$  —  $n$ -валентных электролитов и объясняемые обычно специфической адсорбцией одноименно заряженных ионов, есть результат антагонистического действия, вызываемого незначительными примесями к золю (или к вводимым в золь солям) солей с многовалентными катионами.

Поступило в редакцию  
11 августа 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Sv. Oden, Der kolloide Schwefel, 1913; Ghosh et Dhar, J. Physic. Chem., 29, 159, 1925; Sen a. Merothra, Z. anorg. Chem., 142, 345, 1925; Sen, ibid., 149, 139, 1925.

2. Лепинь и Бромберг, Acta Physicochimica URSS, **10**, 83, 1939; Журнал физич. химии, **13**, 71, 1939.
3. Лепинь и Бромберг, Acta Physicochimica URSS, **10**, 102, 1939; Журнал физич. химии, **13**, 82, 1939.
4. B. de Jong, Booiij u. Wokkili, Koll. Beih., **44**, 1936.
5. Mukherjee, Chaudhury a. Ghosh, Koll. Beih., **43**, 417, 1936; см. также J. Indian. Chem. Soc., **4**, 493, 1927.
6. G. E. van Gils u. H. R. Kruyt, Koll. Beih., **60**, 45, 1936.
7. Kruyt u. Gils, Koll. Z., **78**, 32, 1937.
8. Гороховский, Журнал физич. химии, **5**, 915, 1934.
9. O. Powis, Z. physik. Chem., **89**, 91, 1915; J. Am. Chem. Soc., **109**, 734, 1916; Kruyt, Proc. Roy. Ac. Amst., **17**, 615, 1914; **19**, 1021, 1917; Koll. Z., **22**, 81, 1918; Freundlich u. Ettisch, Z. physik. Chem., **116**, 40, 1925; R. Ellis, Z. physik. Chem., **78**, 321, 1911; **80**, 597, 1912; **89**, 145, 1915.

## СЖИМАЕМОСТЬ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

I. ДАННЫЕ  $P-V-T$  ДЛЯ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА, АЗОТА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

И. Р. Кричевский и В. П. Марков

Определение зависимости между объемом, давлением и температурой составляет одну из важнейших задач при исследовании поведения веществ.

Развитие химической промышленности высоких давлений выдвигает на первый план изучение зависимости  $P-V-T$  для газов и особенно для газовых смесей. Разнообразие составов газовых смесей, условий температуры и давления делает невозможным чисто экспериментальное решение этой задачи. Теоретическому же расчету мешает не только сложность проблемы, но и недостаток экспериментальных данных. Это не позволяет решить вопрос о выборе уравнения состояния для газовых смесей. Поэтому получение новых экспериментальных данных по сжимаемости газовых смесей является весьма желательным.

Мы изучили зависимость  $P-V-T$  для представляющих практический интерес двойных и тройных смесей водорода, азота и углекислого газа, рассчитывая, что различие в сжимаемости между водородом и азотом, с одной стороны, и углекислым газом, с другой, позволит произвести более четкую проверку различных уравнений состояния.

## Экспериментальная методика

В нашей работе мы применяли азот, получаемый разделением воздуха методом глубокого охлаждения, электролитический водород и жидкую углекислоту. Азот и водород очищались от присутствующих в них нескольких десятых процента кислорода пропусканием под давлением в 100—150 атм над медью при температуре 350—450°С. Очистка производилась в аппарате 1 (рис. 1). В этом же аппарате осуществлялась осушка газов путем адсорбции влаги силикагелем. Для очистки углекислого газа оказалось достаточным выпускать половину содержимого баллона на воздух.

Из очищенных газов готовилась под давлением в 100—120 атм в газовых баллонах смеси нужного состава. Раз приготовленной смеси хватало на все пять изотерм, изученных в нашей работе.

Газовая смесь из баллона поступала в правую часть установки (см. рис. 1). Масляным насосом высокого давления (не показан на рис. 1) нагнетали масло в сборник низкого давления 2 и доводили давление смеси до ~ 150 атм. Затем сборник низкого давления отъединялся и подачей масла в сборник высокого давления 3 сжимали газовую смесь до ~ 500 ат. Левую часть установки заполняли из баллона азотом и вышеописанным образом сжимали его до ~ 500 атм. Сборник высокого давления 3 для газовой смеси и соответствующий сборник 3 для азота соединены снизу, как это показано на рис. 1, стальной трубкой. Масло, находящееся в нижней части сборников и соединительной трубке, отделяет газовую смесь от азота.

У нас вначале было опасение, что из-за различной растворимости компонентов газовой смеси в масле состав газовой смеси, находящейся в сборнике 3 и фильтре 4, будет с течением времени меняться, и тогда масло пришлось бы заменить ртутью. Но анализы проб газовой смеси, взятых во время опыта из сборника 3 при различных давлениях, показали полное совпадение с анализом первоначальной смеси.

Если открыть вентили на соединительной линии, на сборниках 3, фильтрах 4 и пьезометрах 5, то давление газовой смеси в правом пьезометре будет равно давлению азота в левом пьезометре.

Мы не вносили небольшой поправки на возможную различную высоту уровней масла в сборниках 3, на различие плотностей газовой смеси и азота в обеих частях установки, так как различие в давлениях газовой смеси и азота, вызванное этими причинами, не могло в худшем случае превысить нескольких сотых атмосферы.

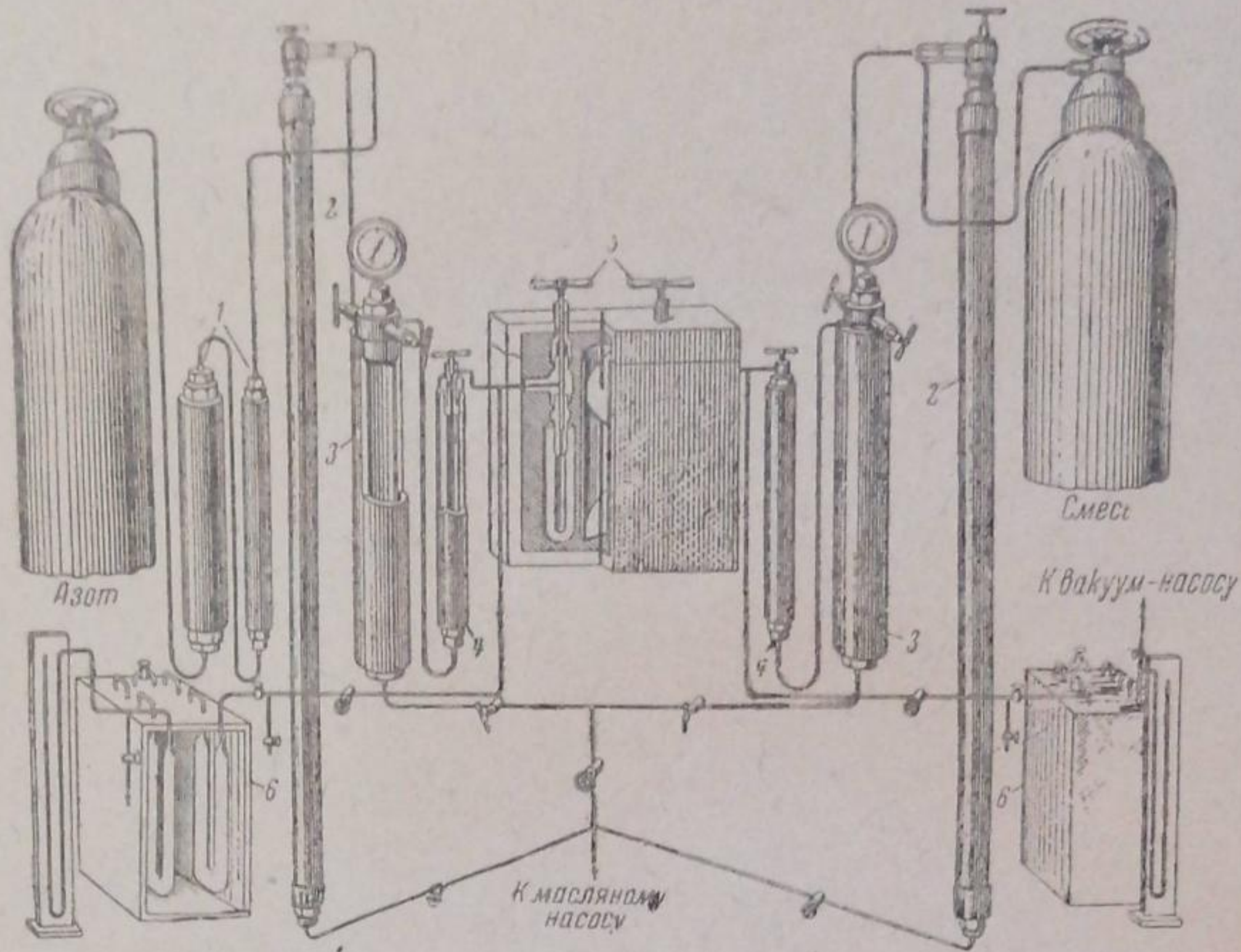


Рис. 1. Схема установки для определения сжимаемости газовых смесей

Пьезометры находились в термостате, снабженном электрическими подогревателями, термо регулятором (толуоловым при температурах до  $100^{\circ}\text{C}$  и ртутным при более высоких температурах) и пропеллерной мешалкой. Температура поддерживалась постоянной с точностью до  $\pm 0,05^{\circ}$  при температурах до  $100^{\circ}\text{C}$  и  $\pm 0,1^{\circ}$  при  $150-200^{\circ}\text{C}$ .

Газовая смесь и азот находились в пьезометрах 5 (при открытых вентилях) в течение 15 мин. для принятия температуры термостата.

Количество газа в пьезометре определялось выпуском из него газа в стеклянные эвакуированные трубки 6, с известным объемом, находящиеся в водяном термостате. Количество газа, находившегося в пьезометре, определялось по изменению давления в этих трубках.

Выпуск газа из пьезометров складывался из ряда последовательных операций. Закрывались вентили на пьезометрах 5 и фильтрах 4. Затем в линии, соединяющей пьезометр с измерительными трубками, создавалось атмосферное давление. Потом открывались вентили на пьезометре и выпускной линии и начинался постепенный выпуск газа из пьезометра в измерительные трубки с таким расчетом, чтобы после выпуска газа выпускной линии было бы вновь атмосферное давление. Для определения давления к выпускной линии был присоединен ртутный манометр (он не показан на рис. 1). После выпуска газа из обоих пьезометров вентили на выпускных линиях закрывались и открывались вентили на фильтрах 4. Происходило новое заполнение пьезометров, и начинался новый опыт, но уже при несколько меньшем давлении.

Когда давление газов в установке падало до  $\sim 50$  атм, обе части установки отъединялись одна от другой, из них выпускались масло и оставшийся газ, и операция заполнения начиналась вновь. Каждая изотерма снималась 2—3 раза.

### Экспериментальные данные

Объемы пьезометров были нами точно измерены по ртути, что позволяло вычислить плотности в моль/см<sup>3</sup> газовой смеси и азота при одном и том же давлении. Эти значения плотностей для всей серии опытов наносились друг против друга на график и через экспериментальные точки проводилась плавная кривая. Сжимаемость азота измерена очень точно [1] и не представляло труда определить по кривой объем газовой смеси, соответствующий данному давлению.

Нами были определены данные  $P-V-T$  для восьми различных смесей: для смеси водорода и азота одного состава, для смеси водорода

и углекислого газа двух составов, для смеси азота и углекислого газа двух составов и для тройной смеси водорода, азота и углекислого газа трех составов. Каждая смесь изучалась в интервале давлений от 50 до 500 атм и при температурах 0, 50, 100, 150 и 200° С.

Смеси, содержавшие около 50%  $\text{CO}_2$ , не исследовались при 0° С, в виду возможной конденсации углекислого газа при этой температуре.

Интерполированные данные  $P-V-T$  для всех смесей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Интерполированные данные  $P-V-T$  для двойных и тройных смесей водорода, азота и углекислого газа.

Объем в  $\text{см}^3/\text{моль}$

$t$ °С $P$ атм	0	50	100	150	200	$t$ °С $P$ атм	0	50	100	150	200
49,5% $\text{H}_2$ — 50,5% $\text{N}_2$						75,8% $\text{N}_2$ — 24,2% $\text{CO}_2$					
50	458,7	546,5	619,2	694,4	787,4	50	387,6	502,5	588,2	634,9	763,4
100	231,7	276,2	319,5	355,9	401,6	100	192,1	248,4	299,4	347,2	386,1
200	123,4	146,6	168,3	189,0	213,7	200	96,67	127,2	153,1	179,2	202,6
300	88,42	105,3	119,4	134,6	150,8	300	71,84	90,62	108,9	125,3	142,7
400	72,10	84,17	94,70	106,7	119,1	400	61,35	74,39	87,60	100,0	113,5
500	61,10	71,38	80,06	89,85	99,9	500	55,07	65,15	75,13	85,25	95,83
47,3% $\text{H}_2$ — 52,7% $\text{CO}_2$						31,5% $\text{H}_2$ — 35,2% $\text{N}_2$ — 33,3% $\text{CO}_2$					
50	—	484,3	588,2	687,1	757,6	50	401,6	500,0	591,7	680,3	757,6
100	—	241,0	293,7	341,6	374,5	100	195,3	250,6	297,6	346,0	382,4
200	—	117,9	146,2	171,2	196,9	200	99,80	127,8	154,1	177,3	200,0
300	—	82,47	101,5	118,1	136,1	300	71,17	90,25	107,5	124,0	140,4
400	—	66,18	79,43	92,76	107,0	400	59,12	72,91	85,14	97,47	110,9
500	—	56,92	66,89	78,06	89,85	500	52,27	62,89	72,46	82,03	92,42
73,6% $\text{H}_2$ — 26,4% $\text{CO}_2$						54,4% $\text{H}_2$ — 23,5% $\text{N}_2$ — 22,1% $\text{CO}_2$					
50	438,8	523,6	613,5	699,3	769,2	50	429,2	518,1	598,8	689,7	781,2
100	218,3	266,0	309,6	354,6	392,2	100	214,8	263,5	304,9	349,0	398,4
200	113,3	137,7	160,4	183,5	204,7	200	112,2	137,2	158,7	181,5	204,7
300	80,06	95,53	112,2	127,8	142,0	300	79,68	96,43	111,8	127,1	143,5
400	64,12	76,80	88,42	98,81	110,9	400	64,14	77,19	88,57	100,3	113,1
500	54,88	64,52	74,13	83,61	92,34	500	55,37	65,23	74,91	84,28	93,98
52,7% $\text{N}_2$ — 47,3% $\text{CO}_2$						27,1% $\text{H}_2$ — 54,7% $\text{N}_2$ — 18,1% $\text{CO}_2$					
50	—	465,1	555,6	657,9	746,3	50	426,4	519,5	509,8	689,7	781,3
100	—	222,2	277,8	333,3	378,8	100	210,5	264,4	306,7	348,4	396,8
200	—	111,1	138,3	168,9	194,9	200	108,6	134,6	158,0	181,2	205,3
300	—	79,94	97,70	116,4	135,9	300	77,94	95,92	111,7	127,7	143,7
400	—	66,71	79,62	93,02	108,1	400	64,35	77,10	89,45	101,5	113,9
500	—	59,14	69,16	79,55	92,00	500	56,55	66,36	76,10	85,84	95,60

Составы смесей выражены в объемных процентах.

Анализ возможных ошибок показал, что ошибка при определении сжимаемости может быть порядка 0,5%. Эта оценка ошибки подтверждается также сравнением полученных нами результатов для азото-

водородной смеси с недавно опубликованными данными Вибе и Гедди [2]. Средний процент отклонения наших данных от данных американских исследователей равен 0,65%.

Москва  
Институт азота

Поступило в редакцию  
28 сентября 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michels, H. Wouters a. J. de Boer, *Physica*, **1**, 587, 1934; A. Michels, H. Wouters a. J. de Boer, *Physica*, **3**, 585, 1936; E. P. Bartlett, H. L. Cupples a. T. H. Tremearne, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1275, 1928.
2. R. Wiebe a. V. L. Gaddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2300, 1938.

## ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА НАД БЕНЗОЛЬНЫМ РАСТВОРОМ И ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЕ

А. Ф. Капустинский и В. А. Мальцев

В свете теории растворимости Гильдебранда изучение растворов неэлектролитов делается весьма существенным. Оно позволяет в ряде случаев путем косвенных расчетов оценить порядок растворимости.

Увеличение фактического материала в этой области позволяет вместе с тем установить и некоторые термохимические константы, как например теплоты растворения газов. Все это побудило ряд исследователей предпринять работы в указанном направлении. Если до недавнего времени внимание химиков было сосредоточено, преимущественно на растворах неполярных веществ в неполярных же растворителях, то за последние годы стал привлекать к себе внимание вопрос о растворимости полярных газов в неполярных растворителях.

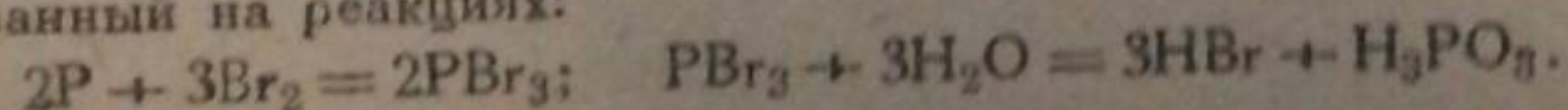
Найт и Гиншельвуд [1], изучая коэффициент распределения хлористого водорода между водой и бензолом, пришли к выводу, что данная система не подчиняется закону Генри. В 1930 г. Винн-Джонс [2] изучил растворимость хлористого водорода в бензоле и опроверг выводы Найта и Гиншельвуда, показав действительность закона Генри для системы  $\text{HCl} - \text{C}_6\text{H}_6$ . Наконец, в 1937 г. Сейлор [3] поставил тщательные измерения парциального давления хлористого водорода над сухим бензолом и окончательно доказал, что в данном случае отсутствуют какие-либо аномалии.

Нам казалось желательным изучить аналогичную систему, имеющую состав: бромистый водород — бензол. Здесь растворенное вещество, а именно бромистый водород, обладает дипольным моментом ( $0,78 \cdot 10^{-18}$ ) меньшим, чем таковой у хлористого водорода ( $1,03 \cdot 10^{-18}$ ), а потому, в данном случае можно ожидать более близкого соответствия поведения раствора законам регулярных растворов, чем это имело место в предшествующих исследованиях. В отличие от последних, мы предприняли определение при двух температурах, и это позволило нам, помимо разрешения вопроса о подчинении уравнениям Генри и Гильдебранда, вычислить также и теплоты растворения бромистого водорода в бензоле.

### Экспериментальная часть

Для определения растворимости нами был построен прибор Долецалека [4] в той его усовершенствованной форме, в какой он был недавно описан Сейлором [3].

Суть метода заключалась в выдерживании в термостате при температуре  $30 \pm 0,01^\circ \text{C}$ , а также  $50 \pm 0,05^\circ \text{C}$  смеси сухих бромистого водорода и бензола до установления равновесного состояния (для чего требовалось не менее 5 суток на каждое измерение) и в последующем анализе как жидкой, так и газовой фаз на содержание бромистого водорода. Для приготовления чистого бромистого водорода применялся способ Филети и Кроза [5], основанный на реакциях:





Очистка бензола от тиофена и других сернистых соединений достигалась обработкой серной кислотой. После промывки водой и сушки над натрием, бензол перегонялся, отобралась фракция, кипящая в пределах 80,1—80,3° С, которая вновь подвергалась той же очистке и, наконец, перегонялась с помощью четырехшарикового дефлегматора. Фракция с указанными выше точками кипения, была взята для производства опыта.

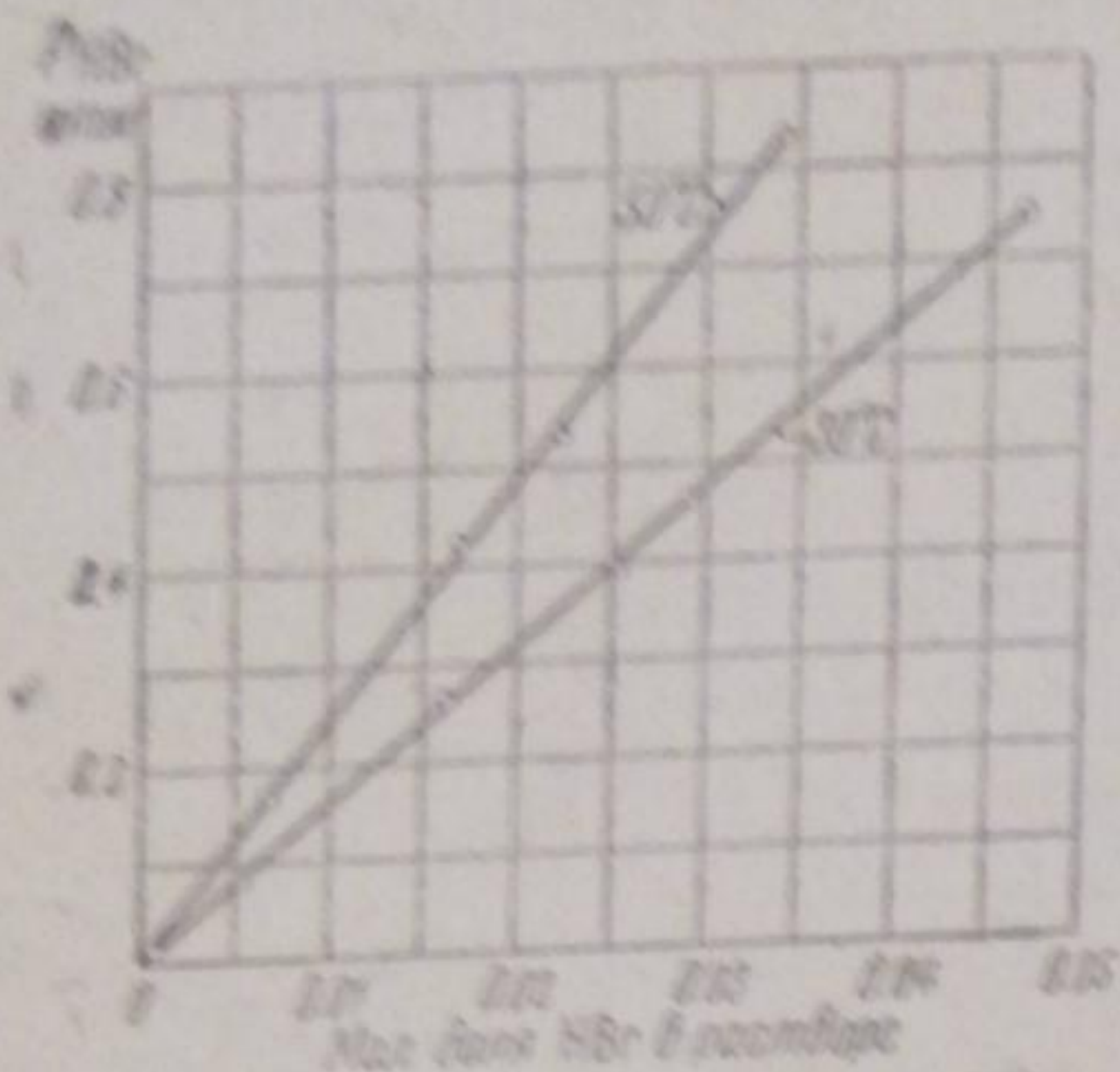


Рис. 1

Аналитическое определение бромистого водорода производилось методом титрования азотнокислым серебром с индикатором виннокаштановым натром в присутствии ледяной уксусной кислоты. Вся посуда, необходимая для титрования, калибровалась путем взвешивания соответствующих объемов воды. Таким же образом определялись объемы отдельных частей прибора Дюроуэма — Сейлора, с которым мы работали. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Из последней графы табл. 1, представляющей собою отношение цифр графы 2-й к цифрам графы 1-й, а также из рассмотрения рис. 1, на котором все точки каждой из изотерм

удовлетворительно ложатся на прямую линию, видно, что описываемая нами система точно подчиняется закону Генри и не обнаруживает никаких аномалий.

Таблица 1  
Растворимость бромистого водорода в бензоле

Концентрация в бензоле, молярн. доли	Упругость паров в атм	Коэффициент Генри K
Температура 30° С		
0,000612	0,01033	16,3
0,005459	0,0835	15,3
0,01649	0,234	16,0
0,02535	0,3953	15,6
0,02913	0,4621	15,9
0,04713	0,7455	15,8
Среднее значение K		15,8
Температура 50° С		
0,00686	0,1667	24,3
0,01697	0,4243	25,0
0,02226	0,5339	24,0
0,03413	0,8325	24,4
Среднее значение K		24,4

Можно предполагать, что указанная система удовлетворительно подчиняется и закону Рауля, позволяющему, в свете теории Гильдебранда [6], в грубом приближении предвычислять растворимость с помощью уравнения:

$$\frac{f}{f_0} = N, \tag{1}$$

где  $f$  — летучесть бромистого водорода из бензола;  $f_0$  — летучесть бромистого водорода из жидкого бромистого водорода;  $N$  — молярная доля бромистого водорода в бензоле.

В наших опытах были определены молярные доли и парциальные упругости паров HBr (табл. 1, графы 1 и 2). Величину  $P$  — мы принимаем равной  $f$ , так как при таких малых упругостях (0,84 атм) величины их практически совпадают. Определение величины  $f_0$  производилось нами с помощью уравнения ван-дер-Ваальса. Критические температура и давление бромистого водорода даны в таблицах Ландольта-Бериштейна (Landolt-Börnstein, Physik. Chem. Tabellen, 1927—1935) и равны соответственно, 362,8° К и 84 атм. После подстановки находим:

$$a = \frac{27R^2 T_{кр}^2}{64P_{кр}} = 4,45 \cdot 10^6; \quad b = \frac{RT_{кр}}{8P_{кр}} = 44,3.$$

Решая уравнение ван-дер-Ваальса, определяем значения  $v$  и  $v - b$ . Для 30° С они равны, соответственно, 775,6 и 731,3 см<sup>3</sup>/моль; для 50° С — 501,3 и 457,0 см<sup>3</sup>/моль.

Для расчета  $f_0$  для бромистого водорода пользуемся формулой [7]:

$$\lg f_0 = \lg \frac{RT}{v - b} + \frac{b}{2,3(v - b)} - \frac{2a}{2,3 \cdot RTv}.$$

Полученные значения  $f_0$  для 30 и 50° С соответственно равны:

$$f_0 = 22,7 \text{ атм и } f_0 = 32,66 \text{ атм.}$$

Подставляя их в уравнение (1), находим: для 30°

$$N_1 = \frac{0,7455}{22,7} = 0,0328; \text{ опыт дает } 0,0471;$$

для 50°

$$N_1 = \frac{0,8325}{32,66} = 0,0255; \text{ опыт дает } 0,0342.$$

Разница между величинами  $N_1$ , вычисленной и найденной экспериментально, достигает в нашем случае 30%.

Некоторый интерес представляет сравнение установленных нами отклонений от закона Рауля с таковыми же в случае растворения HCl в бензоле, изученном Сейлором.

Рассчитав летучесть пара HCl для 30° С из критических данных (аналогично тому, как это сделано выше для HBr), мы находим молярную долю:

$$N_1 = \frac{f}{f_0} = \frac{0,75}{41,0} = 0,0183,$$

в то время как опыты Сейлора дают 0,0236. Здесь, разница вычисленной и экспериментально найденной величин достигает 23%. Как в случае хлористого, так и в случае бромистого водорода отклонения от закона Рауля отрицательные.

Обратимся к вычислениям растворимости в бензоле хлористого и бромистого водорода по уравнению Гильдебранда [6], учитывающему внутренние давления компонентов смеси:

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \left( \frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2 \cdot \left[ \left( \frac{\Delta E_1}{v_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{\Delta E_2}{v_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2, \quad (2)$$

где  $\gamma_1$  — коэффициент активности;  $v_1$  и  $v_2$  — молярные объемы компонентов при температуре  $T$ ;  $N_1$  и  $N_2$  — молярные доли компонентов;  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  — молярные энергии испарения жидкостей в вакуум.

В нашем случае, когда один компонент пар, а другой жидкость,  $N_2 \gg N_1$  и, следовательно,

$$\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \cong 1,$$

а значит

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \left[ \left( \frac{\Delta E_1}{v_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{\Delta E_2}{v_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (3)$$

В таблицах Ландольта-Бернштейна находим данные, необходимые для вычислений.

Для бензола при  $30^\circ \text{C}$   $\Delta E_2 = \Delta H_2 - RT = 7985 - 604 = 7381$  кал/моль;  $v_2 = 89,88$  см<sup>3</sup>/моль; при  $50^\circ \text{C}$   $\Delta E_2 = \Delta H_2 - RT = 7738 - 645 = 7093$  кал/моль;  $v_2 = 92,19$  см<sup>3</sup>/моль.

Для бромистого водорода: при  $30^\circ \text{C}$   $\Delta E_1 = \Delta H_1 - RT = 1470 - 604 = 866$  кал/моль;  $v_1 = 63,02$  см<sup>3</sup>/моль; при  $50^\circ \text{C}$   $\Delta E_1 = \Delta H_1 - RT = 975 - 645 = 330$  кал/моль;  $v_1 = 73,10$  см<sup>3</sup>/моль.

Для хлористого водорода при  $30^\circ \text{C}$   $\Delta E_1 \cong 100$  кал/моль;  $v_1 = 43,5$  см<sup>3</sup>/моль.

Заметим, что значения  $\Delta H_1$  и  $v_1$  для бромистого и хлористого водородов получены нами экстраполяцией табличных данных до температур опытов.

Подставляя эти величины в формулу (3), находим, что для системы бензол — бромистый водород, при  $30^\circ \text{C}$   $\gamma_1 = 20,2$ , а при  $50^\circ \text{C}$   $\gamma_1 = 153,8$ , а для системы бензол — хлористый водород, при  $30^\circ \text{C}$   $\gamma_1 = 61,5$ .

Несоответствие результатов расчета по формуле (3) с опытом объясняется, с одной стороны, большой разностью внутренних давлений компонентов рассматриваемых систем, а с другой стороны тем, что уравнение Гильдебранда недостаточно учитывает суммарное взаимодействие в системах с полярными компонентами. Коэффициенты активности, вычисляемые по этому уравнению, не могут иметь значений, меньших единицы; следовательно, это уравнение не применимо для расчета систем с отрицательными отклонениями от закона Рауля, что имеет место и в рассмотренных нами системах.

Обратимся к термохимическому анализу нашего опытного материала. Зная коэффициент распределения бромистого водорода между газовой и жидкой фазами, не трудно подсчитать теплоту растворения:

$$\Delta H = 4,571 \lg \frac{K_1}{K_2} \left( \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) = 4197 \text{ кал/моль,}$$

где  $\Delta H$  — дифференциальная теплота растворения;  $K_1$  и  $K_2$  — коэффициенты Генри при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Теплоту растворения в случае подобных систем можно рассматривать как сумму теплоты конденсации газообразного бромистого водорода в жидкость ( $q_1$ ) и теплоты смешения ( $q_2$ ) жидких бромистого водорода и бензола. Пользуясь кривой упругости пара жидкого бромистого водорода при температурах 30 и  $50^\circ \text{C}$ , заимствованной у Ландольта-Бернштейна, вычисляем  $q_1$ :

$$q_1 = 4,571 \lg \frac{26,7}{40,4} \left( \frac{323 \cdot 303}{20} \right) = 4024 \text{ кал/моль.}$$

Разница, а именно:

$$q_2 = \Delta H - q_1 = 4197 - 4024 = 175 \text{ кал,}$$

отвечает теплоте смешения жидкого бромистого водорода и бензола и представляет собою величину, составляющую лишь 4,1% от теплоты растворения.

Полученные нами опытные данные, к сожалению, не позволяют вычислить теплоту растворения для различных концентраций и потому не могут служить для термохимического контроля выводов из теории Гильдебранда, как это было сделано, например, Волдом [8].

Отклонение экспериментально найденной от рассчитанной теоретически растворимости этана в *n*-гексане при 25° С составляет [9] 40%. Этан и *n*-гексан представляют собой вещества без дипольного момента. Изученная нами система включает в себя полярный бромистый водород. Очевидно, отклонение растворимости, найденной путем опыта, от рассчитанной теоретически должно быть в данном случае гораздо более значительным; такой раствор по своим свойствам будет еще более далек от регулярного раствора, чем раствор этана в нормальном гексане, избранный нами для сравнения эффекта полярности молекул и соответствия их поведения законам регулярных растворов.

### Выводы

1. В настоящей работе изучена растворимость бромистого водорода в бензоле при 30 и 50° С в интервале давления от 0,01 до 0,83 атм.
2. Из полученных данных вычислена теплота растворения.
3. Показано, что изученный нами раствор подчиняется закону Генри, но обнаруживает значительные отклонения от законов регулярных растворов.

Горьковский  
государственный университет и  
Московский институт стали

Поступило в редакцию  
8 июля 1938 г.

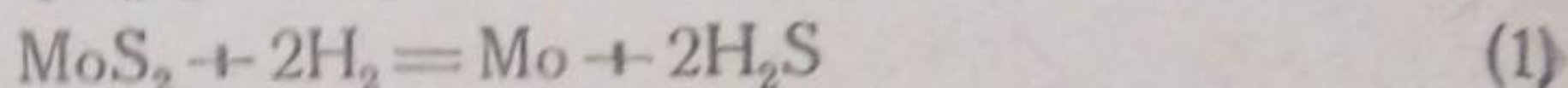
### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Knight, Hinshelwood, J. Chem. Soc., 466, 1927.
2. Wynne-Jones, J. Chem. Soc., 1064, 1930.
3. Saylor, J. Am. Chem. Soc., 59, 1712, 1937.
4. Dolezalek, Z. physik. Chem., 26, 321, 1898.
5. Борнеман, Неорганические препараты, Ленинград, 1933.
6. Hildebrand, Solubility of non-electrolytes, New-York, 1936; Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, М., 1938.
7. Льюис и Рендал, Химическая термодинамика, Л., 1936.
8. Vold, J. Am. Chem. Soc., 59, 1515, 1937.
9. Глестон, Успехи физич. химии, М.—Л., 1934.

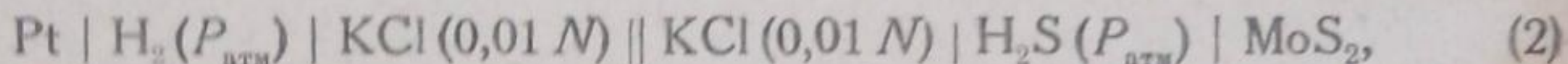
## СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ДВУСЕРНИСТОГО МОЛИБДЕНА ИЗ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

И. А. Маколкин

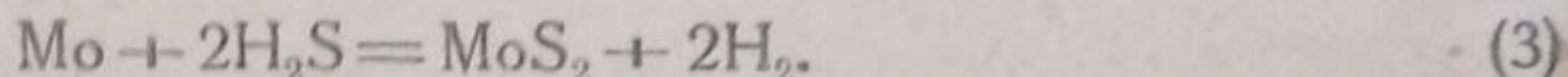
Парравано и Малькуори [1] измерили равновесие реакции:



при высоких температурах в интервале от 1078 до 1373° К. Данные этого исследования позволили Келли [2] вычислить свободную энергию и теплоту образования двусернистого молибдена. Однако непосредственных определений свободной энергии и теплоты образования в стандартных условиях, произведенных методом измерения э. д. с. соответствующих элементов, в литературе не имеется. Это обстоятельство и побудило нас предпринять изучение гальванической цепи:



в которой протекает реакция:



Опыты по измерению э. д. с. данного элемента проводились тем же способом, который описан А. Капустинским и И. Маколкиным в работе, посвященной измерению цепи водород — полусернистая медь [3].

Употреблявшийся при измерениях цепи (2) электрод был приготовлен путем электролитического анодного осаждения серы [4] на молибденовую пластинку из 2 N раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  (Кальбаум) при силе тока 0,25 А в течение 2 час., причем в качестве катода употреблялась платиновая проволока. Приготовленный таким образом электрод, как будет показано ниже, давал вполне постоянные и воспроизводимые значения э. д. с.

### Результаты опытов

Измерения цепи (2) производились при температурах 15,25 и 35° С. В виду того, что двусернистый молибден растворим в соляной кислоте, в качестве электролита нами употреблялся 0,01 N раствор хлористого калия. Результаты опытов по измерению э. д. с. цепи (2) приведены в табл. 1.

Потенциал сульфидного электрода достигал постоянного значения только после 6,5-часового насыщения раствора хлористого калия сероводородом. Колебания электродвижущей силы находились в пределах 0,0001—0,00054 V, что в переводе на свободную энергию составляет не более 50 кал; этой величиной можно пренебречь.

Приведенные в табл. 1 величины э. д. с. являются средними от двух измерений. Эти величины применялись нами в расчетах свободной энергии и теплоты образования двусернистого молибдена.

Пользуясь приведенными в табл. 1 величинами э. д. с., мы составили уравнение зависимости электродвижущей силы от температуры:

$$E_t = E_{25} - 0,0003045 (t - 25) - 0,00000085 (t - 25)^2.$$

В гальванической цепи (2) протекает реакция (3). Так как в измеряемой цепи э. д. с. не зависит ни от концентрации электролита, ни от его природы (хлористый калий не входит в уравнение реакции), то  $E = E_0$ , т. е. измеренная нами электродвижущая сила равна э. д. с. гальванического элемента, работающего по реакции (3) в стандартных условиях.

Если мы перечислим приведенные в табл. 1 значения электродвижущей силы в свободную энергию, то получим:

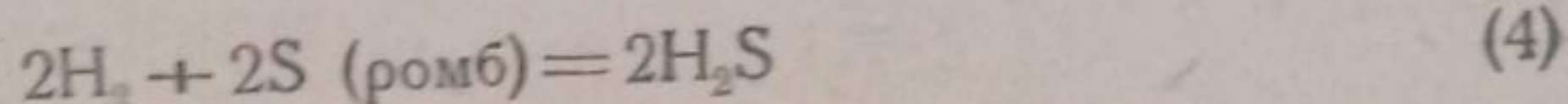
Таблица 1

Температура в °С	Среднее значение э. д. с. в V
15	0,41483
25	0,41187
35	0,40874

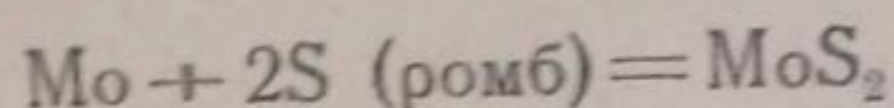
$$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -38\,029 \text{ кал}; \Delta F_{298,1} = -38\,016 \text{ кал} \text{ и } \Delta F_{298,1} = -37\,727 \text{ кал.}$$

Из трех значений э. д. с. для температур 15, 25 и 35° С определяем температурный коэффициент электродвижущей силы:  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -0,0003045 \frac{\text{вольт}}{\text{град.}}$ , откуда:  $\Delta H_{298,1}^{\circ} = -46\,390 \text{ кал.}$

Учитывая по Льюису и Рендаллу [5] термодинамические величины для реакции:



$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -15\,680 \text{ кал}$  и  $\Delta H_{298,1}^{\circ} = -9520 \text{ кал}$  и складывая уравнения реакций (3) и (4), получим для реакции:



$$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -53\,700 \text{ кал} \text{ и } \Delta H_{298,1}^{\circ} = -55\,910 \text{ кал.} \quad (5)$$

Пользуясь данными Парравано и Малькуори [1] по измерению равновесия восстановления двусернистого молибдена водородом, а также теплоемкостями и энтропиями молибдена, двусернистого молибдена, водорода и сероводорода, Келли [2] нашел для реакции (5):

$$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -54\,190 \text{ кал} \text{ и } \Delta H_{298,1}^{\circ} = -56\,270 \text{ кал.}$$

Знание теплоемкостей реагентов и константы равновесия восстановления  $\text{MoS}_2$  водородом при высоких температурах позволяет нам, не прибегая к оценкам абсолютных энтропий, вычислить стандартную свободную энергию и теплоту образования двусернистого молибдена.

Для теплоемкостей молибдена и двусернистого молибдена Келли [2] дает уравнения:

$$C_p^{\text{Mo}} = 5,69 + 1,88 \cdot 10^{-3} T - 0,503 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{MoS}_2} = 19,7 + 3,15 \cdot 10^{-3} T.$$

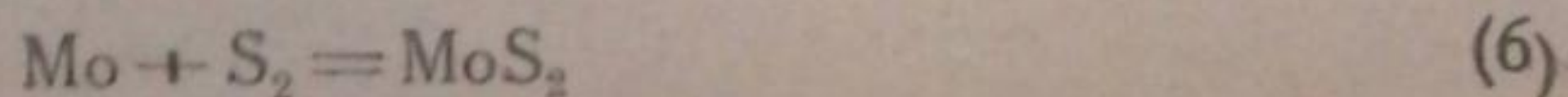
Для теплоемкости двухатомной парообразной серы воспользуемся составленным [3] уравнением:

$$C_p^{\text{S}_2} = 8,8436 + 10,56 \cdot 10^{-5} T - 130\,095 T^{-2},$$

откуда:

$$\Delta C_p = -C_p^{\text{Mo}} - C_p^{\text{S}_2} + C_p^{\text{MoS}_2} = 5,1664 + 11,644 \cdot 10^{-4} T + 79,795 \cdot 10^3 T^{-2}.$$

Пользуясь данными Парравано и Малькуори [1] по измерению равновесия (1), определяем средние значения  $\Delta H_0^{\circ} = -86\,700 \text{ кал}$  и константу интегрирования уравнения свободной энергии  $I = 78,998$ , откуда для реакции (6):



получаем уравнения:

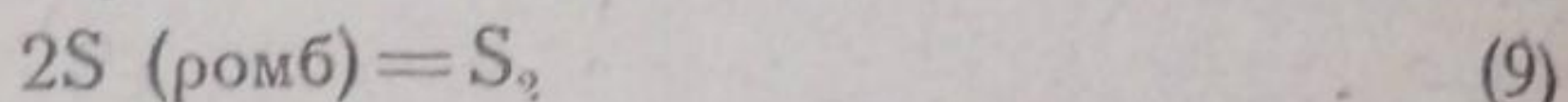
$$\Delta H_T = -86700 - 5,1664 T + 5,822 \cdot 10^{-4} T^2 - 79,795 \cdot 10^3 T^{-1}, \quad (7)$$

$$\Delta F_T = -86700 + 5,1664 T \ln T - 5,822 \cdot 10^{-4} T^2 + 39,897 \cdot 10^3 T^{-1} + 78,998 T. \quad (8)$$

Последние выражения позволяют дать оценку стандартных значений свободной энергии и теплоты образования для реакции (6):

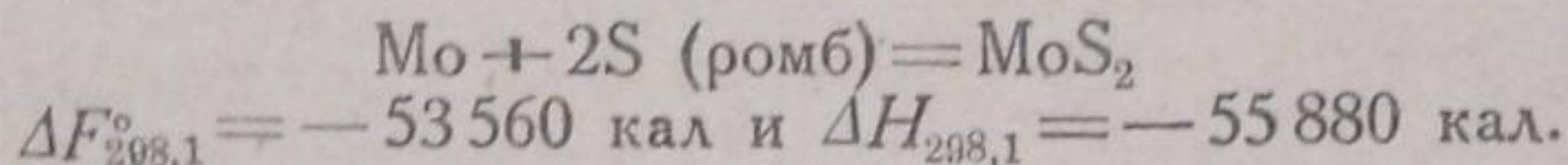
$$\Delta F_{298,1}^\circ = -71840 \text{ кал и } \Delta H_{298,1} = -85380 \text{ кал.}$$

Согласно Льюису и Рендаллу [5] для процесса перехода двух грамм: атомов ромбической серы в двухатомное парообразное состояние имеем



$$\Delta F_{298,1}^\circ = 18280 \text{ кал и } \Delta H_{298,1} = 29500 \text{ кал.}$$

Суммируя реакции (6) и (9), а также относящиеся к ним величины  $\Delta F$  и  $\Delta H$ , мы получаем для процесса:



Найденные различными методами свободные энергии и теплоты образования мало отличаются друг от друга. Полученные нами величины из измерений э. д. с. лежат между крайними значениями вычисленных нами из измерений равновесия:  $\Delta F_{298,1}^\circ = -53560$  кал и  $\Delta H_{298,1} = -55880$  кал и Келли:  $\Delta F_{298,1}^\circ = -54190$  кал и  $\Delta H_{298,1} = -56270$  кал. Исходя из того, что электрохимическое определение свободной энергии и теплоты образования является наиболее точным методом, мы считаем возможным избрать в качестве стандартных значений  $\Delta F$  и  $\Delta H$  полученные нами величины, а именно:

$$\Delta F_{298,1}^\circ = -53700 \text{ кал и } \Delta H_{298,1} = -55910 \text{ кал.}$$

### Выводы

1. Измерена электродвижущая сила гальванического элемента  $\text{Pt} | \text{H}_2 (P_{\text{атм}}) | \text{KCl} (0,01 N) || \text{KCl} (0,01 N) | \text{H}_2\text{S} (P_{\text{атм}}) | \text{MoS}_2$  в интервале температур от 15 до 35° С. Вычислена свободная энергия и теплота образования двусернистого молибдена по реакции:  $\text{Mo} + 2S (\text{ромб}) = \text{MoS}_2$ .

Найдены величины:  $\Delta F_{298,1}^\circ = -53700$  кал и  $\Delta H_{298,1} = -55910$  кал.

2. Полученные данные сравнены с значениями  $\Delta F$  и  $\Delta H$ , вычисленными Келли и нами из данных Парравано и Малькуори по измерению равновесия.

В заключение считаю приятным долгом выразить благодарность А. Ф. Капустинскому за советы и указания, которые он давал мне при выполнении настоящей работы.

Горький  
Государственный университет  
Лаборатория физической химии

Поступило в редакцию  
14 августа 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Parravano a. Malquori, Atti accad. Lincei, ser. 6, 7, 19, 109, 1928.
2. Kelley, U. S. Depart. Inter. Bur. Mines, Bull. 406, 53, 1937.
3. Капустинский и Маколкин, Журнал физич. химии, 12, 351, 1938.
4. Капустинский и Маколкин, там же, 371.
5. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, 328, 1936.