

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРИЕНТАЦИИ ИСКУССТВЕННОГО ВОЛОКНА. I

В. А. Каргин и Н. В. Михайлов

Большинство опубликованных рентгенографических исследований целлюлозы и ее производных были посвящены главным образом проблеме кристаллического строения этих высокомолекулярных соединений и нахождению пространственной модели, удовлетворительно объясняющей наблюдаемые физико-механические свойства этих веществ. Такие модели целлюлозы, как известно, были впервые даны Спонслером и Доре, Марком и Мейером на основе рентгенографических расчетов Поляни и Вайсенберга. Построение этой модели основывается на существовании нитевидных цепей главных валентностей, состоящих из глюкозных остатков $C_6H_{10}O_5$. По прежним представлениям Марка-Мейера эти цепи связаны друг с другом силами дополнительной валентности в поверхностно-ограниченные частицы-мицеллы. Однако никем не было доказано наличие такого рода мицелл не только в растворах, но и в твердых целлюлозных гелях.

Напротив, в многочисленных исследованиях Фрей-Вислинга [1], Заутера [2], Роговина и Гута [3], Германса [4], Краткого [5], Катца [6] и других более или менее ясно высказывались предположения, что целлюлоза не представляет собой истинно-кристаллического вещества; это, в частности, связано с непостоянством параметров ее кристаллографической решетки. Так например, несоблюдение параметров решетки было показано в работе Каргина, Пинскера и Карпова [7], исследовавших тринитроцеллюлозу быстрыми электронами. Кроме того, оказалось, что рентгенограммы целлюлозы содержат в себе, наряду с кристаллическими интерференциями, также интерференции аморфной части [2, 6]. При этом кристаллическая часть целлюлозы представляет собой лишь местные упорядочения цепей главных валентностей относительно друг друга [1, 5]. В последнее время Каргин, Роговин и Папков [8], исследовав растворимость ацетилцеллюлозы в различных растворителях, нашли, что процессы растворения и осаждения протекают совершенно обратимо и подчиняются правилу фаз. Эти данные однозначно свидетельствуют о гомогенности растворов и об отсутствии в них каких-либо кристаллических образований. Поэтому мы также считаем, что представление о целлюлозе, как о микрокристаллическом веществе, в строгом смысле этого слова не отвечает совокупности имеющихся в настоящее время экспериментальных данных. Повидимому, целлюлозу следует рассматривать как реальную жидкость, содержащую более или менее упорядоченные участки цепей (рои), не представляющие собой правильно построенных кристалликов.

Это представление о физической структуре волокна совершенно отличается от того, что вытекало из мицеллярной теории Марк-Мейера. По Марк-Мейеру в идеальном волокне мицеллы расположены совершенно правильно и параллельно оси волокна, наподобие кирпичеобразной кладки. Такое волокно является фактически монокристаллом и, следо-

вательно, термодинамически устойчивой системой, обладающей минимумом свободной энергии. Реальные волокна отличаются от идеального лишь тем, что в них некоторая часть мицелл дезориентирована относительно оси волокна, вследствие чего в системе возникают поверхности раздела между кристалликами, свободная энергия системы возрастает и поэтому она не является равновесной. Отсюда следует, что при любом процессе, самопроизвольно протекающем в волокне, ориентация его может только повышаться. Но если целлюлозные гели рассматривать как высоко структурированные жидкости, то ориентация цепей главных валентностей не будет вести к образованию монокристалла, а лишь к изменению характера средне-статистического распределения их направлений относительно оси волокна. Таким образом новейшие представления о природе целлюлозы выдвинули вопрос об устойчивости ориентации и характере ее изменения под влиянием различных воздействий, способных вызвать нарушение структуры целлюлозы как псевдокристаллического вещества, обладающего свойствами жидкости. Необходимость постановки такого рода исследования искусственного волокна вызывается также тем, что крепость, упругие свойства, способность к набуханию, окрашиваемость и т. д. непосредственно связаны не столько со средней ориентацией, сколько именно с характером распределения цепей или их агрегатов относительно оси волокна.

Экспериментальные доказательства прямой связи ориентации частиц с механическими свойствами волокна впервые были даны Герцогом и Янке. Они нашли, что по мере вытяжки крепость набухшего волокна возрастает в 3—4 раза до 4—5 г/денье, а рентгенограмма такого волокна из типично дебаевской картины переходит к рентгенограмме высокоориентированных природных целлюлоз типа рами. Эти исследования оказали огромное влияние на промышленность искусственного волокна и вызвали многочисленные предложения прядения шелка с дополнительными вытяжками (так называемое *Streckspinnverfahren*), успешно применяемые в технологии искусственного шелка.

Однако эти работы только качественно констатировали эту связь, не касаясь природы ориентации волокна. В последнее время были опубликованы работы Го и Кубо [9], Сакурада [10], Хоземана [11] и Кубо и Конамару [12], в которых ориентация волокна рассматривается в конечном счете также с точки зрения Марка и Мейера и, естественно, не делается попытки изучения стабильности ориентации волокна.

Нам кажется, что наиболее плодотворную базу для изучения структуры искусственного волокна, обусловленной ориентацией частиц, дает не теория Марк-Мейера, а именно точка зрения, рассматривающая целлюлозу как высоко структурированную жидкость. Поэтому мы и поставили своей задачей в настоящей работе исследовать природу ориентации волокна, ее стабильность при различных воздействиях и связи ориентации с физико-механическими свойствами волокна.

Методическая часть

Основным вопросом при изучении ориентации волокна является вопрос о способе количественной характеристики ее в волокне. Известно, что рентгенографические исследования ориентации волокна основаны на методе Дебая-Шерера. Сущность метода состоит в следующем: если снимать полностью дезориентированное волокно монохроматическим рентгеновским K_{α} -излучением на плоской пленке, то на рентгенограмме будут образовываться сплошные дебаевские кольца с равномерным распределением плотности почернения по кольцу. При съемке ориентированных волокон, прежде всего, будет нарушаться равномерность интенсивности почернения дебаевских колец. Постепенно, по мере съемки все более ориентированных волокон, будут проявляться более интен-

сивные экваториальные рефлексy, а сами кольца разрываться. И наконец, в случае высокоориентированного волокна мы получим рентгенограмму, близкую к фазердиаграмме Поляни, с правильно расположенными интерференциями и слоевыми линиями. Следовательно, все реальные волокна будут давать рентгенограммы, в которых распределение интенсивности будет варьировать между этими крайними положениями. Поэтому задача количественной оценки ориентации сводится методически к измерению распределения интенсивностей почернения по кругу, как это было сделано Сиссоном и Кларком [13] на хлопке. Характеризуя ориентацию хлопкового волокна микрофотометрической кривой интенсивности почернения по кольцу, Сиссон и Кларк вместе с тем пытаются оценивать ориентацию какими-либо параметрами, характеризующими кривую фотометрирования. Однако все предлагаемые ими параметры, как то: фактор суммирования косинусов, высота модальной части кривой или медиана (срединный угол), имеют реальный смысл лишь в том случае, когда кривая распределения выражается одинаковой функцией для любого волокна. В работе Хоземана [11] сделано предположение, что кривая распределения представляет собой функцию распределения Гаусса. Однако автор не приводит никаких данных о применимости функции Гаусса к полученным им кривым фотометрирования рентгенограмм производственных образцов волокна.

В работе Го и Кубо [9] приводится предложенная ими формула расчета ориентации на основании измерения полуширот микрофотометрических кривых

$$H = \frac{90^\circ - h}{90^\circ} \cdot 100,$$

где h — угол полушироты в градусах, а H — степень ориентации волокна в процентах.

Такой способ расчета ориентации нельзя считать правильным, потому что полуширота не характеризует распределение частиц по углам, в виду сильно растянутых ветвей кривых, относящихся к углам от 0 до 45—50°. Следовательно, данная полуширота не имеет реального смысла и если характеризует более или менее правильно кривую распределения, то только в области углов, близких к оси волокна. Поэтому авторы и получали значения „степеней ориентации“ для производственных волокон порядка 80—90%. Судя по этим цифрам, это должны быть волокна, в которых цепи расположены почти параллельно оси волокна, между тем как рентгенограммы их говорят об обратном. Это означает, что в применении к оценке физической структуры волокна понятие ориентации как „степени ориентации“, выраженной в процентах (отношение ориентированной части к неориентированной), лишено смысла.

При оценке ориентации нами выбран метод количественной характеристики распределения частиц по углам, получаемого из микрофотограмм по кругу.

В отличие от Сиссона и Кларка, проводивших микрофотометрирование рентгенограмм по кругу визуальным методом с интервалами в 5—10°, мы разработали приспособление к фоторегистрирующему микрофотометру Цейса, синхронно вращающееся по мере поступательного движения оптического столика и автоматически регистрирующей кассеты. Таким путем нам удалось снимать сразу всю кривую распределения интенсивности для полукольца.

Для расчета кривых распределения частиц по углам мы определяли относительные значения плотностей собственно рентгеновского почернения по дебаевскому кольцу. С этой целью рентгенограммы, кроме кругового фотометрирования, фотометрировались на той же пластинке и при той же чувствительности электрометра, еще по радиусу этого же круга в том месте, с которого начиналось фотометрирование по кругу.

При этом на пластинку наносится еще темновая метка. Расчет микрофотограмм основан на следующем. На схематическом рис. 1 AB — темновая метка, $A'B'$ — световая метка. Предположим, что значение I_0 соответствует полной интенсивности прошедшего света, попавшего на пластинку. Точки C и D соответствуют значениям плотностей E_1 и E_2 , обусловленным прошедшим светом интенсивности I_1 и I_2 . Примем, что значение E_1 в точке D отвечает фону плюс собственная плотность рентгеновских интерференций от плоскостей кристалла, соответствующая интенсивности I_1 . Известно, что плотность почернения в любой точке

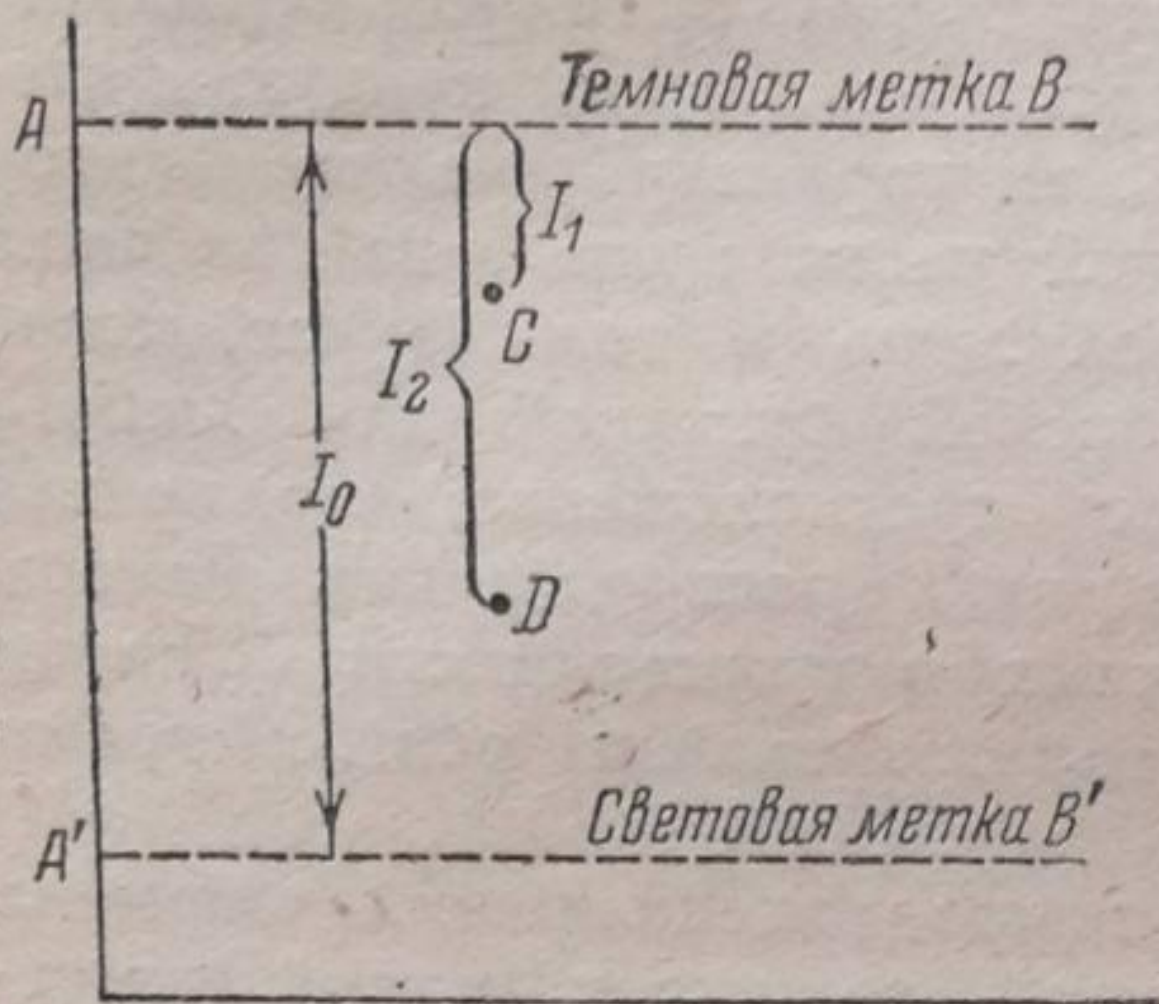


Рис. 1

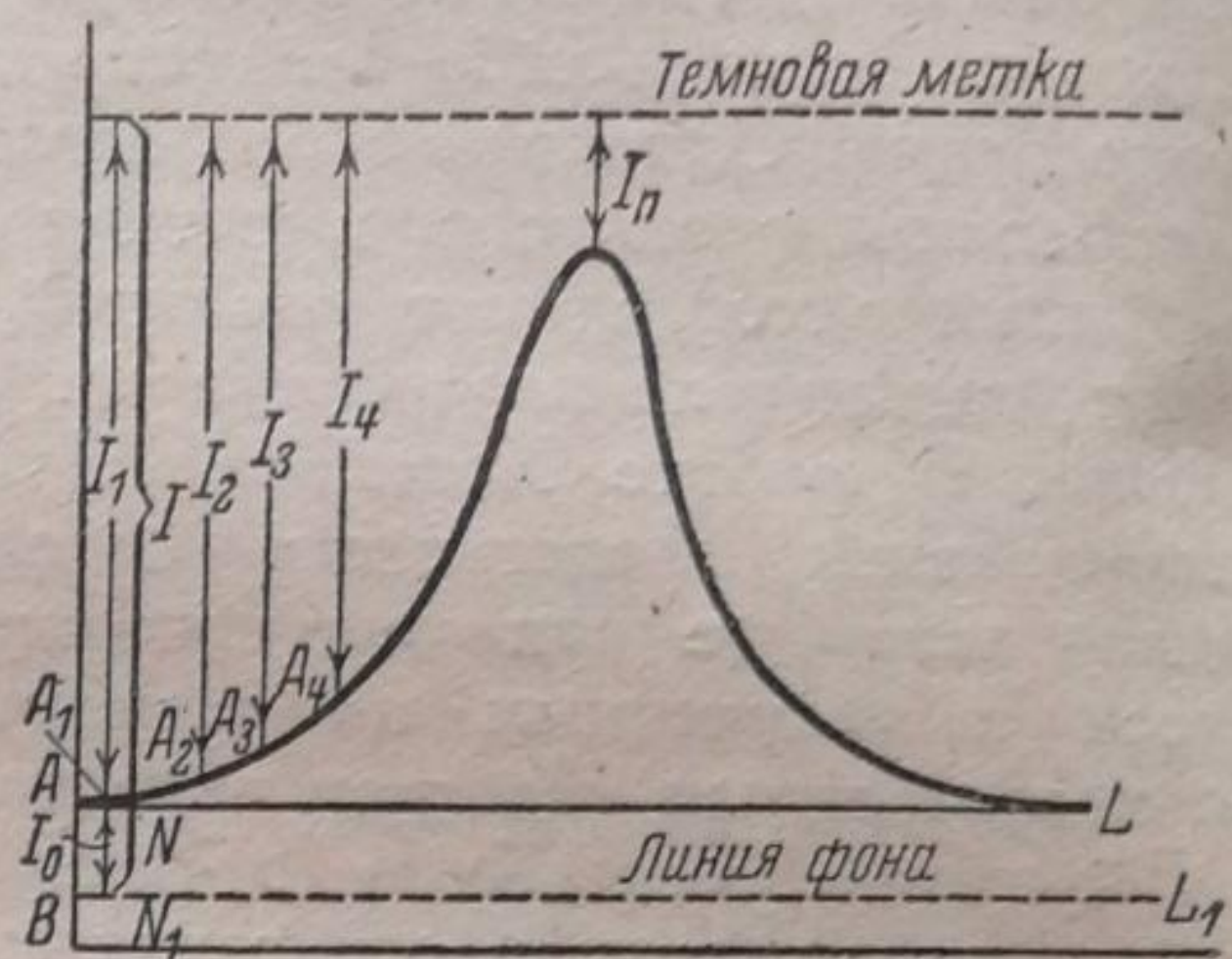


Рис. 2

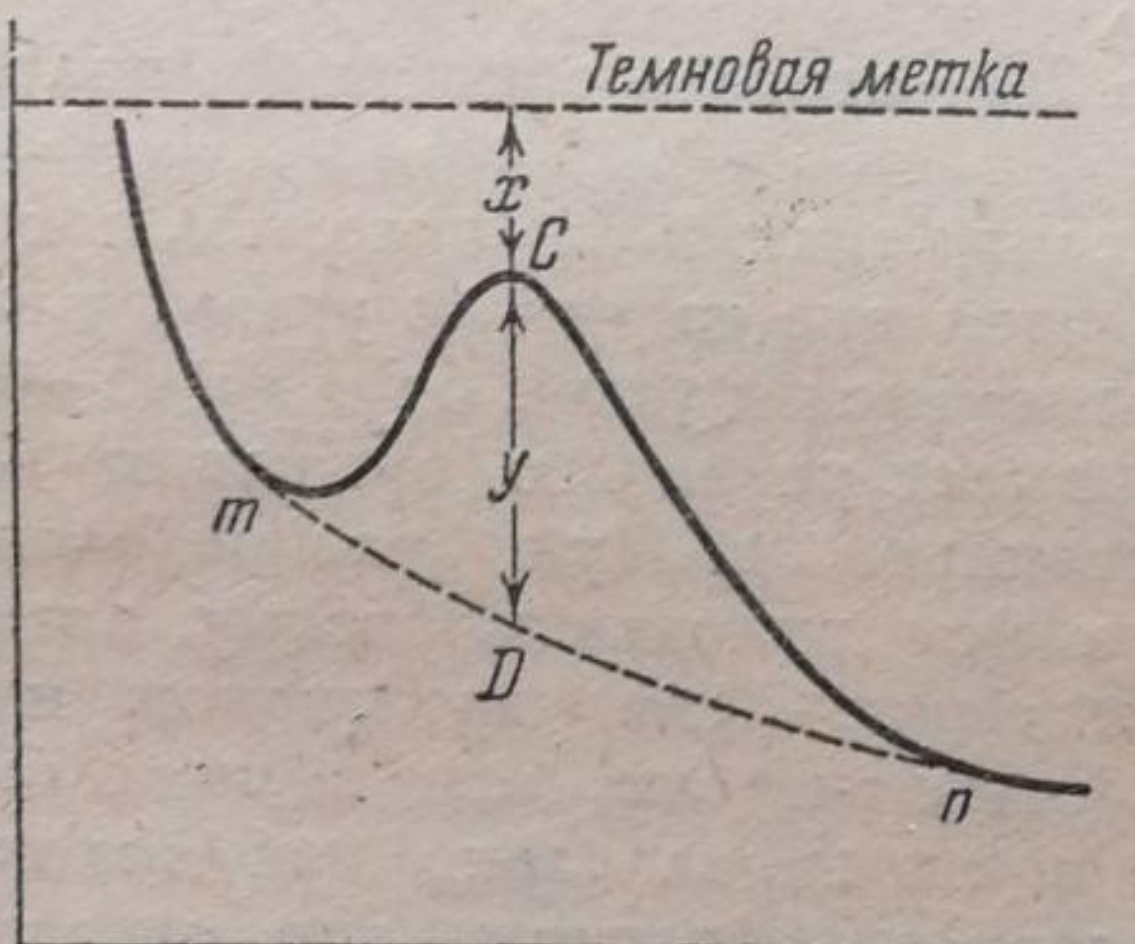


Рис. 3

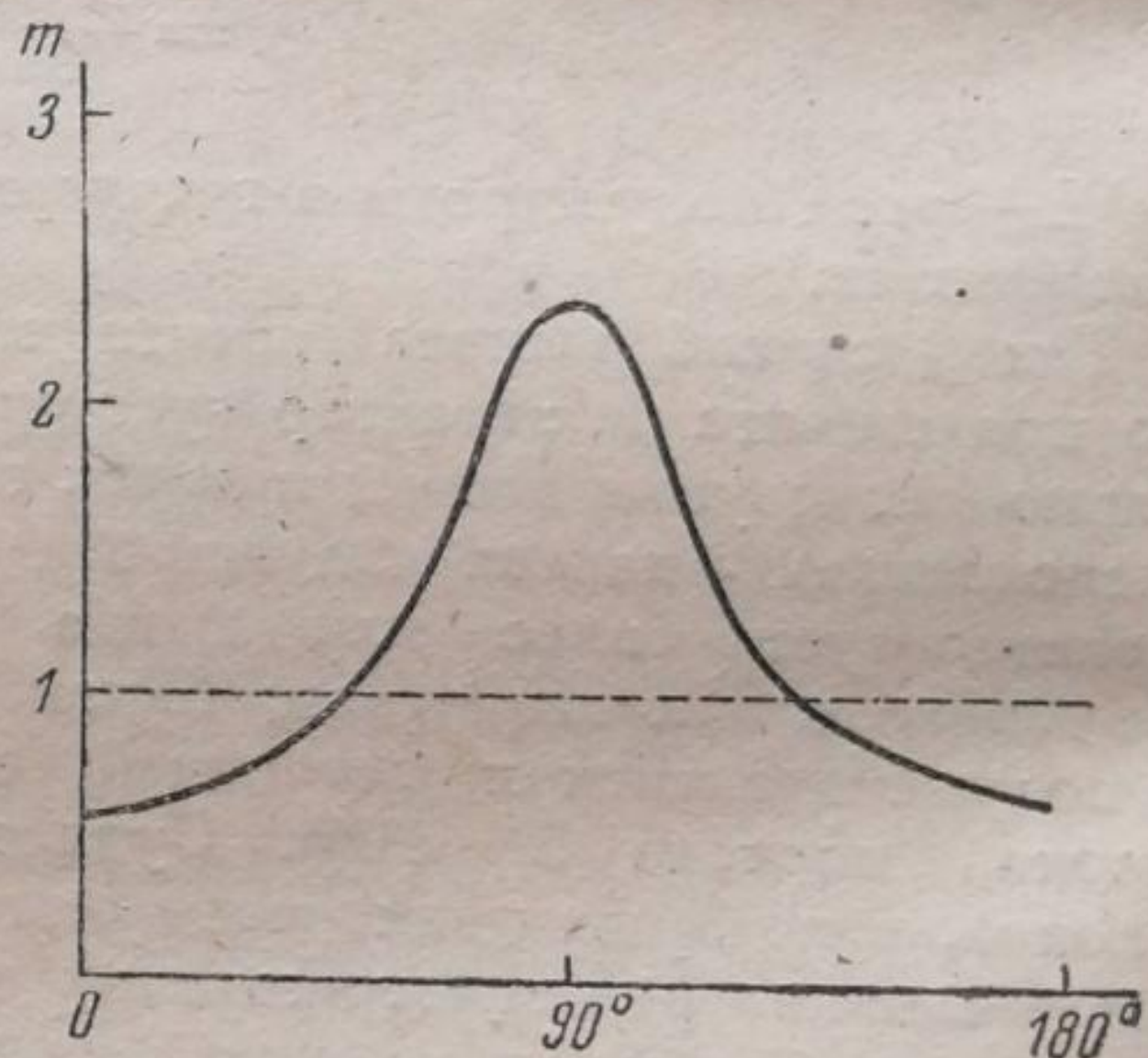


Рис. 4

фотопластинки выражается следующим соотношением: $I = I_0 e^{-E}$, где E — абсолютная плотность почернения. Тогда для точек C и D это выразится так: $I_1 = I_0 e^{-E_1}$, а $I_2 = I_0 e^{-E_2}$. Интересующая нас разность плотностей $E_1 - E_2$ в этих точках, соответствующая плотности собственно рентгеновского почернения, получается из следующего: $\frac{I_2}{I_1} = \frac{I_0 e^{-E_2}}{I_0 e^{-E_1}}$ или $\ln \frac{I_2}{I_1} = E_1 - E_2$. Полагая $E = E_1 - E_2$, получим $E = \ln I_2 - \ln I_1$. При фотометрировании мы получаем на одной пластинке две кривые, которые для ясности приводим отдельно. Рис. 2 — кривая фотометрирования по полукругу; по оси абсцисс — линейная развертка круговой микрофотограммы. Рис. 3 — кривая фотометрирования по радиусу круга. Точка C на рис. 3 по условию фотометрирования соответствует минимуму кривой в точке A на рис. 2. Линия mn на рис. 3 — линия фона. В случае, если обе кривые получены при одинаковой чувствительности электрометра, ордината CD равна абсолютному значению фона и откла-

дывается вниз по линии AB (рис. 2). Для случая разных чувствительностей, имея в виду, что интенсивность пропорциональна чувствительности, мы можем написать, что $\frac{x}{y} = \frac{I_1}{I_0}$ или $I_0 = \frac{I_1 \cdot y}{x}$. Значения интенсивностей x, y, I_1, I_0 заменяем линейными мерами. Таким образом значения плотностей в точках A_1, A_2, \dots, A_n на рис. 2, соответствующих определенным интервалам углов, будут следующие: $E_1 = \lg \frac{I}{I_1}$; $E_2 = \lg \frac{I}{I_2}$, ..., $E_n = \lg \frac{I}{I_n}$, где $I = I_1 + I_0$; $I = I_2 + I_0$; $I = I_3 + I_0$, ..., $I = I_n + I_0$.

Найдя все интересующие нас плотности, нормируем их обычным способом: $\frac{E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n}{n} = \bar{E}$. Изменив масштаб всех E так, чтобы $\bar{E} = \text{const} \cdot m$, где $m = 1$, откладываем m в виде прямой, параллельной оси абсцисс; соответствующие нормированные значения для всех других плотностей находятся так: $m_1 = \frac{E_1}{\bar{E}}$; $m_2 = \frac{E_2}{\bar{E}}$; $m_3 = \frac{E_3}{\bar{E}}$, ..., $m_n = \frac{E_n}{\bar{E}}$.

Откладывая их на диаграмме $m - \varphi$, мы получаем нормированную микрофотометрическую кривую (рис. 4). Линия нормирования отсекает на рис. 4 прямоугольник, равновеликий площади под кривой фотометрирования. Физический смысл этого прямоугольника отвечает такой структуре волокна, при которой частицы расположены равномерно по всем углам. Количественное распределение частиц по углам, т. е. то, что мы называем ориентацией волокна, выразится, очевидно, соответствующими участками площадей, образуемыми ординатой m и абсциссой выбранного интервала углов, а отношение площадей этих участков к общей площади даст процент частиц, расположенных в этом интервале углов.

В качестве объекта исследования было выбрано производственное вискозное волокно. Рентгеновская съемка производилась на K_α -излучении меди в камерах типа Лауэ с плоской пленкой при следующих размерах камеры: расстояние от препарата до пленки 52,5—53,0 мм, диаметр диафрагм 0,75—1,0 мм, напряжение 30—40 кВ, 10—12 мА при 3—4-часовой экспозиции. Для съемки брали пучок из 10 ниток, расположенных параллельно и укрепленных в рамке перпендикулярно направлению луча. Применение для исследования центрифугального шелка не вносило существенной ошибки, так как при крутке в 100—150 витков на метр угол перекося элементарных нитей составлял не более 2—3°.

Изменение ориентации волокна создавалось путем вытяжки его в предельно набухшем состоянии в дистиллированной воде при нагрузках в 20, 40 и 80% от прочности в мокром виде. Вытяжка производилась до тех пор пока растяжение волокна не доходило через несколько часов практически до конца. После этого вода сливалась, а волокно сушилось на воздухе под той же нагрузкой; усадка при этом не превышала 1—1½%.

Высохшее волокно подвергалось рентгенографической съемке без натяжения, так как проверка показала, что это не дает заметного отличия от съемки тех же образцов под натяжением. Одновременно определялись физико-механические свойства этих шелков. Кроме того, образцы с 80% вытяжкой подвергались кипячению в дистиллированной воде без натяжения в течение 2—4 часов, после чего сушились без натяжения и снова снимались.

Экспериментальные данные

В целях проверки наличия связи между ориентацией различных волокон и их физико-механическими свойствами нами проведена съемка рентгенограмм образцов искусственных волокон, полученных в различных условиях, и по рентгенограммам рассчитана ориентация этих волокон

в форме нормированных кривых распределения частиц по углам. Физико-механические данные сведены в табл. 1; кривые распределения даны на рис. 5.

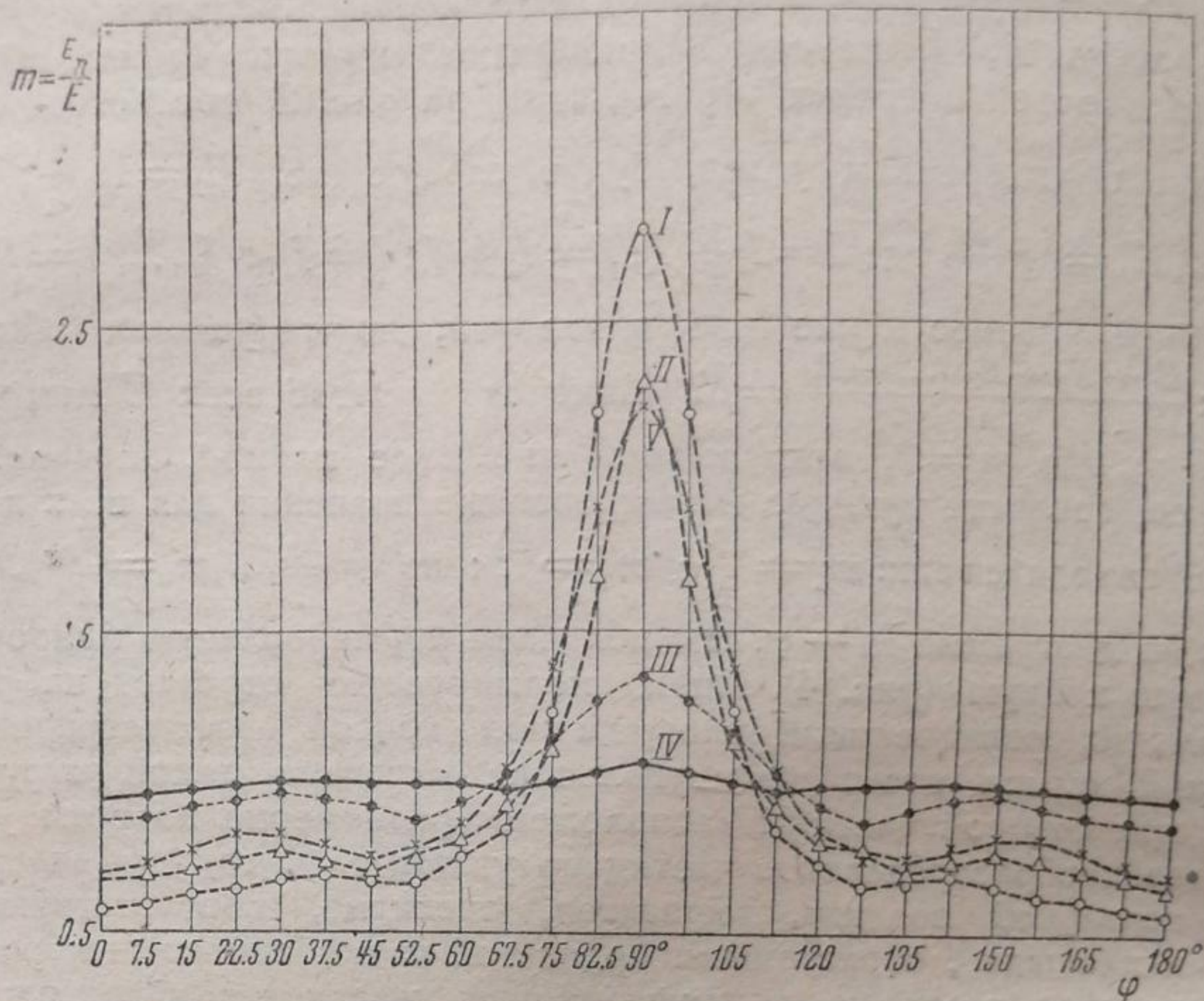


Рис. 5. Нормированные кривые распределения частиц по углам относительно оси волокна для различных видов волокон. Римские цифры у кривых соответствуют номеру образца (табл. 1)

Таблица 1

№ образца	Характеристика волокон	Крепость, г/денье		Растяжение, %	
		в сухом	в мокром	в сухом	в мокром
I	Медноаммиачный шелк	2,01	0,94	8,0	11,0
II	Вискозный шелк, полученный с дополнительным натяжением на машине	2,14	0,96	18,2	27,0
III	Вискозный шелк, полученный обычным способом	1,5	0,47	18,3	23,5
IV	То же, но спряденный почти без натяжения	1,05	0,28	29,2	35,0
V	Обычный вискозный шелк, но вытянутый в набухшем состоянии с 80% нагрузкой от крепости в мокром виде	1,71	0,70	6,6	15,0

Из этих данных видно, что как рентгенографическая съемка волокон, так и наш метод расчета нормированных кривых распределения частиц по углам, характеризующий ориентацию волокон, достаточно чувствительно и закономерно передают различия в структурах этих волокон. Существенно отметить, что крепость волокон характеризуется не максимумом нормированных кривых распределения, а лишь количественным распределением частиц по углам относительно оси волокна. Это подтверждается тем, что максимумы кривых для образцов I, II и V почти одинаковы, а крепости весьма различны. Но если рассмотреть распределение частиц по интервалам углов, то различие в крепости будет понятным, если считать, что работа разрыва будет тем больше, чем больше частиц расположено параллельно друг другу и оси волокна.

После проделанной предварительной работы было приступлено к съемке образцов вискозного шелка, подвергавшихся дополнительной вытяжке при различной нагрузке. В табл. 2 приведены физико-механические характеристики исследованной нами серии образцов.

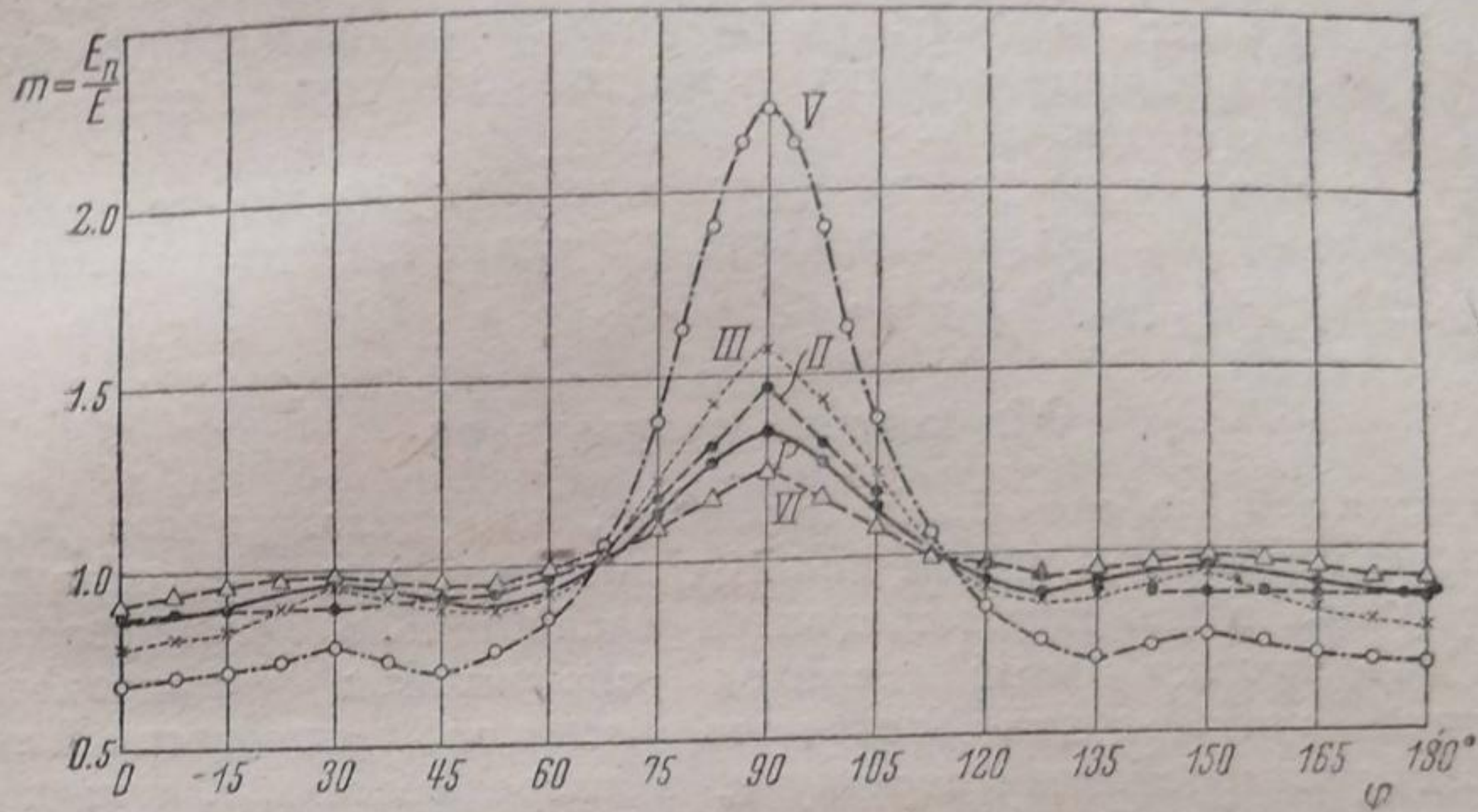


Рис. 6. Нормированные кривые распределения частиц по углам относительно оси волокна для вискозного волокна при различной вытяжке. Римские цифры у кривых соответствуют номеру образца (табл. 2)

Таблица 2

№ образца	Характеристика волокон	День	Прирост длины при вытяжке, %	Крепость, г/денье		Растяжение, %		Механическ. произведен.	
				в сухом	в мокром	в сухом	в мокром	в сухом	в мокром
I	Исходный вискозный центрифугальный шелк	200	—	1,28	0,46	22,0	29,8	28,16	13,78
II	Тот же шелк, но подвергнутый вытяжке с 20% нагрузкой	183	11,8	1,46	0,52	11,5	15,0	16,79	7,8
III	То же, но с вытяжкой при 40% нагрузке	172	16,0	1,56	0,58	9,2	14,8	14,25	8,58
IV	То же, но с 60% нагрузкой	164	23,7	1,65	0,66	7,8	14,6	12,87	9,63
V	То же, но с 80% нагрузкой	162	33,3	1,71	0,70	6,6	15,0	11,28	10,5
VI	Образец V, подвергнутый кипячению в течение 2 час.	164	—	1,69	0,61	18,0	19,2	30,42	11,7
VII	Образец VI, снова вытянутый с 80% нагрузкой	—	31,2	1,75	0,67	5,9	13,2	10,32	8,84

На рис. 6 приводятся нормированные фотометрические кривые, снятые с рентгенограмм образцов шелка. Рентгенограммы этих образцов (рис. 7) имеют те же номера, что и в табл. 2.

Приведенные данные показывают, что вытяжка вискозного волокна в предельно-набухшем состоянии сопровождается закономерно идущими параллельными процессами: постепенным (по мере увеличения нагрузки) упрочнением волокна, особенно в мокром состоянии, почти в 2 раза, непропорционально большим падением растяжения и, вследствие этого, резким уменьшением механического произведения. При этом значительно возрастает ориентация волокна, как это ясно показывают приведенные

кривые. Как мы и ожидали, опыт показал, что вопреки прежним чисто теоретическим представлениям о стабильности ориентации (никогда, кстати, не проверявшимся на опыте), повышение ориентации уже сформировавшегося волокна носит временный и нестабильный характер. Достаточно подвергнуть волокно действию температуры (при кипячении вытянутого волокна в дистиллированной воде), как исчезает не только этот ориентационный эффект, но и ясно обнаруживается небольшая тенденция к дальнейшему падению даже той ориентации, которая была задана волокну при прядении.

Анализируя характер кривых распределения частиц по углам, мы видим, что подобное падение ориентации ведет к более равномерному распределению частиц по углам.

Обсуждение результатов

В настоящей работе было показано, что целлюлозные волокна, высокоориентированные путем последующей вытяжки уже готовой нити, при нагревании в набухшем состоянии сравнительно легко дезориентируются. Поскольку этот переход совершается самопроизвольно, то следует считать, что состоянию истинного равновесия отвечает не высокоориентированная структура, а такое состояние, при котором цепи или агрегаты цепей расположены более или менее беспорядочно. Такое состояние истинного равновесия целлюлозных волокон делает их близкими по своему характеру к аморфным или жидкостным системам. Эти представления коренным образом расходятся с классической теорией Марк-Мейера, по которой мицеллы являлись кристалликами с правильно построенной решеткой и поверхностями разделов. Наличие поверхностей раздела в настоящее время отрицается рядом исследователей, и сам Марк вынужден был согласиться с их основными возражениями. Эти новые взгляды, как мы уже говорили, заключаются в том, что в целлюлозе признают наличие отдельных кристаллических участков, промежутки между которыми заполнены „аморфными“ прослойками, состоящими из беспорядочно расположенных цепей. Наши данные указывают, что состояния целлюлозы, приближающиеся к монокристаллу, не являются устойчивыми, и мы считаем, что равновесное состояние целлюлозы может описываться как состояние структурированной жидкости. При этом цепи могут образовывать более или менее упорядоченные агрегаты, образование и существование которых носит чисто статистический характер. При этом расстояния между цепями не будут строго постоянными, как в кристаллических веществах, а будут колебаться в более или менее широких пределах.

Любопытно, что процесс ориентации и дезориентации целлюлозного волокна описывается так же, как процесс растяжения и сжатия каучука. Исходное волокно дает небольшое количество сравнительно широких дебаевских колец. При растяжении волокно удлиняется, причем на рентгенограмме появляется ряд новых интерференций, отвечающих более высоким индексам, а кольца постепенно распадаются на отдельные пятна; вся рентгеновская картина становится значительно более резкой. С течением времени волокно сокращается и возвращается в прежнее состояние; для целлюлозы течение этого процесса происходит лишь гораздо медленнее. Описанные процессы при нагревании набухшего в воде высокоориентированного волокна протекают в течение 4—6 часов, в то время как для каучука этот процесс при комнатной температуре протекает чрезвычайно быстро.

Механизм этих процессов связан с взаимным перемещением цепей и поэтому они должны протекать с более или менее значительными теплотами активации, которые определяются энергиями связи между цепями (или их полярными группами).

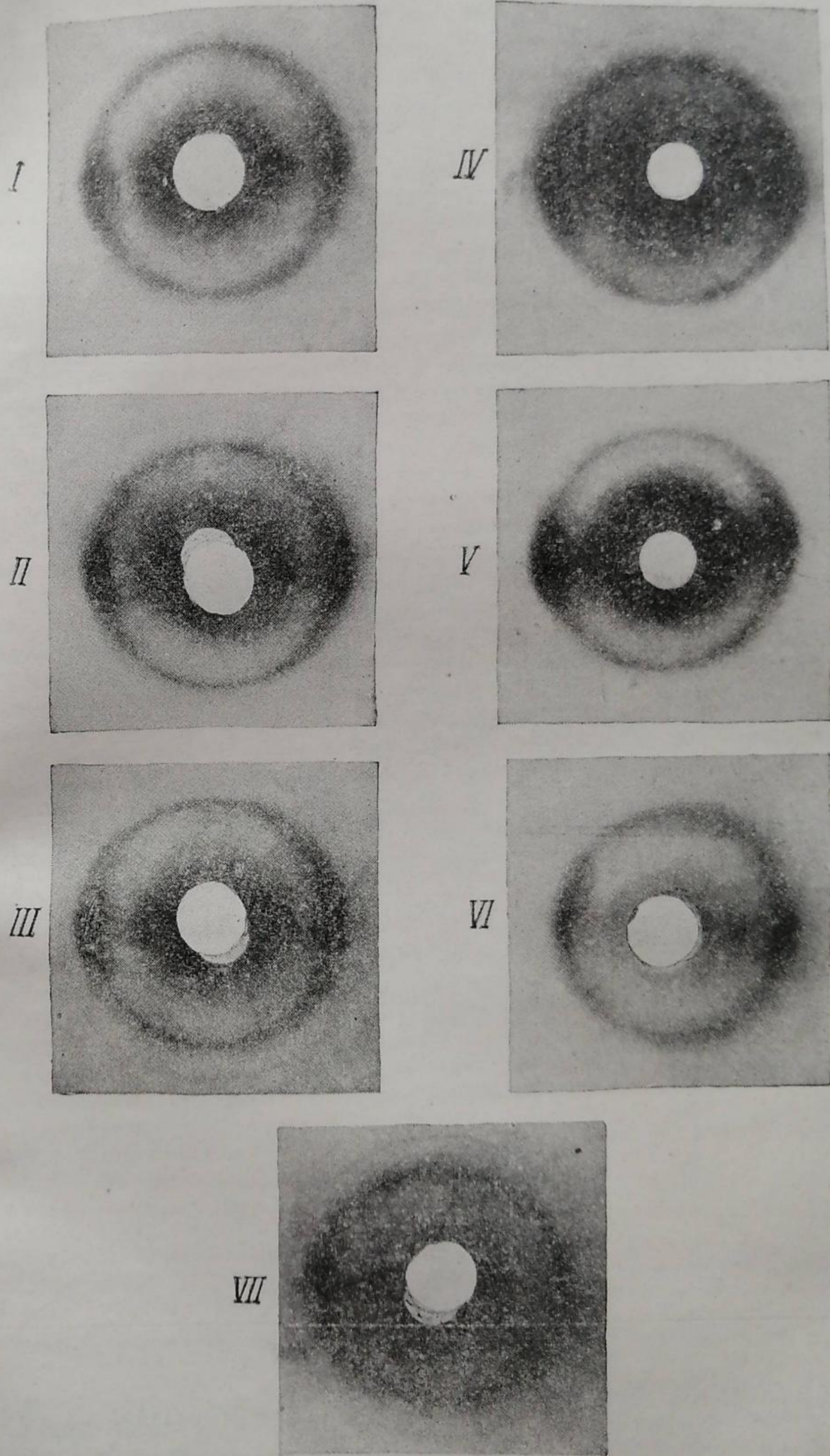


Рис. 7

Естественно, что в целлюлозе, где энергии связи между цепями значительно выше, чем те же величины для углеводородных цепей каучука, эти процессы будут протекать гораздо медленнее. Если мы подвергнем целлюлозу набуханию, увеличив тем самым расстояния и понизив энергию взаимодействия между цепями, эти процессы будут протекать соответственно скорее. В. А. Давыдовым совместно с одним из нас были получены (путем коагуляции медноаммиачных растворов) гели целлюлозы, содержащие лишь 2% альфа-целлюлозы. Эти гели давали 2—3-кратное упругое удлинение и сокращались практически моментально. Таким образом при весьма сильном набухании целлюлозы, когда энергия взаимодействия между цепями становится очень малой, мы получаем гели, по своим свойствам весьма близкие к каучуку.

Возможно, что высокоориентированное волокно приближается к кристаллическому состоянию. Однако это обусловлено не ориентацией уже имеющихся кристалликов, а вынужденным упорядочением цепей, которые располагаются параллельно оси ориентации. С течением времени цепи вновь стремятся располагаться беспорядочно, волокно сокращается по оси ориентации. Этот процесс подобен процессу ориентации каучука при растяжении, который впервые был описан Катцем. Эти процессы известны и для других высокомолекулярных систем (белки).

На основании приведенных данных нам кажется, что процесс ориентации целлюлозного волокна при его растяжении представляет собой процесс упругого растяжения, подобно процессу растяжения каучука. Скорость этого процесса для целлюлозы весьма мала и может быть повышена при набухании целлюлозы и нагреве.

Таким образом мы считаем, что процесс растяжения и усадки вискозного шелка связан с ориентацией и дезориентацией цепей целлюлозы. В отличие от каучука, изменение свободной энергии системы происходит практически целиком за счет изменения энтропии [14], так как на целлюлозе не наблюдается явлений настоящей кристаллизации, связанных с изменением теплосодержания системы. Это подтверждается, например, тем, что плотности ориентированного и неориентированного шелка равны [4]; изотермы сорбции паров воды ориентированным и дезориентированным шелком идут практически одинаково [15].

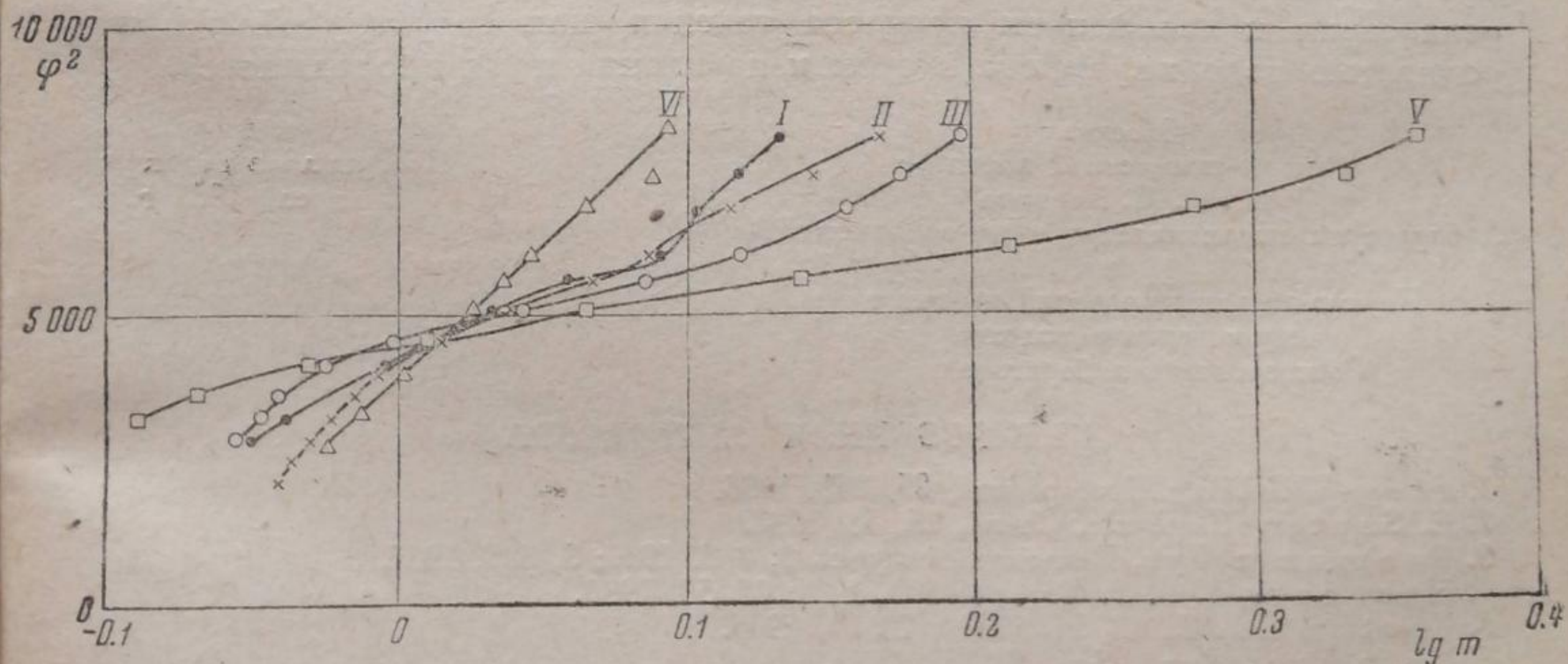


Рис. 8. Римские цифры у кривых соответствуют номеру образца (табл. 2)

Однако следует при этом отметить, что так как при растяжении целлюлозы наблюдается течение материала, то лишь часть общего удлинения обусловлена ориентацией и является упругой. В том случае, если скорость течения мала по сравнению со скоростью релаксации, то материал, находящийся под нагрузкой, придет в состояние равновесия

и кривые распределения цепей по углам должны задаваться функцией Гаусса.

На рис. 8 приведены графические оценки применимости закона распределения Гаусса для полученных нами кривых распределения (рис. 6), а также для данных Сиссона и Кларка [13] (рис. 9). На оси ординат нанесены значения φ^2 , где φ — угол относительно оси волокна в градусах, а на оси абсцисс $\lg m$, где m — нормированное значение плотности по кольцу, соответствующее числу цепей, расположенных под углом φ . Мы видим, что прямолинейная зависимость приблизительно наблюдается лишь в случае кипяченого шелка после вытяжки при 80% нагрузке.

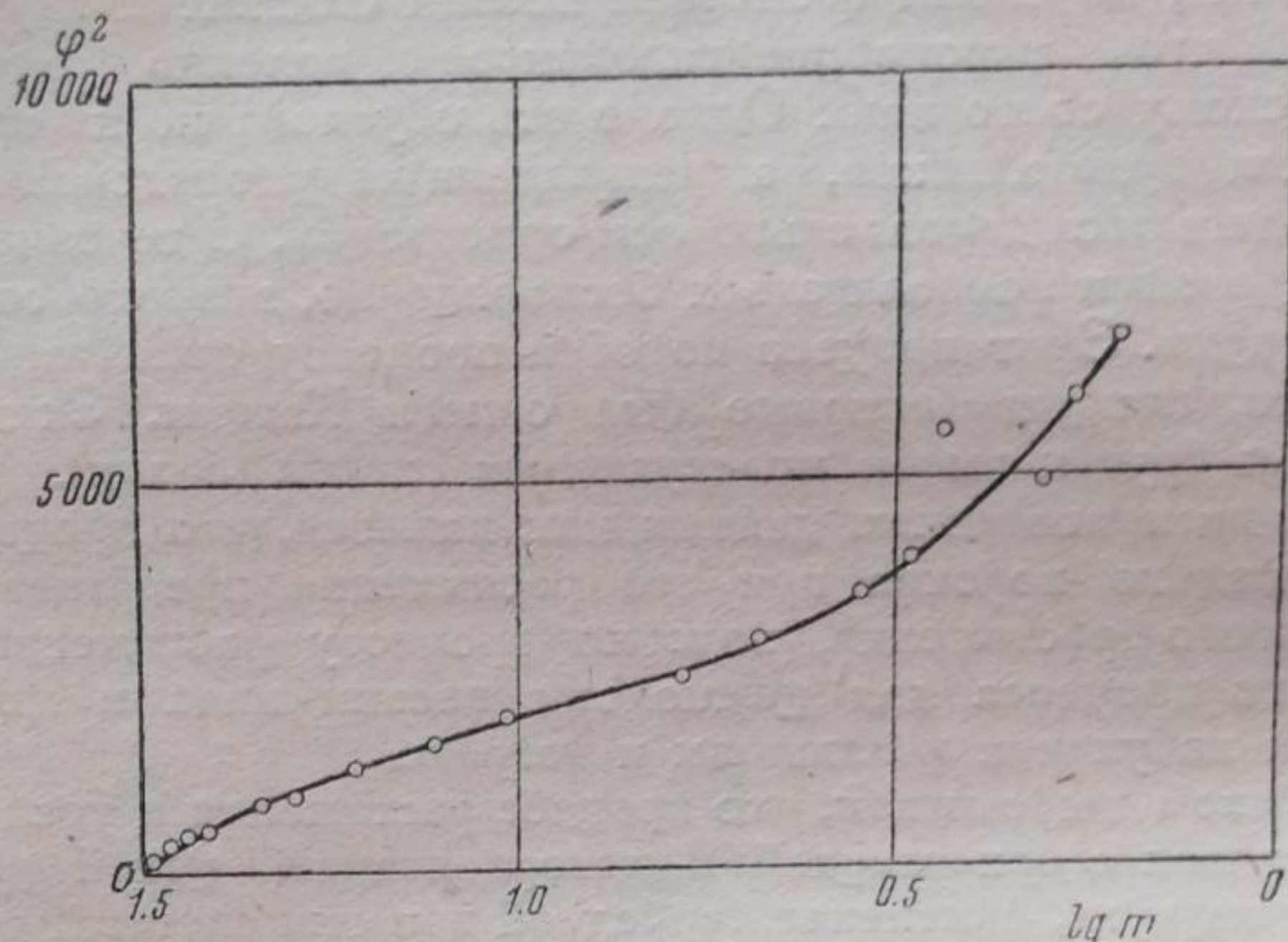


Рис. 9

Таким образом обычный производственный и дополнительно ориентировочный шелка не подчиняются распределению Гаусса. Это свидетельствует о том, что волокно при его растяжении не приходит в состояние равновесия под нагрузкой, даже через длительные промежутки времени. Это может быть обусловлено или большим периодом релаксации и наложением процесса течения, или структурной неоднородностью волокна. Работа в этом направлении нами продолжается.

Москва

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Лаборатория высокомолекулярных соединений

и

Научно-исследовательский институт

искусственного волокна

Рентгеновская лаборатория

Поступило в редакцию
2 апреля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Frey-Wisling, *Protoplasma*, **25**, 261, 1936.
2. E. Sauter, *Z. physik. Chem.*, **35**, 83, 1937.
3. Роговин и Гут, *Коллоидный журн.*, **2**, 863, 1936; **3**, 327, 1937.
4. Hermanus, *Koll. Z.*, **81**, 143, 300, 1937; **82**, 58, 1938.
5. Kratky, *Koll. Z.*, **68**, 347, 1934; **70**, 14, 1935.
6. Katz, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 77, 1936.
7. Kargin, Pinsker a. Karпов, *Acta Physicochimica URSS*, **7**, 647, 1937.
8. Kargin, Rogovin a. Парков, *Acta Physicochimica URSS*, **8**, 47, 1938.
9. Go a. Kubo, *J. Chem. Soc. Ind. Japan*, **39**, 458, 1936.
10. Sakurada u. Hutino, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research., Tokyo*, **24**, 193, 1934.
11. Hosemann, *Z. physik. Chem.*, **A 179**, 356, 1938.
12. Kubo a. Konamaru, *Z. physik. Chem.*, **A 182**, 341, 1938.
13. Sisson a. Clark, *Ind. Eng. Chem. Ann.*, Ed. **5**, 1933.
14. Frenkel, *Acta Physicochimica URSS*, **9**, 237, 1938.
15. Каргин и Нейман, *Пром. орг. химии* (в печати).

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРИЕНТАЦИИ ИСКУССТВЕННОГО ВОЛОКНА

II. УСТОЙЧИВОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. В. Михайлов, В. А. Каргин и В. М. Бухман

В первом сообщении нами было показано, что процесс ориентации искусственного волокна, происходящий при его растяжении, является обратимым процессом упругой деформации.

В наших опытах было найдено, что сильно ориентированные волокна при нагревании в воде дезориентируются, возвращаясь к своему исходному, слабо ориентированному состоянию. Таким образом мы пришли к выводам, что равновесному состоянию волокна отвечает дезориентированное состояние и что растяжение такого волокна описывается как процесс упругой деформации с очень большим периодом релаксации. При набухании волокна и повышении температуры период релаксации резко уменьшается и процесс дезориентации происходит в течение немногих часов, в то время как дезориентация сухого волокна протекает весьма медленно.

Известно, что механические свойства волокна зависят от его структуры и что ориентация волокна обычно приводит к значительному повышению прочности волокна. Однако в том случае, если ориентированные волокна являются вообще неустойчивыми, то те изменения механических свойств, которые мы получали бы в результате дополнительной ориентации волокна, являлись бы временными и терялись бы при самопроизвольной дезориентации.

Опыты, приведенные в нашем первом сообщении, проводились на слабо ориентированном вискозном шелке. В дальнейшем мы перешли к исследованию вискозных шелков, спряденных с большой вытяжкой на прядильной машине, и к медноаммиачному шелку. При этом получились результаты, отличающиеся от тех данных, которые приведены в первом сообщении. Указанные волокна являются высоко ориентированными волокнами, ориентация которых, даже без дополнительной вытяжки, превосходит те ориентации, которые мы достигали путем дополнительного растяжения.

Однако при кипячении этих волокон в воде ориентация их или оставалась постоянной, или уменьшалась весьма незначительно, даже после длительного нагревания (до 13 час.) (рис. 1, 2 и 3). В тех случаях, когда рентгенограмма не изменялась, приведены только снимки волокон после нагревания. При этом, естественно, возникает вопрос, в чем состоит отличие этих волокон друг от друга. Все эти волокна представляют собой гидратцеллюлозу и идентичны по своему химическому составу. Ориентация их перед нагреванием в воде весьма близка и в то же время одни из них дезориентируются в течение 1—2 часов, а другие практически не изменяют своей ориентации даже при длительном нагревании. Единственным отличием, особенно если сравнивать вискозные волокна, является то, что одно волокно ориентировалось

в процессе его формования, а другое волокно представляет собой уже готовое, сформованное волокно, подвергнутое дополнительному растяжению. Это отличие, очевидно, является действительно единственным и решающим.

Эти явления, собственно, заключаются в том, что при последующих деформациях волокно стремится возвратиться к тому состоянию, в котором оно находилось до деформации, причем устойчивым состоянием является та структура, которая создается в процессе получения волокна. Процесс получения волокна, как известно, заключается в регенерации гидратцеллюлозы из ее растворимых соединений (ксантогенат целлюлозы или медноаммиачный комплекс целлюлозы), причем начальная стадия процесса формования нити заключается в коагуляции растворов этих соединений, а вторая — в их химическом разложении и получении из них гидратцеллюлозы. При получении волокна под натяжением растягивается и ориентируется не только та часть нити, которая состоит уже из гидратцеллюлозы, но и та часть, которая состоит из еще нерегенерированных соединений целлюлозы (например, ксантогената целлюлозы), и таким образом ориентируется еще до перехода их в гидратцеллюлозу.

Мы видели, что ориентация, полученная при растяжении нити, состоящей из гидратцеллюлозы, легко теряется при нагревании, следовательно, устойчивость ориентированных волокон может быть обусловлена лишь тем, что они получены из уже ориентированных соединений целлюлозы. Если это предположение справедливо, то для получения устойчивых ориентированных волокон следует ориентировать волокно, состоящее из соединений целлюлозы, (например, ксантогенат целлюлозы), и уже затем регенерировать целлюлозу. Это было проведено нами следующим образом.

В обычных производственных условиях была получена нить, состоящая из ксантогената целлюлозы, путем прядения вискозы в солевую ванну, содержащую $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 300 г/л и Na_2SO_4 — 250 г/л. При этом прядение велось с минимально возможным натяжением нити. С полученной таким образом ксантогенатной нитью были произведены следующие опыты:

1. Нить регенерировалась в кислотной ванне, содержащей 50 г/л H_2SO_4 , промывалась, высушивалась без натяжения и подвергалась рентгенографической съемке (рис. 4, а). Условия съемки указаны в нашем первом сообщении.

2. Нить, регенерированная в условиях 1-го опыта, подвергалась растяжению на 20—21% в воде, затем высушивалась под этим же натяжением и снималась (рис. 4, б).

3. Та же нить, ориентированная в условиях 1-го опыта, подвергалась нагреванию в кипящей воде в течение 2 час. и затем высушивалась и снималась (рис. 4, в).

Из этих опытов мы видим, что ориентированная таким образом нить полностью переходит в исходное состояние.

4. Ксантогенатная нить подвергалась растяжению в растворе NaCl (150 г/л) до 70% и затем регенерировалась в условиях 1-го опыта, под натяжением, промывалась, высушивалась без натяжения и снималась (рис. 5, а).

5. Нить полученная в 4-м опыте, подвергалась нагреванию в кипящей воде в течение 3 час. (рис. 5, б).

Мы видим, что нить, полученная регенерацией ориентированного ксантогенатного волокна, полностью сохраняет свою высокую ориентацию при последующем нагревании в набухом состоянии.

Таким образом мы установили, что при последующих деформациях и температурных обработках волокно стремится возвратиться в то состояние, в котором оно находилось в момент образования его из соединений целлюлозы, и что именно это состояние является устойчивым

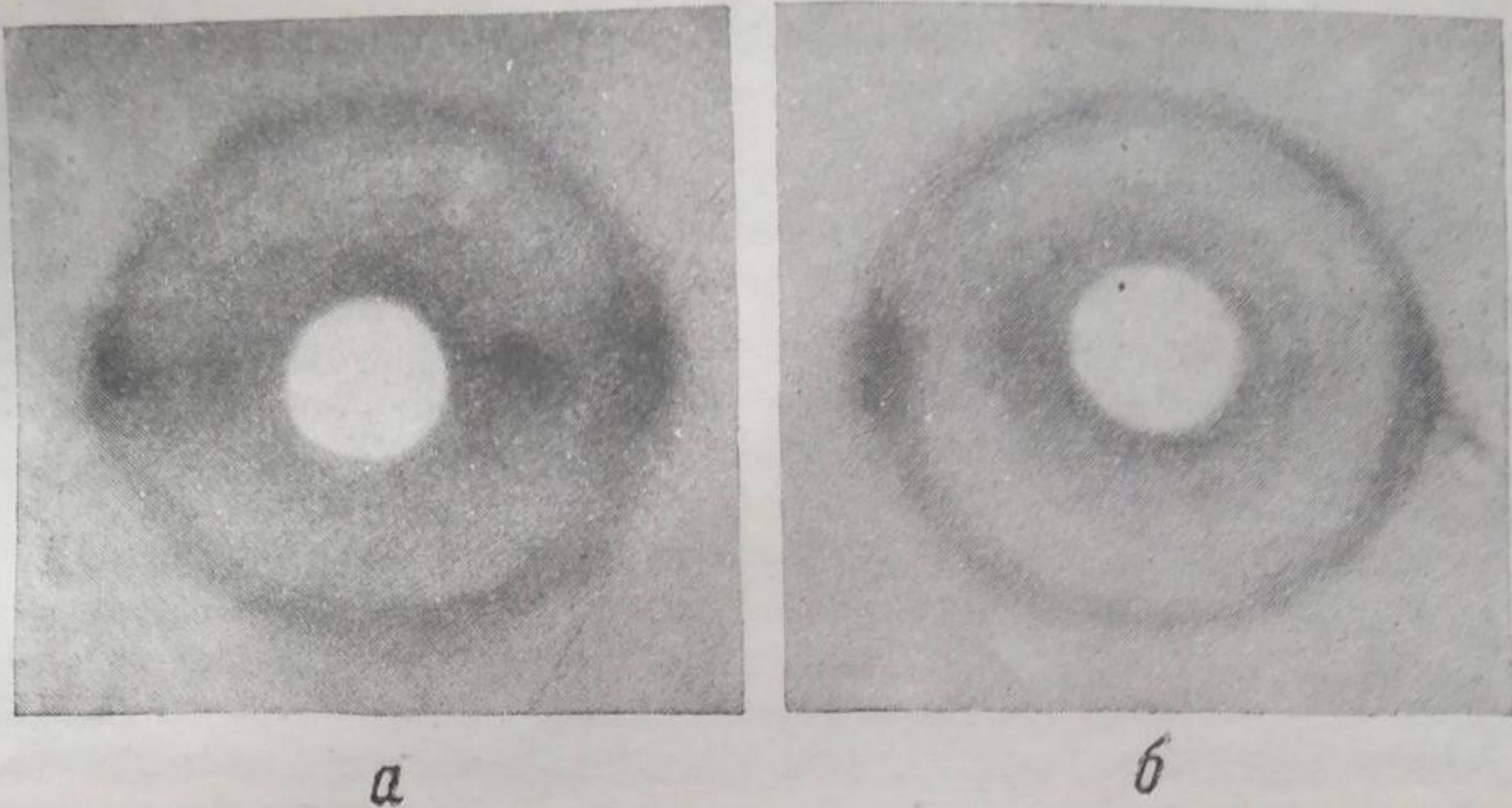


Рис. 1. а — рентгенограмма вискозного волокна, вытянутого в дистиллированной воде с 80% нагрузкой от крепости его в мокром состоянии; б — то же после нагревания в воде в течение 2 час.

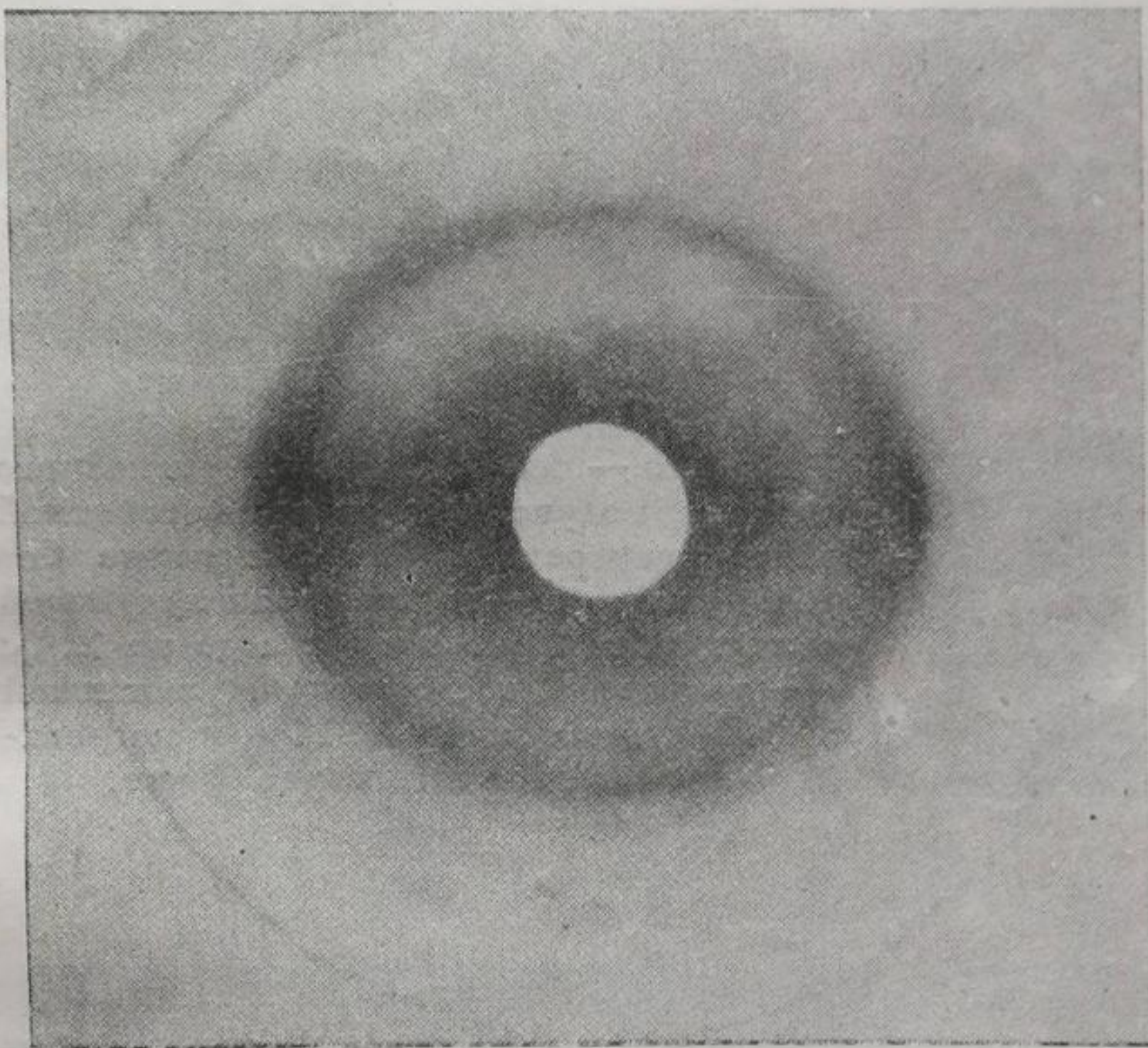


Рис. 2. Рентгенограмма вискозного шелка, ориентированного в момент формирования волокна путем дополнительной вытяжки на прядильной машине, — после нагревания в воде в течение 10 час.

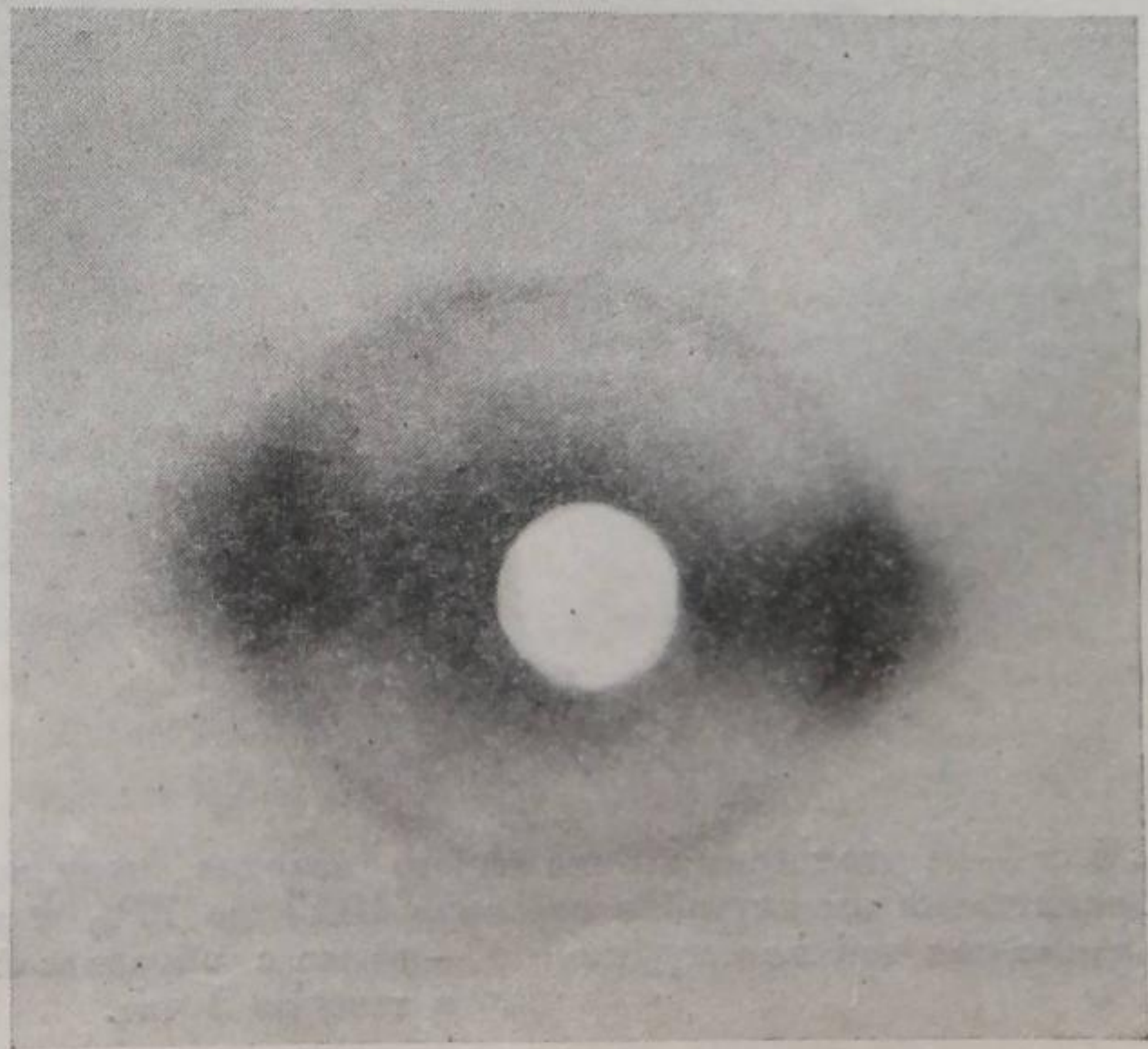
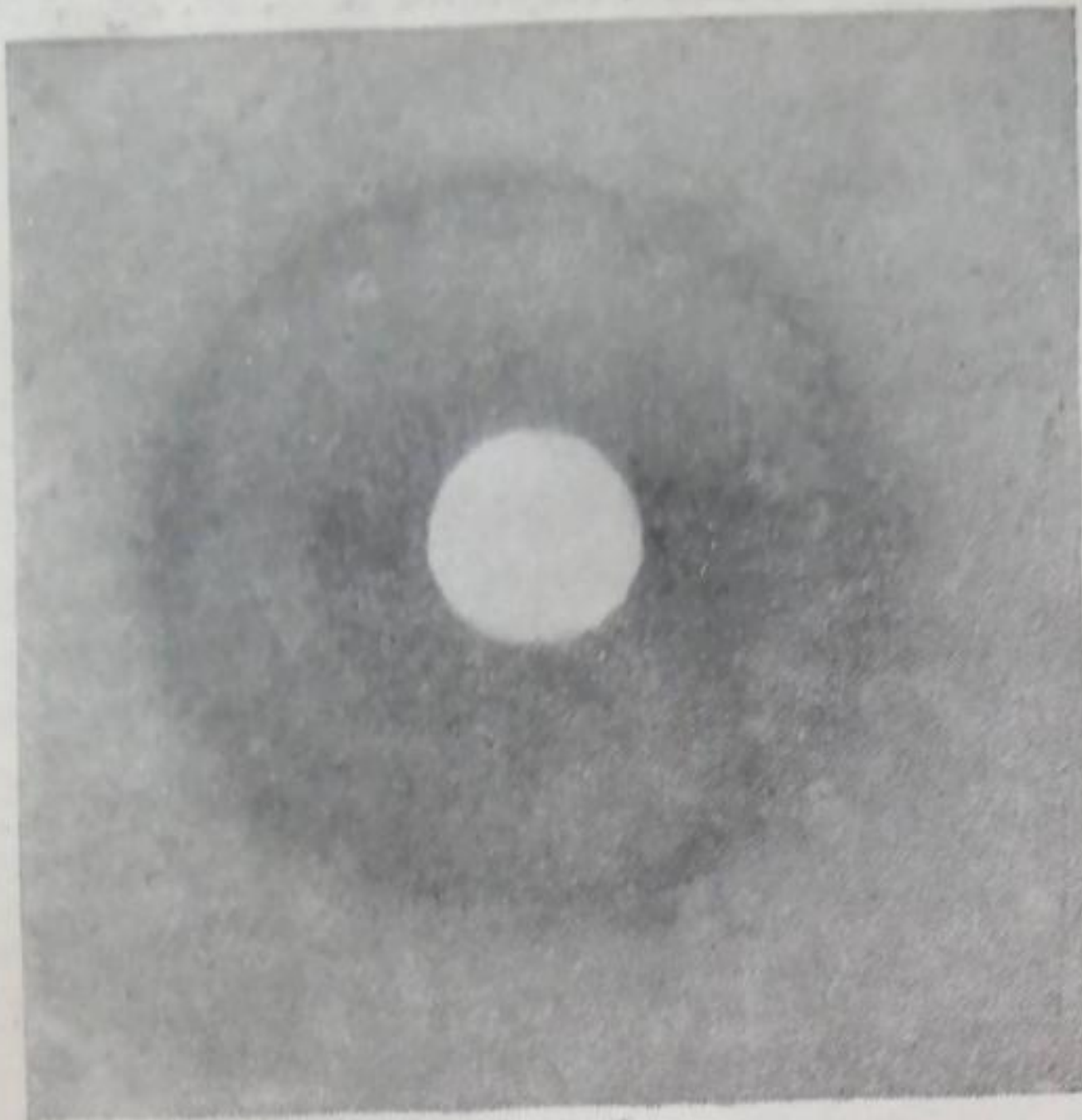
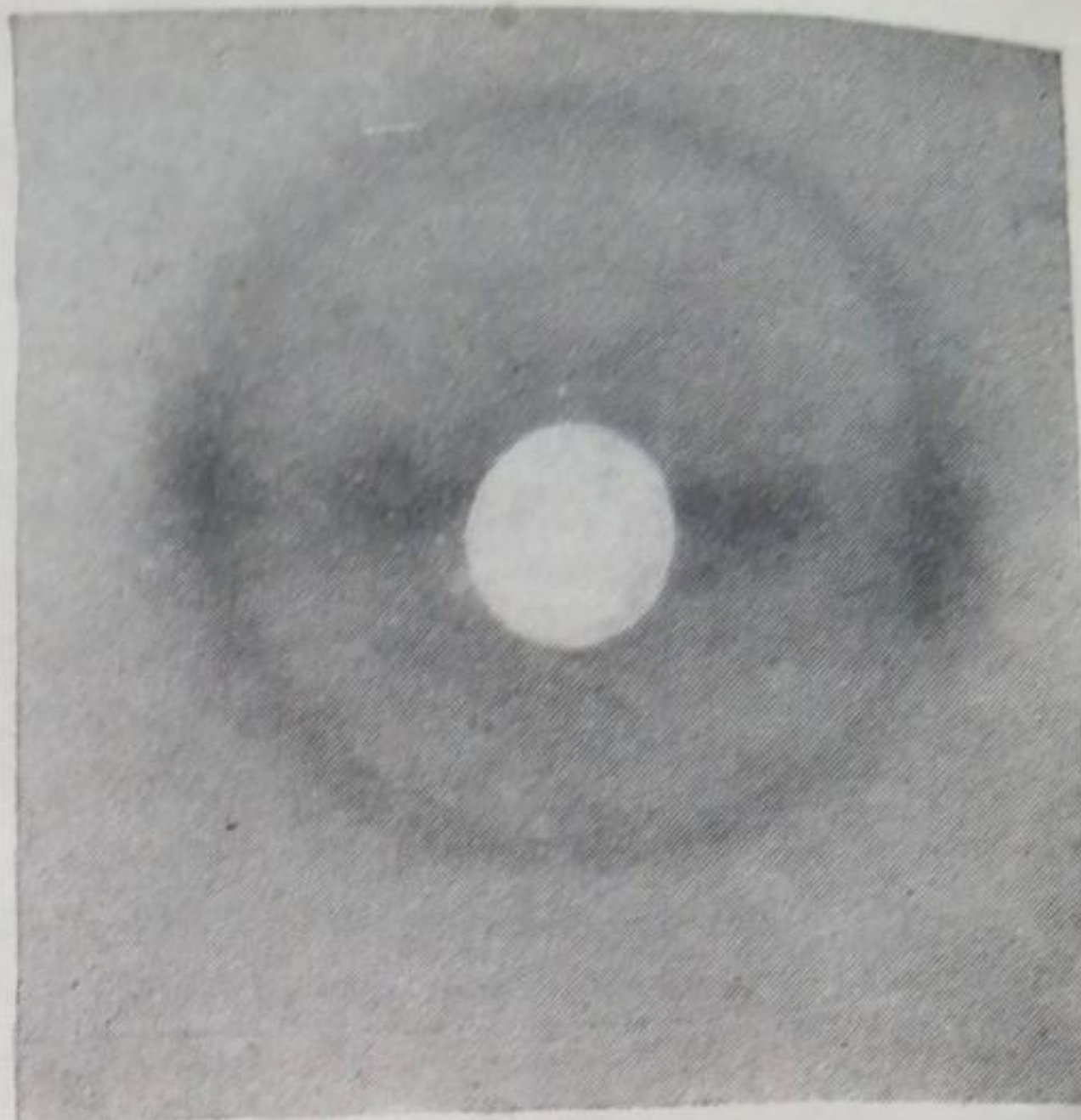


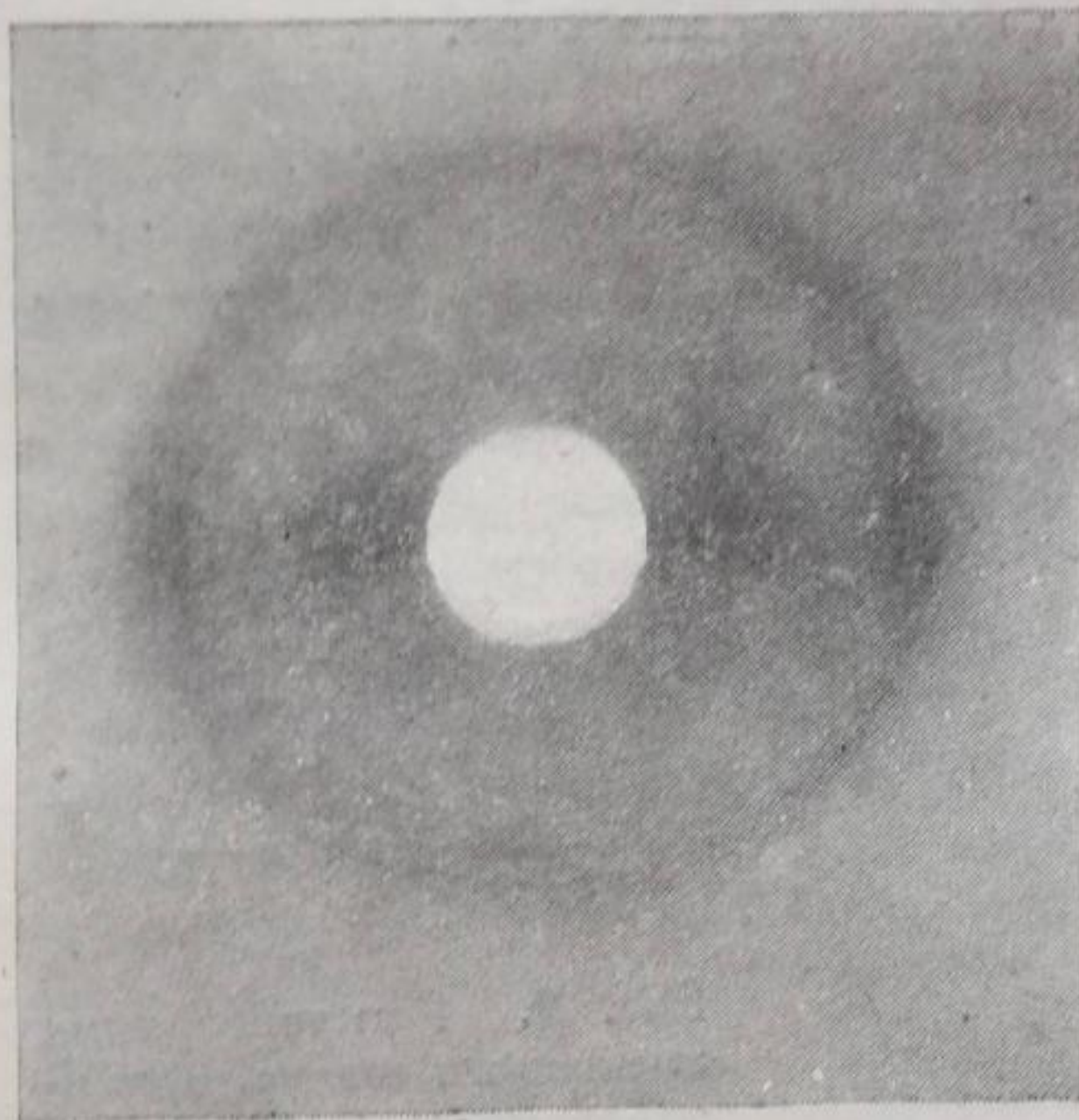
Рис. 3. Рентгенограмма медноаммиачного волокна после кипячения в воде в течение 13 час.



a

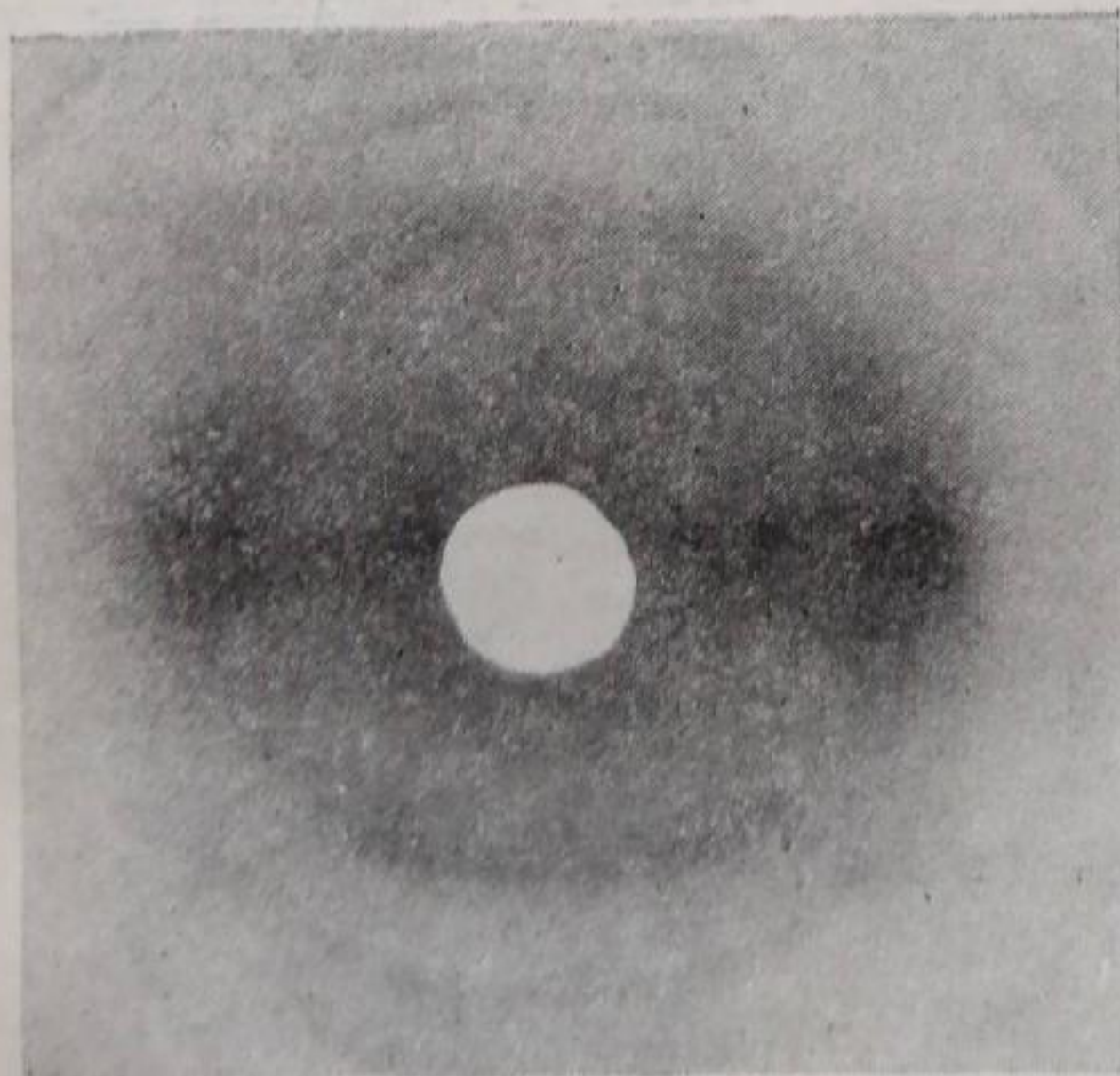


б

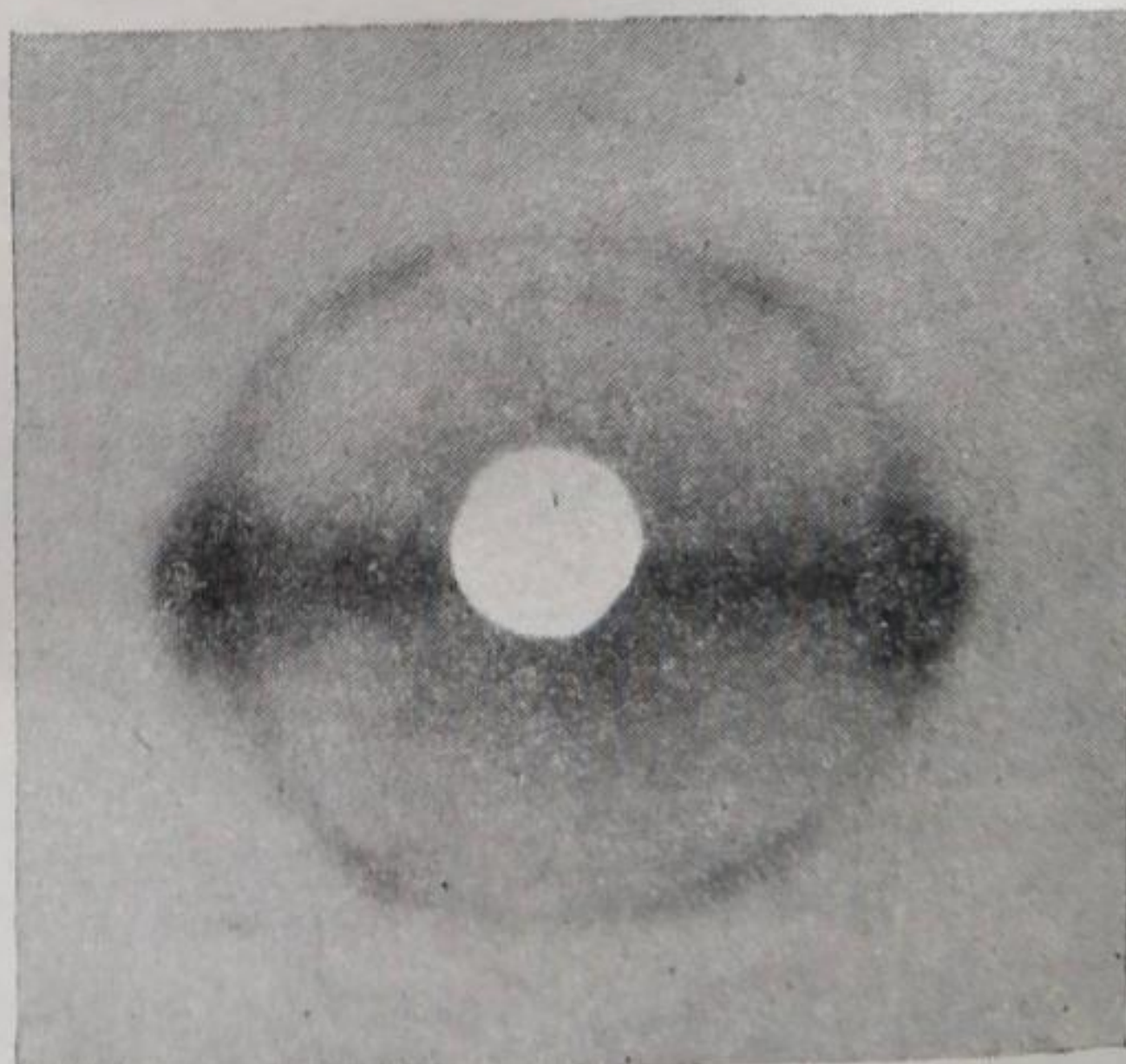


б

Рис. 4. *a* — рентгенограмма вискозного волокна, полученного из ксантогенатной нити регенерацией в кислой ванне без натяжения; *б* — то же с последующей вытяжкой готовой нити в воде на 21⁰/₀; *в* — то же с последующей вытяжкой в воде готовой нити на 21⁰/₀ и нагреванием в воде в течение 2 час.



a



б

Рис. 5. *a* — рентгенограмма вискозного волокна, полученного из ксантогенатной нити, предварительно вытянутой в растворе NaCl до 70⁰/₀ и затем регенерированной в кислой ванне под той же нагрузкой; *б* — то же с обработкой нагреванием в кипящей воде в течение 3 час.

для данного волокна. Устойчивой является та ориентация волокна, которая была достигнута до момента регенерации целлюлозы из ее соединений. Все же последующие деформации волокна являются упругими и достигнутые ими изменения ориентации и механических свойств носят лишь временный характер.

Как мы уже указывали, полученные волокна представляют собой волокно из чистой гидратцеллюлозы и идентичны между собою как по своему химическому составу, так и по молекулярному весу. Единственное отличие их заключается в том, что в одном случае мы ориентировали гидратцеллюлозу, в другом случае мы регенерировали гидратцеллюлозу из уже ориентированного продукта. Однако, как мы видели, эти волокна значительно отличаются друг от друга. Для того чтобы как-то фиксировать взаимное расположение целлюлозных цепей в волокне, необходимо создать какие-либо достаточно прочные связи. Эти связи не могут быть обусловлены взаимодействием групп ОН или С—О—С в целлюлозе, так как при всякой механической деформации происходит перемещение цепей относительно друг друга и нарушение связей, обусловленных взаимодействием указанных групп. Очевидно, должны существовать иные связи, возникающие при регенерации целлюлозы из ее эфиров или других соединений и фиксирующие то взаимное расположение цепей, которое осуществлялось в момент регенерации. Этот процесс аналогичен процессу вулканизации каучука с тем отличием, что здесь связи обусловлены не введением посторонних веществ, а взаимодействием между группами, входящими в состав самой целлюлозы. В настоящее время мы не располагаем никакими данными ни о природе этих связей, ни о составе групп или веществ, которые их образуют. Наиболее вероятным следует считать предположение Штаудингера о том, что это эфирные связи, образующиеся между кислыми и гидроксильными группами целлюлозы. Образование таких эфирных связей, действительно, весьма вероятно при регенерации целлюлозы из щелочных растворов эфиров целлюлозы. К сожалению, эти соображения еще не имеют прямых экспериментальных подтверждений. Тем не менее процесс образования подобных связей, фиксирующих любое взаимное расположение цепей, является чрезвычайно существенным, так как он позволяет получить в устойчивой форме те структуры волокна, которые обладают наиболее благоприятными механическими свойствами. Во всяком случае, уже сейчас можно указать, что процессы, связанные с изменением структуры волокна, следует осуществлять таким образом, чтобы образование подобных связей, возникающих при регенерации целлюлозы, происходило в уже ориентированном волокне. Поскольку мы в настоящее время не умеем создавать подобных связей искусственно, практически у нас фиксируется та структура, которая имеется и создается в момент регенерации целлюлозы из ее эфиров. Дальнейшая же деформация регенерированной целлюлозы (сформованное и полностью регенерированное волокно) происходит как обратимый процесс упругого растяжения, и те изменения механических свойств, которые могут быть при этом достигнуты, носят лишь временный характер.

Мытищи
Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступило в редакцию
9 декабря 1939 г.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ЭФИРОВ

XI. К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ
ПРИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ¹*З. Роговин, Н. Михайлов и М. Свердлин*

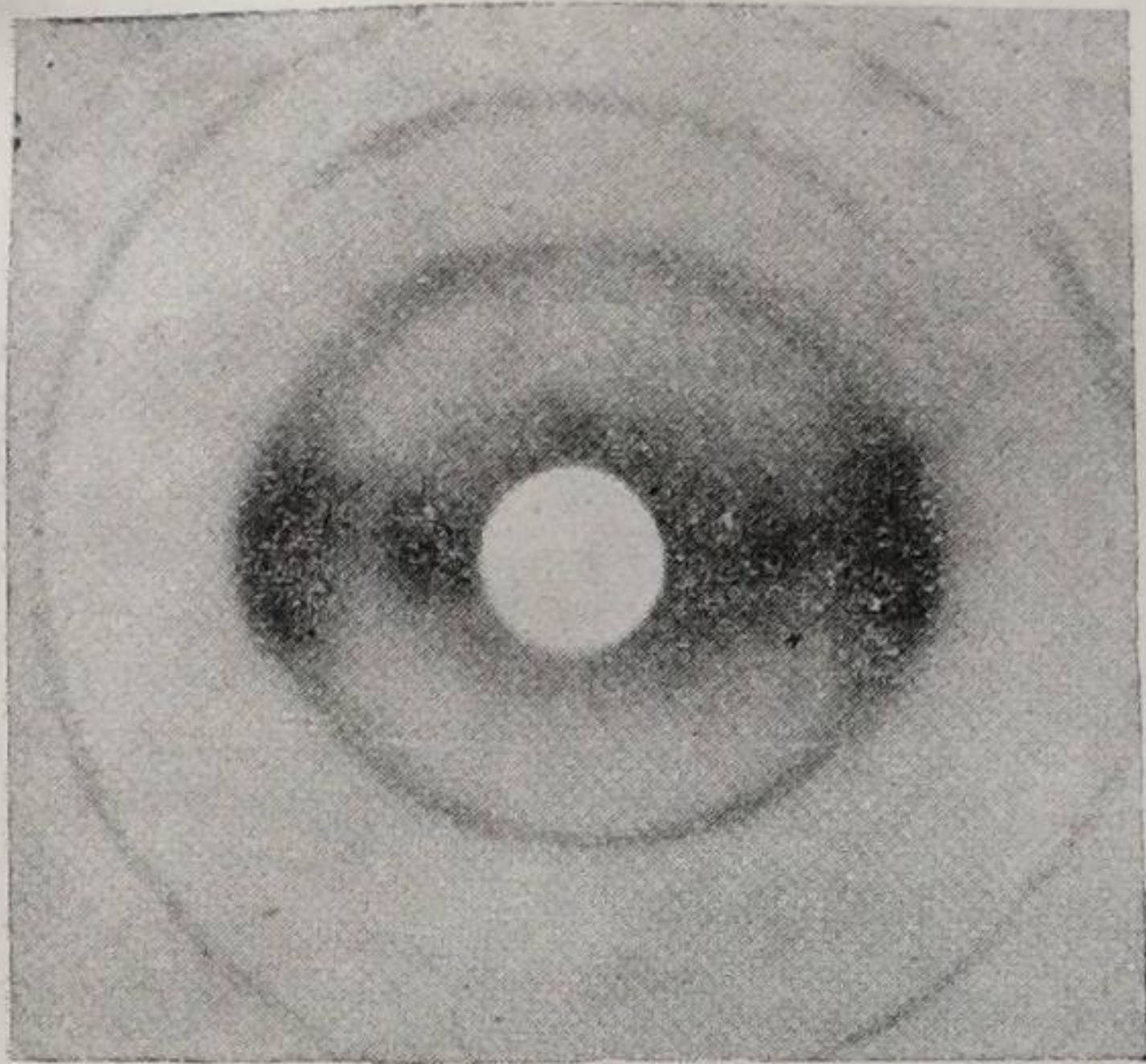
В развернувшейся в последние годы дискуссии по вопросу о мицеллярном строении целлюлозы [1] одним из основных доказательств наличия в целлюлозном волокне индивидуальных мицелл с реальной поверхностью раздела являлись так называемые „поверхностно-мицеллярные“ реакции, имеющие место при различных процессах этерификации целлюлозы. „Поверхностно-мицеллярными“ реакциями в химии целлюлозы называются такие реакции, при которых процесс замещения гидроксильных групп отдельных глюкозных остатков протекает только на поверхности ориентированных участков (мицелл), где энергия связи между отдельными цепями главных валентностей меньше, чем внутри мицелл.

Наличие „поверхностно-мицеллярных“ реакций может быть непосредственно установлено путем рентгенографических исследований продукта, получаемого в результате процесса этерификации. Если в результате тех или иных воздействий на целлюлозу происходит изменение ее химического состава без одновременного изменения рентгенограммы, то из этого факта можно сделать достаточно определенный и однозначный вывод о том, что в этом случае реакция протекала только на поверхности ориентированных участков цепей главных валентностей, благодаря чему рентгенограмма целлюлозы не изменилась.

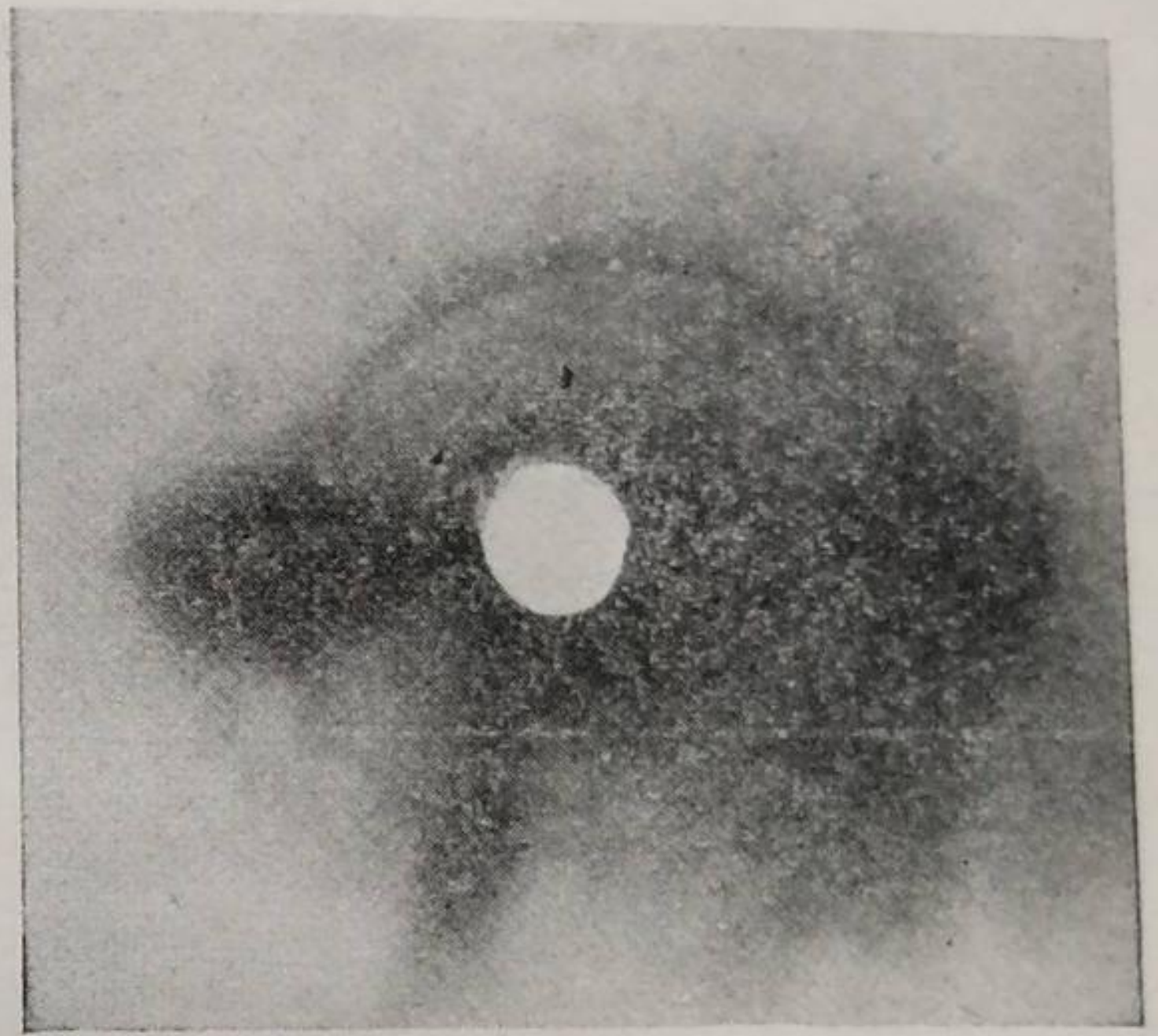
Этот факт, по мнению ряда исследователей [2], является непосредственным доказательством наличия индивидуальных мицелл вполне определенного размера, с реальной поверхностью раздела. По данным Марка и Мейера [2] и Гесса и Трогуса [3] около половины гидроксильных групп расположено на поверхности ориентированных участков (мицелл). Исходя из предположения о наличии индивидуальных мицелл определенного размера, эти авторы предполагают, что подобные соотношения между количеством гидроксильных групп, расположенных на поверхности и внутри мицелл, имеют место для всех целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон. Непосредственным подтверждением этого предположения должны, по их мнению, являться результаты, полученные Гессом и Трогусом [3] при исследовании кинетики процесса этерификации целлюлозы, в частности процесса ее ацетилирования. При рентгенографическом исследовании продуктов частичного ацетилирования целлюлозы (в качестве исходного материала было взято волокно рами) было установлено, что при введении в каждый глюкозный остаток до 38,7% уксусной кислоты, т. е. при замещении более 50% гидроксильных групп, рентгенограмма исходной целлюлозы не изменяется и, следовательно, не менее 50% гидроксильных групп должно находиться на поверхности мицелл.

Аналогичные результаты были получены и при изучении кинетики процесса нитрации и метилирования волокна рами.

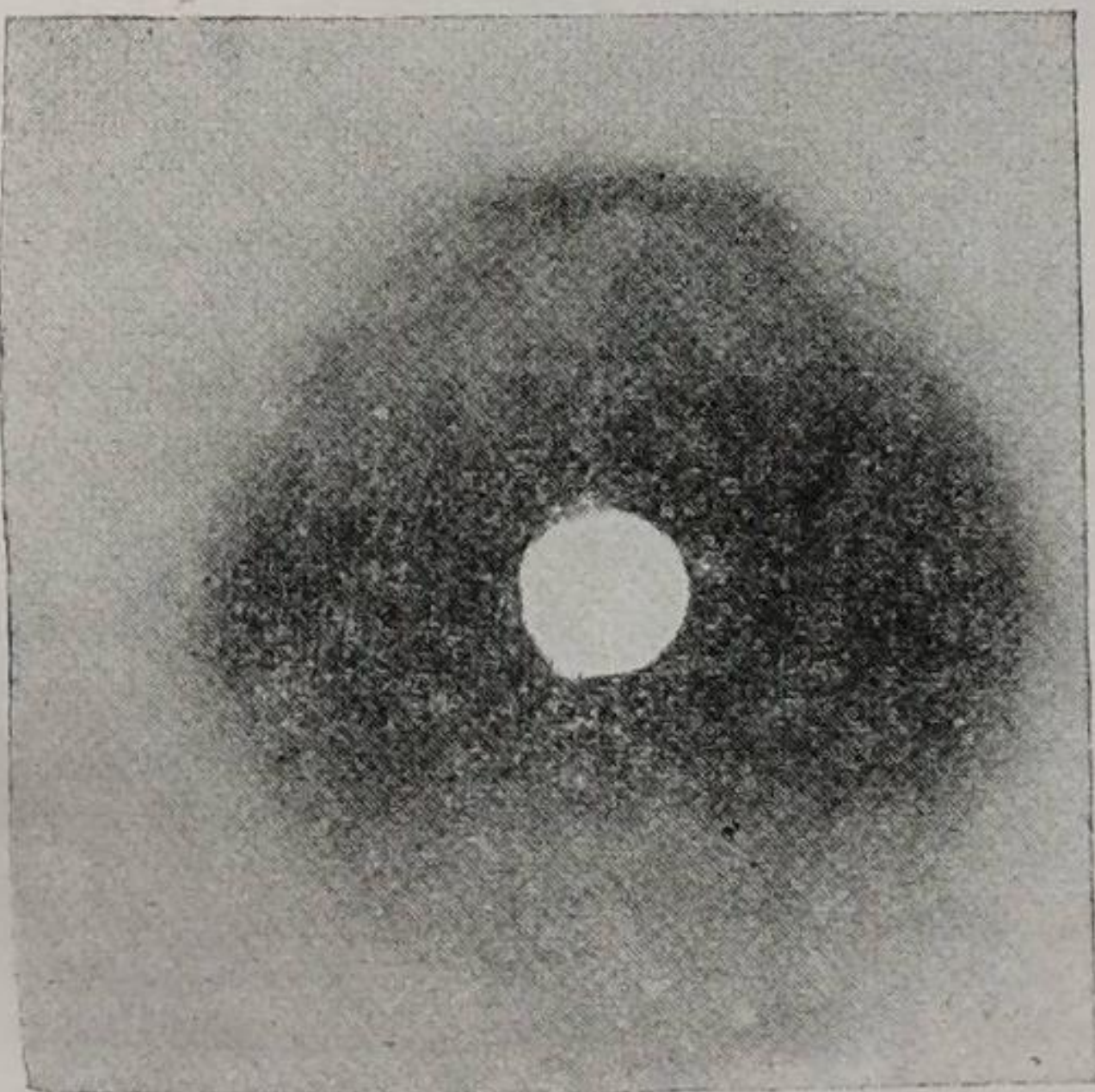
¹ X сообщение Роговина и Денкер печатается в Журнале прикл. химии.



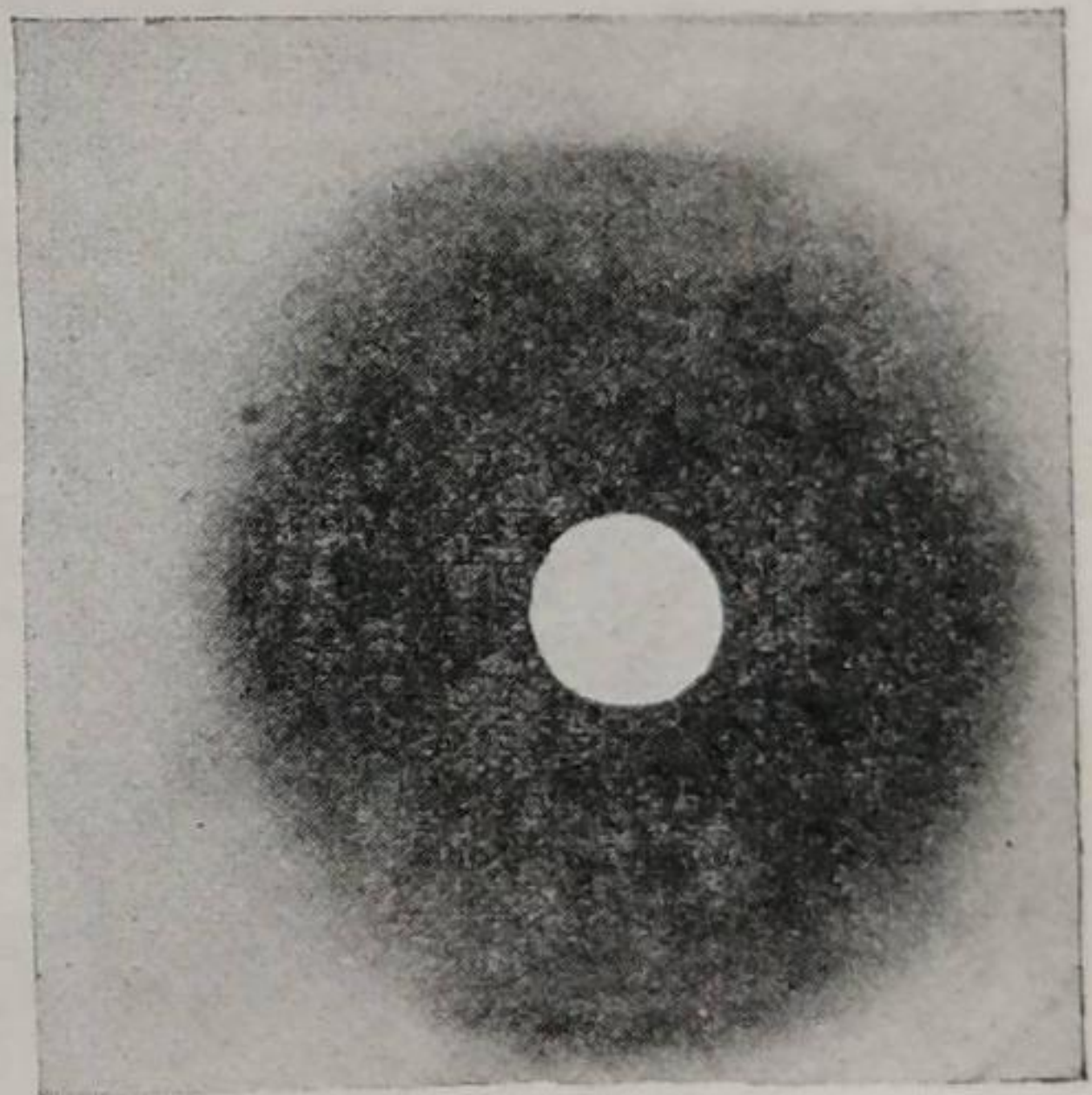
a



b



v



z

Рис. 1. Рентгенограммы: *a* — исходного медноаммиачного шелка с 10⁰/₀ CH₃COOH; *b* — ацетилированного медноаммиачного шелка с 21⁰/₀ CH₃COOH; *v* — ацетилированного медноаммиачного шелка с 29⁰/₀ CH₃COOH; *z* — ацетилированного медноаммиачного шелка с 46⁰/₀ CH₃COOH

Не останавливаясь более детально на критическом разборе представлений о наличии индивидуальных мицелл с реальной поверхностью раздела, изложенных одним из нас в другом месте [4], мы считаем, что факт наличия „поверхностно-мицеллярных“ реакций, так же как и другие экспериментальные данные, приводимые в качестве доказательства наличия индивидуальных мицелл, не являются достаточно однозначными и убедительными.

Положение о наличии около 50% гидроксильных групп на поверхности ориентированных участков (мицелл) и вычисляемые на основании этих данных размеры мицеллы могли бы считаться достаточно обоснованными, если бы удалось доказать, что замещение около 50% гидроксильных групп при процессах этерификации не вызывает изменения рентгенограммы при этерификации как натуральных целлюлозных волокон (рами, хлопок и т. д.), так и регенерированной целлюлозы (вискозный, медноаммиачный шелк, пленки и т. п.).

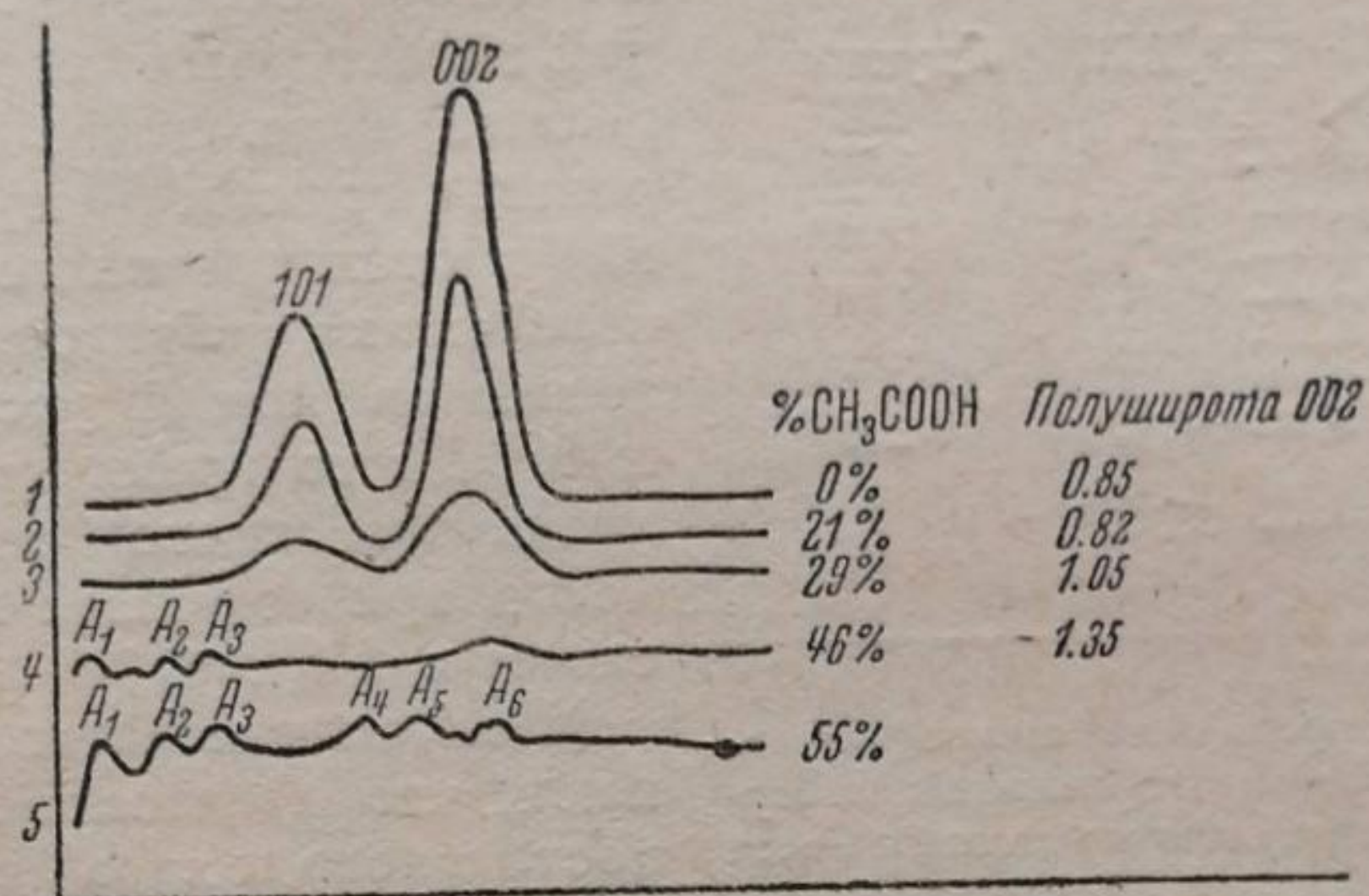


Рис. 2. Корректированные микрофотометрические кривые экваториальных интерференций рентгенограмм

Однако экспериментальное изучение этого вопроса было проведено Гессом и Трогусом, как уже указывалось выше, только на волокне рами. Для выяснения вопроса о постоянстве соотношения между количеством гидроксильных групп, расположенных на поверхности и внутри ориентированных участков, мы считали необходимым экспериментально изучить кинетику реакции этерификации на гидратцеллюлозном волокне и сопоставить полученные результаты с результатами, полученными Гессом и Трогусом на волокне рами.

В качестве исходного материала мы применяли медноаммиачный шелк, полученный из хлопка. Ацетилирование шелка проводилось в течение различного времени ацетилирующей смесью следующего состава: уксусный ангидрид 25%, толуол 75% и хлорная кислота, применяемая в качестве катализатора 0,4%. Модуль ванны при ацетилировании 1:20. Температура ацетилирования 35°. По окончании процесса ацетилирования продукт промывался и высушивался. В полученном препарате определялась степень этерификации и проводились рентгенографические исследования для определения изменения структуры волокна при различной степени его этерификации.

Полученные результаты в виде рентгенограмм и диаграммы корректированных микрофотометрических кривых интерференций от плоскостей 002 приведены на рис. 1 и 2. Для параллельного сопоставления на рис. 3 приведены результаты, полученные Гессом и Трогусом при микрофотометрировании рентгенограмм волокон рами различной степени ацетилирования. Из сопоставления этих двух кривых видно, что условия протекания „поверхностно-мицеллярных“ реакций для волокон рами

и для медноаммиачного шелка различны, причем изменение рентгенограммы исходной целлюлозы при ацетилировании медноаммиачного шелка происходит при более низкой степени этерификации, чем при ацетилировании волокна рами. Так например, из данных, приведенных на рис. 1, видно, что при содержании в ацетилцеллюлозе 29% связанной уксусной кислоты, соответствующей замещению около 42% всех гидроксильных групп, на рентгенограмме появляются новые интерференции, отвечающие более высоким индексам, при одновременном резко выраженном размывании основных интерференций от плоскостей 002 и 101. С этого же периода наблюдается и увеличение полушироты интерференции 002 с 0,82 до 1,05, тогда как по данным Гесса для рами такое увеличение

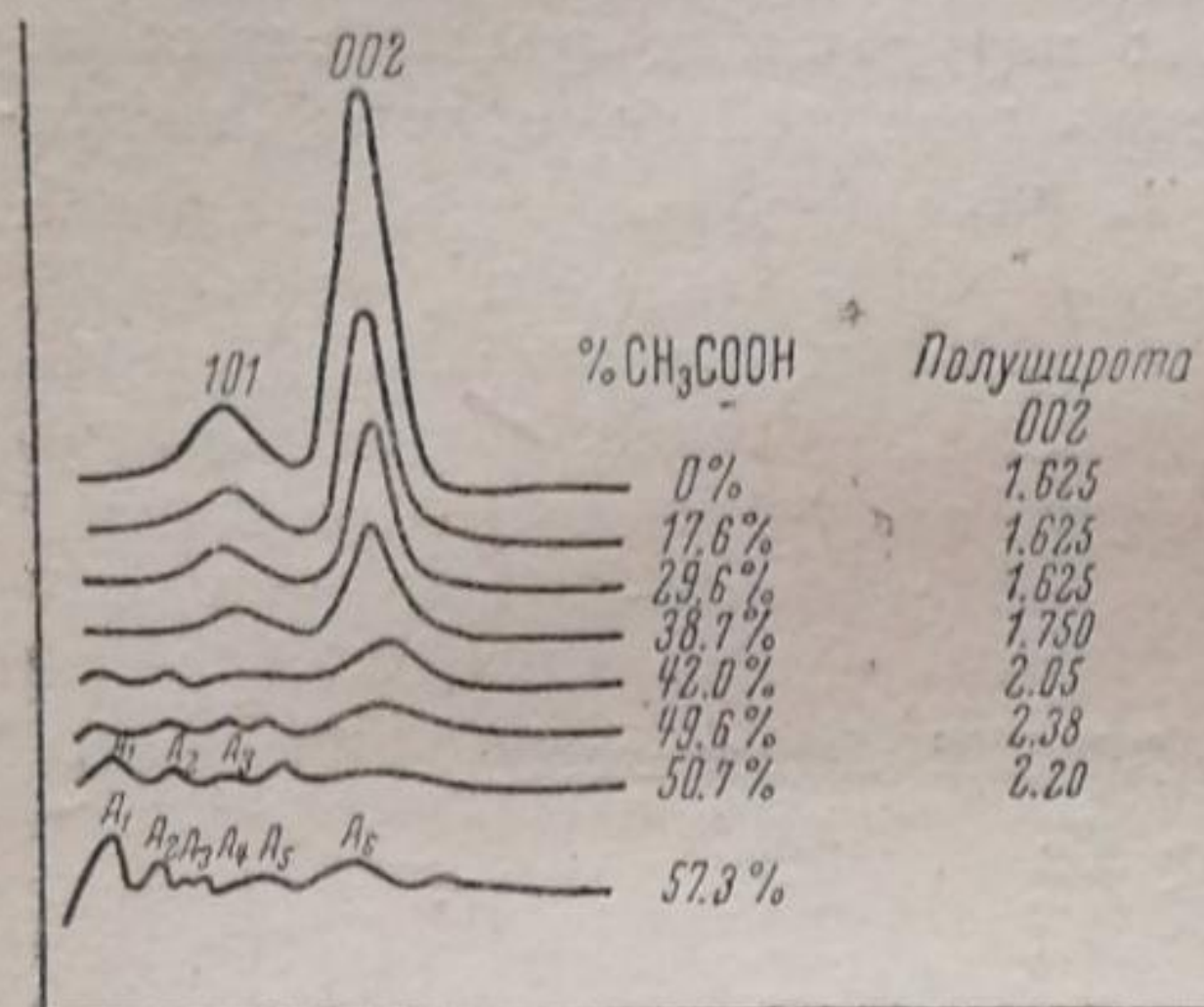


Рис. 3. Корректированные микрофотометрические кривые экваториальных интерференций рентгенограмм по данным Гесса

полушироты имеет место при содержании 38,7% связанной уксусной кислоты, т. е. при замещении свыше 50% гидроксильных групп. Также и полное исчезновение интерференций, характерных для рентгенограммы целлюлозы, и появление диффузной рентгенограммы ацетилцеллюлозы для ацетилированного медноаммиачного шелка наблюдаются при содержании связанной уксусной кислоты в 46%, в то время как для частично ацетилированного рами это имеет место при содержании уксусной кислоты в 51%.

Полученные нами данные показывают, что предположение о наличии постоянного и характерного для всех целлюлозных волокон соотношения между количеством гидроксильных групп, расположенных на поверхности и внутри ориентированных участков (мицелл), и о возможности определения, исходя из этих данных, размеров мицелл не является достаточно обоснованным. Экспериментальные данные, полученные Гессом и Трогусом, относятся только к определенному виду целлюлозных волокон, определенной степени ориентации и длины цепей, и обобщение этих данных на все волокна является неправильным. Систематическое изучение влияния природы целлюлозного волокна и его структуры на условия протекания поверхностных реакций при различных процессах этерификации представляет большой интерес.

Поступило в редакцию
28 октября 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Frey-Wissling, *Protoplasma*, **25**, 242, 1936; Gerngross, Hermann u. Abitz, *Biochem. Z.*, **228**, 449, 1937; Роговин и Гут, *Пром. орг. химия*, **19**, 1936; Роговин, *Пром. орг. химия*, **24**, 1936; O. Kramky u. H. Mark, *Z. Phys. Chem.*, **B 34**, 129, 1937.
2. H. Mark u. Meyer, *Z. Phys. Chem.*, **B 2**, 137, 1929; K. Hess u. K. Trogus, *Erg. tech. Röntgenkunde*, **4**, 21, 1934.
3. K. Hess u. K. Trogus, *Z. Phys. Chem.*, **B 15**, 218, 1931; *Cellulose-Chemie*, **13**, 81, 1932; *Erg. tech. Röntgenkunde*, **4**, 28, 1939.
4. Роговин, *Успехи химии*, **7**, 797, 1938.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

А. Лигран и С. Левина

Луковцев, Левина и Фрумкин [1], исследуя перенапряжение на никеле, пришли к выводу, что в зависимости от рН раствора может иметь место различный механизм перенапряжения. Так, в кислых растворах показана применимость теории замедленного разряда ионов водорода, а в щелочных — водорода, входящего в состав молекулы воды.

Целью настоящей работы являлось изучение механизма перенапряжения на никелевом электроде в растворах кислот в широком интервале концентраций, поскольку в цитированной работе этот интервал был ограничен, а также выяснение зависимости перенапряжения от природы анионов и строения двойного слоя.

Экспериментальная часть

При обработке никеля и приготовлении растворов особое внимание было уделено очистке их от загрязняющих примесей, влиянием которых объясняется противоречивость и плохая воспроизводимость результатов в большинстве работ по перенапряжению на никеле. Соляная кислота готовилась растворением газообразного HCl в дважды дистиллированной воде. Растворы HBr готовились из перегнанной в атмосфере водорода х. ч. концентрированной бромистоводородной кислоты. Средняя фракция постоянно кипящей смеси запаивалась в ампулу и, по мере надобности, использовалась для приготовления желаемой концентрации. Очистка растворов серной кислоты производилась только длительным электролизом в атмосфере водорода. Для приготовления растворов применялась гарантированная х. ч. кислота Кальбаума. Растворы HCl в этиловом спирте готовились по методу, описанному в работе Левиной и Зильберфарб [2].

Никелевый катод (пластинка из никеля Кальбаума размером в 15 см²) промывался горячим раствором КОН, затем водой и, наконец, перед опытом прокаливался при 420—450°С в атмосфере водорода для удаления поверхностных окислов.

В настоящей работе методика измерения перенапряжения в основном аналогична описанной у Луковцева, Левиной и Фрумкина [1]. В отличие от последней, нагревание катода в атмосфере водорода производилось без поднятия электрода вверх, что в значительной мере упростило конструкцию прибора и работу с ним. Кроме того, расположение частей в приборе было видоизменено таким образом, что катод из платинированной платины, служивший для предварительной очистки раствора электролизом, применялся в качестве анода при поляризационных измерениях; последнее видоизменение также упрощало конструкцию прибора.

Результаты измерений и их обсуждение

В соответствии с поставленной в настоящей работе задачей в первую очередь было изучено перенапряжение в растворах, охватывающих концентрации от 1*N* до 5 · 10⁻⁵ *N* в интервале плотностей тока от 1 · 10⁻⁶ А/см² до 1 · 10⁻² А/см². Результаты этих измерений приведены на рис. 1.

Ход кривых $\eta - \lg i$ имеет такой же характер, как в работах Боудена и Райдила [3], а также Луковцева, Левиной и Фрумкина [1]. При очень низких плотностях тока перенапряжение практически не изменяется с увеличением плотности тока, и кривая $\eta - \lg i$ в этой части почти горизонтальна. При более высоких плотностях тока между перенапряжением и логарифмом плотности тока существует линейная зависимость.

Кривые подчиняются уравнению Тафеля $\eta = a + b \lg i$ с коэффициентом b , равным 0,093—0,103. При этом, чем концентрированнее раствор, тем больше значение b . Так например, в 0,0015 N HCl $b = 0,093$, а в 1 N $b = 0,103$.

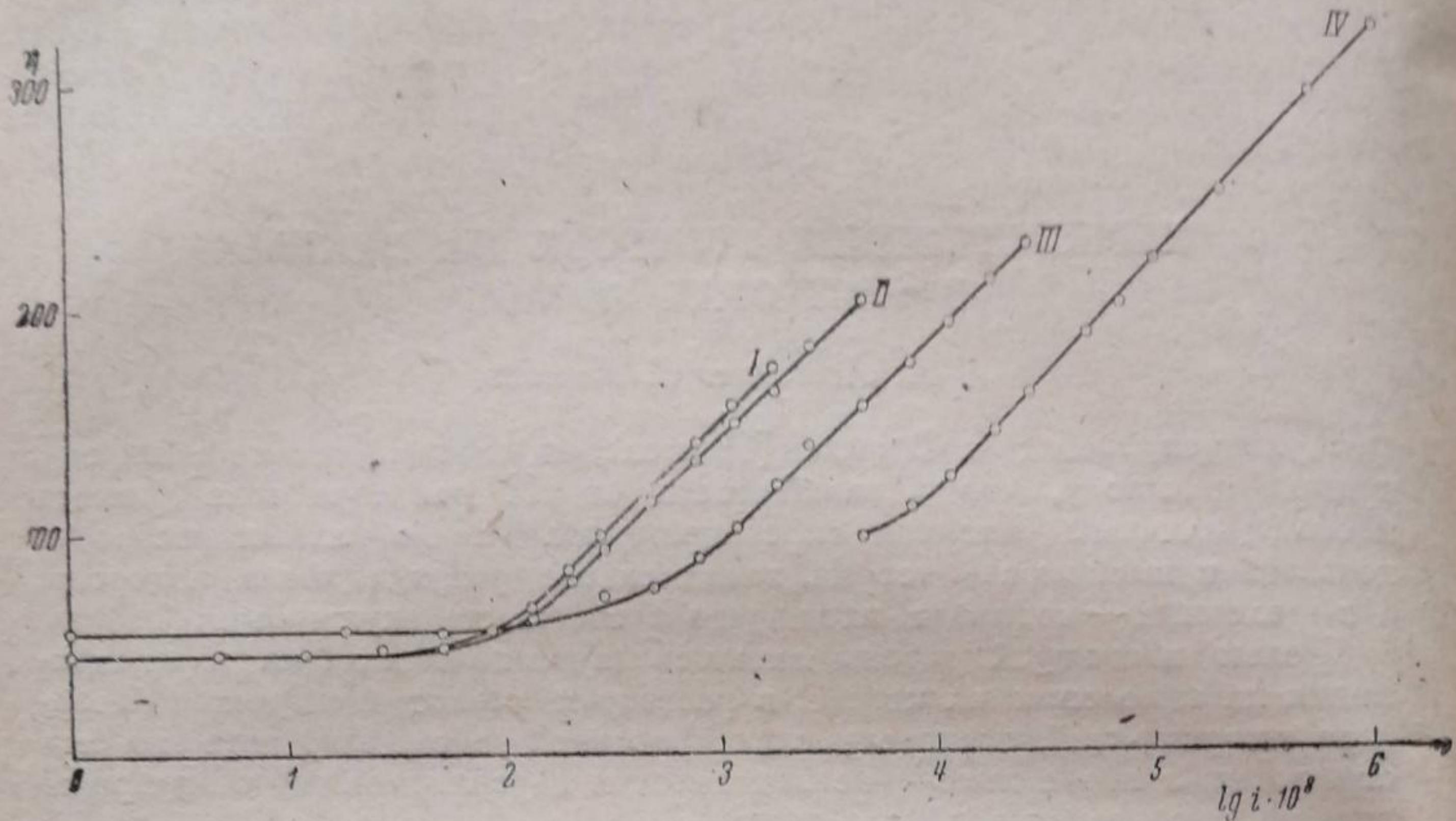


Рис. 1. Растворы HCl : I—0,0015 N ; II—0,012 N ; III—0,085 N ; IV—0,90 N .
Перенапряжение η дано в mV

Рассмотрение полученных кривых показывает, что в 0,0015 N HCl и более разбавленных растворах кривые $\eta - \lg i$ совпадают, т. е. перенапряжение не меняется с концентрацией. В пределах концентраций от 0,01 N до 1 N перенапряжение растет примерно на 58 mV при десятикратном разбавлении. Разница перенапряжения в 0,012 N и 0,0015 N растворе составляет 11 mV .

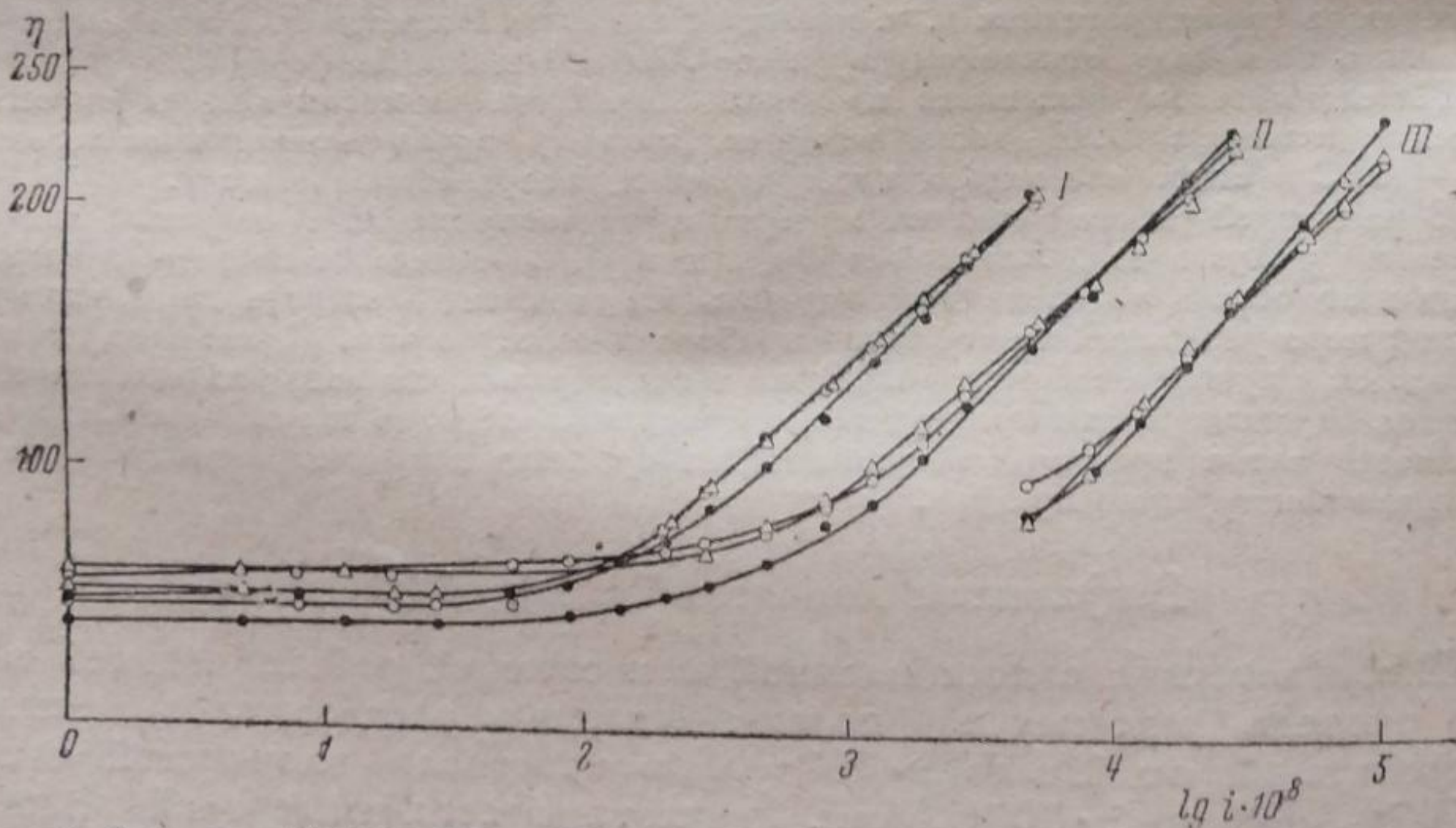


Рис. 2. Растворы H_2SO_4 , HCl и HBr : \circ — HCl ; Δ — HBr ; \bullet — H_2SO_4 ; I—0,012 N ;
II—0,09 N ; III—0,9 N

На рис. 2 сопоставлены результаты измерений в растворах H_2SO_4 , HCl и HBr для разных концентраций. Как видно из чертежа, кривые $\eta - \lg i$ в различных кислотах при одинаковых концентрациях практически совпадают. Кривые в H_2SO_4 имеют несколько более крутой наклон по сравнению с кривыми в HCl и HBr .

Для выяснения зависимости между строением двойного слоя и перенапряжением было изучено влияние нейтральных солей. К растворам H_2SO_4 , HCl , HBr добавлялись соответственно $La_2(SO_4)_3$, $LaCl_3$ и $LaBr_3$. Как видно из рис. 3, в верхней части кривых наблюдается рост перенапряжения и тем сильнее, чем более разведен раствор; в начальной части кривых добавление солей вызывает снижение перенапряжения. Кривые в чистой кислоте и в кислоте с солью пересекаются (рис. 3). Кривые с добавлением солей, как и в растворах чистых кислот H_2SO_4 , HCl , HBr , практически совпадают друг с другом.

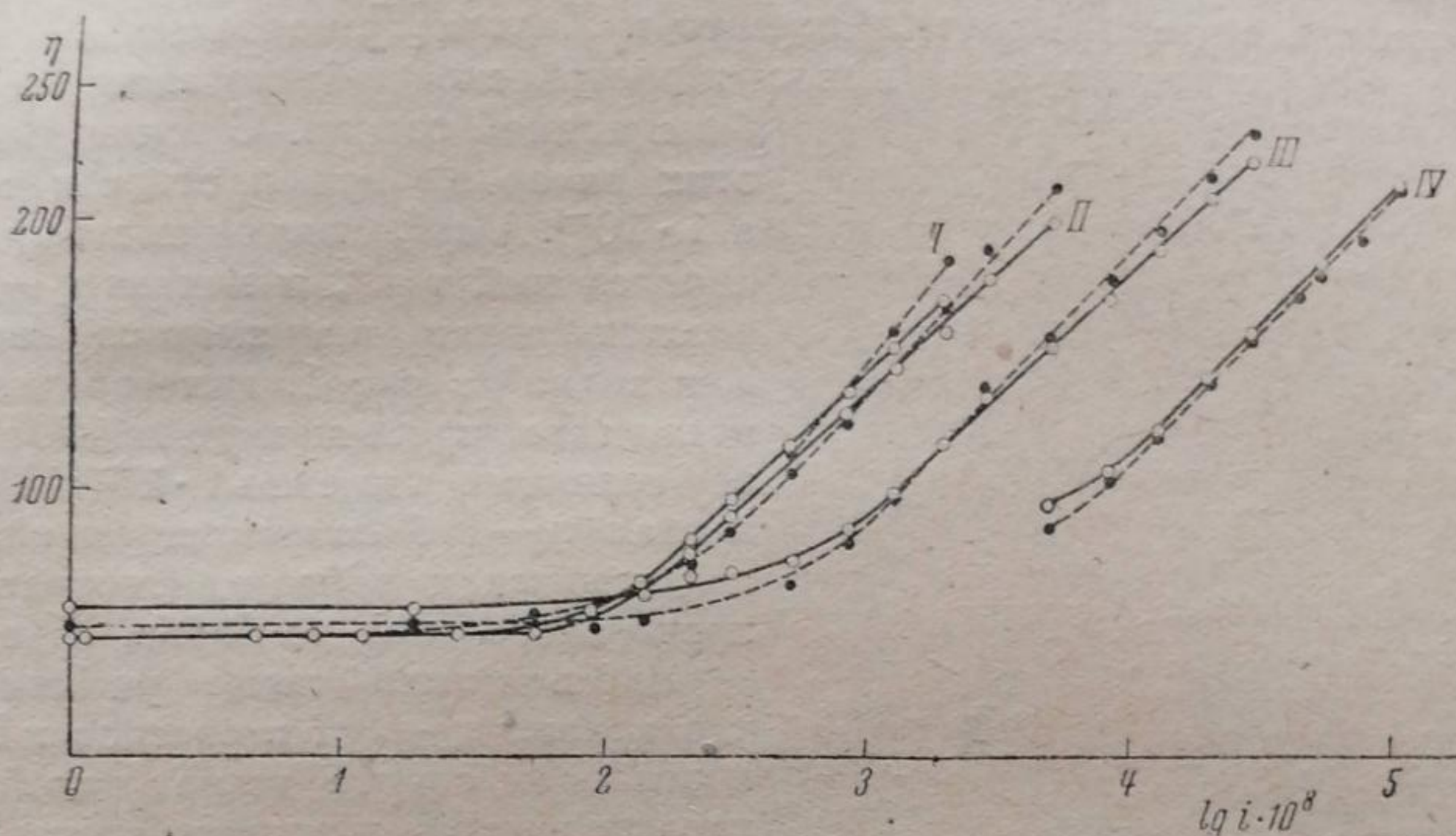


Рис. 3. Влияние $LaCl_3$ на перенапряжение в растворах HCl : \circ — растворы HCl ; \bullet — растворы HCl , с добавлением $1 \cdot 10^{-3} N LaCl_3$; I — $0,0015 N HCl$; II — $0,0012 N HCl$; III — $0,085 N HCl$; IV — $0,90 N HCl$

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать следующие выводы. Перенапряжение на никеле в кислотах для широкого интервала концентраций не может быть, очевидно, объяснено одним каким-либо механизмом. В области концентраций от $0,01 N$ до $1 N$, где при десятикратном разбавлении перенапряжение увеличивается, примерно, на $58 mV$, имеет место электрохимический механизм перенапряжения, связанный с кинетикой разряда ионов водорода в первой или же во второй стадии разряда [1]. В пользу этого предположения говорит не только характер зависимости от концентрации, но и ряд других факторов. Так, более крутой наклон кривых с повышением концентрации (b меняется от $0,093$ до $0,103$ при переходе от $1 \cdot 10^{-3} N$ раствора HCl к $1 N$) обусловлен зависимостью перенапряжения от величины диффузной части двойного слоя или, соответственно, ζ -потенциала.

Из уравнения [4]

$$\eta = \zeta + \frac{2RT}{F} \ln i - \text{const}$$

получается

$$\frac{\partial \eta}{\partial \ln i} = \frac{\partial \zeta}{\partial \ln i} + \frac{2RT}{F},$$

где $\frac{\partial \zeta}{\partial \ln i} < 0$ и, следовательно, наклон кривой меньше, чем $2,3 \frac{2RT}{F}$. С повышением концентрации эта поправка уменьшается и наклон кривой стремится к $2,3 \frac{2RT}{F}$. Влияние ζ -потенциала сказывается также на росте перенапряжения в присутствии нейтральных солей [4]. Величина этого эффекта, наблюдаемого на опыте, сравнивалась с рассчитанной по теории Штерна [5]. В $0,001 N HCl$ при плотности тока $1,89 \cdot 10^{-5} A/cm^2$ ζ -потенциал из опытных данных равен $14 mV$, а рассчитанный по Штерну — $25 mV$.

Здесь, как и на ртути, полученная из опыта величина ζ -потенциала ниже рассчитанной по Штерну [4]. Это расхождение было подробно рассмотрено в работе Левиной и Заринского [6], где оно объяснялось схематичностью теории Штерна.

Таким образом для области концентрации от $0,01 N$ до $1 N$ в пользу электрохимического механизма перенапряжения говорит как концентрационная зависимость, так и уменьшение коэффициента b с ростом концентрации, а также изменение перенапряжения в присутствии нейтральных солей. Все эти явления не могут быть объяснены рекомбинационной теорией.

В последнее время Гориути, Окамото и Хирота [7], пользуясь методом переходного состояния, дали новое теоретическое обоснование рекомбинационной теории. С точки зрения этих авторов, при плотности тока в $1 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$, должен иметь место „предельный ток“, и кривая $\eta - \lg i$ должна резко подниматься вверх. Как видно из рис. 1, даже при плотности тока, превышающей в 1000 раз эту величину, а именно $1 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$, кривая $\eta - \lg i$ сохраняет линейный ход и никаких признаков появления предельного тока не наблюдается.

Здесь можно также упомянуть, что кривые $\eta - \lg i$ в растворах HCl в этиловом спирте имеют такой же характер, что и в водных растворах, но лежат на 128 мВ ниже (рис. 4). Как показали Левина и Зильберфарб [2], на ртути снижение перенапряжения в этих условиях такого же порядка; оно составляет 160 мВ .

Что касается разбавленных растворов, начиная с $0,001 N$ и выше, то наблюдаемая на опыте независимость перенапряжения от концентрации сама по себе не является достаточным признаком для установления

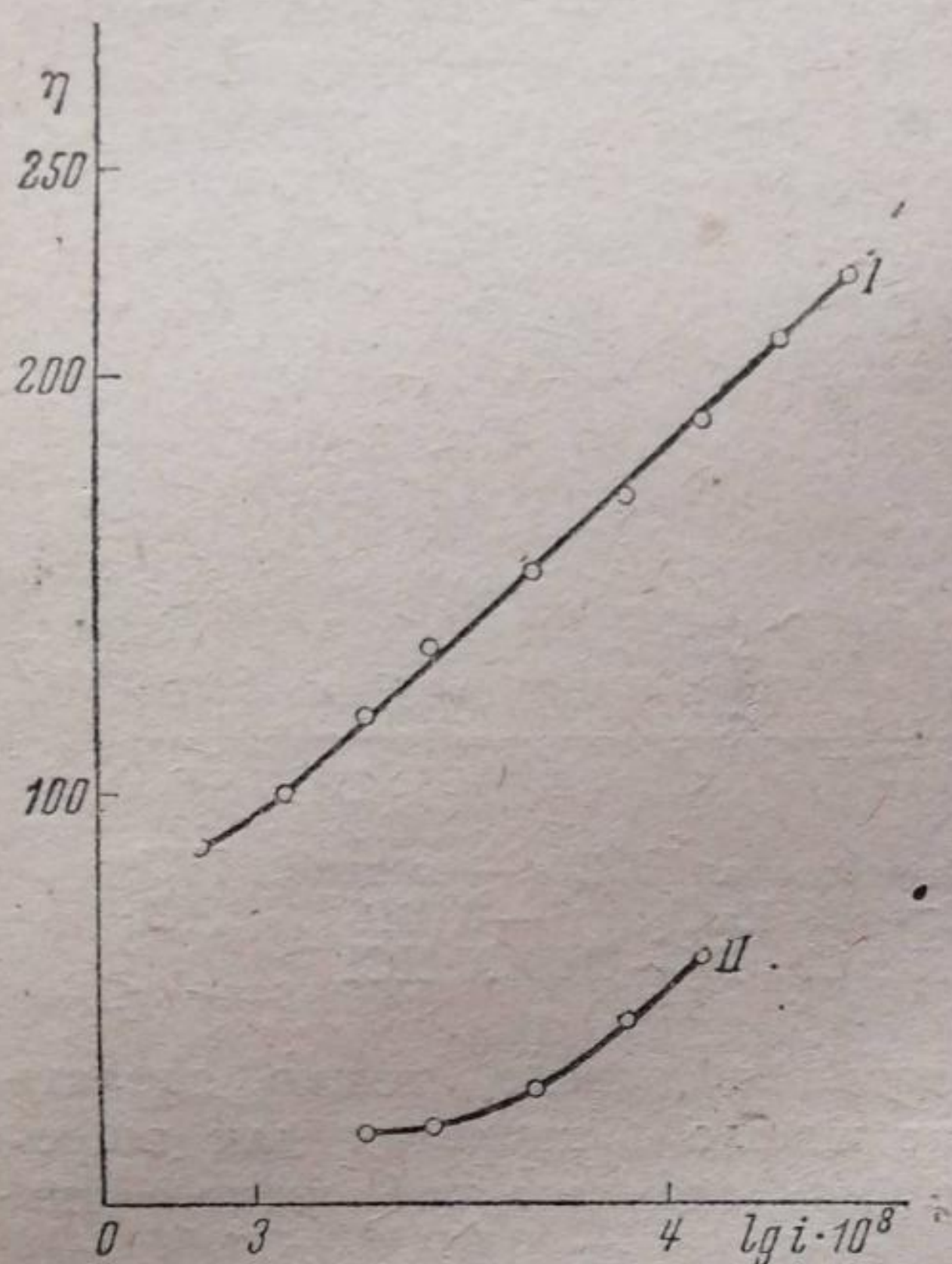


Рис. 4. I — водный раствор $0,085 N \text{ HCl}$; II — раствор $0,08 N \text{ HCl}$ в этиловом спирте

механизма перенапряжения. Независимость перенапряжения от рН раствора находится в согласии с рекомбинационным механизмом. Однако в этом случае, по расчетам Гориути и Окамото [7], следовало бы ожидать при $1 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ появления „предельного тока“.

С другой стороны, если бы имел место электрохимический механизм, то независимость перенапряжения от концентрации могла бы наблюдаться только в растворах чистых кислот; в присутствии же избытка нейтральной соли перенапряжение уже не должно оставаться неизменным, а при разбавлении в десять раз должно возрасти на 58 мВ , как это было показано на ртутном катоде Левиной и Заринским [6]. Наши данные для концентраций ниже $0,01 N$ не подтверждают этого вывода. К сожалению, в растворах более разбавленных, чем $0,001 N$, т. е. в области, где наблюдается независимость перенапряжения от концентрации, в растворах чистой кислоты не удалось изучить влияния солей, а также выяснить вопрос о „предельном токе“. Вследствие низкой электропроводности растворов в этом интервале концентрации, сужается область изучаемых плотностей тока, и поэтому не удавалось дойти до точек пересечения кривых $\eta - \lg i$ в чистой кислоте и с добавлением соли, а также произвести измерения при высоких плотностях тока, при которых можно было ожидать появления „предельного тока“.

В силу этих соображений вопрос о механизме перенапряжения в области растворов от $0,001 N$ и более разбавленных остается пока открытым. Выяснение его предполагается вести путем изучения кинетики обмена дейтерия на никеле в разбавленных растворах.

В заключение остановимся на вопросе влияния природы анионов на перенапряжение.

Как показали Иофа, Кабанов, Кучинский, Чистяков [8], а также Иофа [9], в случае ртутного катода специфическая адсорбция Cl^- и Br^- ионов сильно понижает величину перенапряжения, в особенности в области слабых токов. В нормальных растворах HCl и HBr этот эффект сказывается очень сильно, а для HBr он заметен даже в $0,1 N$ растворе.

Таким образом естественно ожидать, что из хода кривых $\eta - \lg i$ можно делать заключения о капиллярно-активных свойствах различных анионов. Это представляется особенно интересным по отношению к никелю, так как в литературе такие сведения отсутствуют в силу трудности непосредственных измерений. Как показывает рис. 2, кривые в H_2SO_4 , HCl и HBr совпадают, что свидетельствует о том, что на никеле, в противоположность ртути, специфическая адсорбция Cl^- и Br^- ионов отсутствует. Здесь уместно будет остановиться еще подробнее на выяснении характера влияния нейтральных солей на перенапряжение. Как отмечалось выше, кривые $\eta - \lg i$ в чистой кислоте и с добавлением солей пересекаются. В области сравнительно высоких значений плотностей тока перенапряжение выше, чем в чистой кислоте, в области же малых значений — ниже. Подобный факт можно было бы объяснить тем, что точка нуля заряда никеля лежит в области перенапряжения и соответствует пересечению кривых в чистой кислоте и с солью. Факт совпадения этих точек (рис. 3) в H_2SO_4 , HCl и HBr в свою очередь свидетельствует об отсутствии специфической адсорбции ионов Cl^- и Br^- на никеле. Определение положения точки нуля заряда на никеле из кривых $\eta - \lg i$ представляет существенный интерес, поскольку непосредственных измерений этой величины нет¹.

Однако следует отметить, что определение точки нуля при одной концентрации не вполне хорошо согласуется с данными, получаемыми при других концентрациях. Так, если для $0,0015 N$ раствора HCl значение потенциала точки нуля равно $-0,163 - 0,118 = -0,281 V$ ($0,118 V$ — значение перенапряжения в точке пересечения кривых в чистой кислоте и с солью; $-0,163 V$ — потенциал водородного электрода в $0,0015 N HCl$ по отношению к нормальному водородному электроду), то при отсутствии специфической адсорбции для $0,012 N HCl$ потенциал точки нуля должен равняться $-0,281 V$, т. е. кривые в чистой кислоте и в кислоте с солью должны пересекаться при величине перенапряжения $-0,111 - (-0,281) = 0,170 V$ ($-0,111 V$ потенциал водородного электрода в $0,012 N HCl$ по отношению к нормальному водородному электроду). В действительности точка пересечения лежит при $\eta = 0,143 V$, т. е. при значении потенциала на $27 mV$ более положительном, чем это следовало ожидать. Собственно определение точки нуля из пересечения кривых в чистой кислоте и с солью, в иных случаях, недостаточно точно и ее приходится брать как среднюю из близко лежащих точек, примерно в пределах $30 mV$. Это расхождение делается более заметным при переходе в область более концентрированных растворов. Так, уже в $0,085 N HCl$ потенциал точки нуля, найденный из опыта, оказывается смещенным на $90 mV$ в положительную сторону по сравнению со значением, которое получено, если принять за точку нуля пересечение кривых в $0,001 N HCl$. Причины этого расхождения остаются неясными.

¹ Попытка Меллера [10] определить ее измерением величины краевого угла не дала надежных результатов.

Выводы

1. Измерено перенапряжение водорода на никеле в растворах H_2SO_4 , HCl и HBr , в интервале концентраций от $1 N$ до $5 \cdot 10^{-5} N$ и в области плотностей тока от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-2} A/cm^2$.

2. Начальные части кривых $\eta - \lg i$ имеют почти горизонтальный ход; в области более высоких плотностей тока кривые подчиняются уравнению Тафеля $\eta = a + b \lg i$ (с коэффициентом b , равным $0,093 - 0,103$) и сохраняют линейный ход во всем измеренном интервале. Появление „предельного тока“ не наблюдается.

3. Для концентраций от $0,01 N$ до $1 N$ наблюдаемая зависимость перенапряжения от концентрации свидетельствует о наличии электрохимического механизма перенапряжения, связанного с кинетикой разряда ионов водорода. В области более разбавленных растворов перенапряжение не изменяется с концентрацией.

4. Показано, что перенапряжение водорода на никеле имеет одинаковое значение в растворах H_2SO_4 , HCl и HBr . В пределах изученных концентраций специфическая адсорбция Cl' и Br' ионов на никеле не наблюдается.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы и внимательное отношение к работе.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
29 октября 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Журнал физич. химии, **13**, 916, 1939.
2. S. Lewina a. M. Silberfarb, Acta Physicochimica URSS, **4**, 275, 1936.
3. F. Bowden a. E. Rideal, Proc. Roy. Soc., London, **A 120**, 86, 1928.
4. A. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 164**, 121, 1933.
5. O. Stern, Z. Elektrochem., **30**, 508, 1924.
6. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии, **10**, 586, 1937.
7. G. Okamoto, J. Horiuti a. K. Hirota, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **29**, 223, 1936.
8. З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский, Ф. Чистяков, Журнал физич. химии, **13**, 1105, 1939.
9. З. Иофа, Журнал физич. химии, **13**, 1435, 1939.
10. H. Möller, Z. physik. Chem., **65**, 226, 1908.

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ РТУТИ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

III. КАПИЛЛЯРНО-АКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

А. Муртазаев и И. Игамбердыев

Первая часть данной работы¹ была посвящена разработке методики измерения электрокапиллярных кривых ртути в жидком аммиаке и получению кривых в присутствии неорганических электролитов.

В жидком аммиаке хорошо растворимы многие органические вещества, которые в воде нерастворимы или мало растворимы. Поэтому представляло большой интерес получение электрокапиллярных кривых в присутствии таких органических веществ. В качестве капиллярно-активных органических веществ нами был взят ряд ароматических углеводородов, которые, как правило, в воде практически нерастворимы.

Методика измерения была в точности такая же, как в первой части работы. Все измерения производились при 0°. В качестве неполяризуемого электрода была взята ртуть в 1 *N* растворе NH₄NO₃. В отличие от первой части работы, где в качестве основного электролита был взят 1 *N* раствор NH₄NO₃, здесь мы применяли 0,1 *N* NH₄NO₃, так как в 1 *N* растворе NH₄NO₃ растворимость органических веществ сильно понижалась. На результатах измерения эта замена не отражалась, так как в области максимума электрокапиллярные кривые в 1 *N* растворе и в 0,1 *N* растворе NH₄NO₃ совпадают. Кривая в 0,1 *N* растворе идет к концу ветви лишь немного более полого.

Для обновления поверхности перед каждым измерением из капилляра выпускалось несколько капель ртути. Каждое значение измерялось по 3—4 раза и брались средние цифры. За время измерения растворенное в правой пробирке сосуда *H* (рис. 1 в первой части работы) органическое вещество не проникало в левую пробирку с неполяризуемым электродом, благодаря плотному стеклянному фильтру, разделяющему обе пробирки сосуда *H*, что подтверждалось постоянством потенциала неполяризуемого электрода.

Таблица 1

Понижение поверхностного натяжения ртути $\Delta\sigma$ в жидком аммиаке в максимуме электрокапиллярной кривой при прибавлении к 0,1 *N* раствору NH₄NO₃ различных углеводородов ароматического ряда

Название углеводорода	Формула	Концентрация в <i>M</i>	$\Delta\sigma$ дин/см
Бензол	C ₆ H ₆	0,5	1,94
"	C ₆ H ₆	1,0	2,38
Тулуол	C ₆ H ₅ CH ₃	0,5	6,15
Ксилол	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,5	13,02
Мезитилен	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	0,5	14,57
Этилбензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	0,5	10,69
Пропилбензол	C ₆ H ₅ C ₃ H ₇	0,5	13,28
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	0,5	4,21
"	C ₆ H ₁₂	Насыщ. (~ 1 <i>M</i>)	6,80
Нафталин	C ₁₀ H ₈	Насыщ. (~ 0,2 <i>M</i>)	10,69
Тетралин	C ₁₀ H ₁₂	Насыщ. (~ 0,2 <i>M</i>)	17,16

¹ А. Муртазаев, Журнал физич. химии, 13, 350, 1939.

Были измерены электрокапиллярные кривые со следующими органическими веществами: бензол, толуол, ксилол, мезитилен, этилбензол, пропилбензол, циклогексан, нафталин и тетралин. В каждом отдельном случае данное органическое вещество растворялось в 0,1 N растворе NH_4NO_3 , служившем в качестве основного электролита. Полученные результаты представлены на кривых рис. 1, 2, 3 и в табл. 1.

σ дин/см

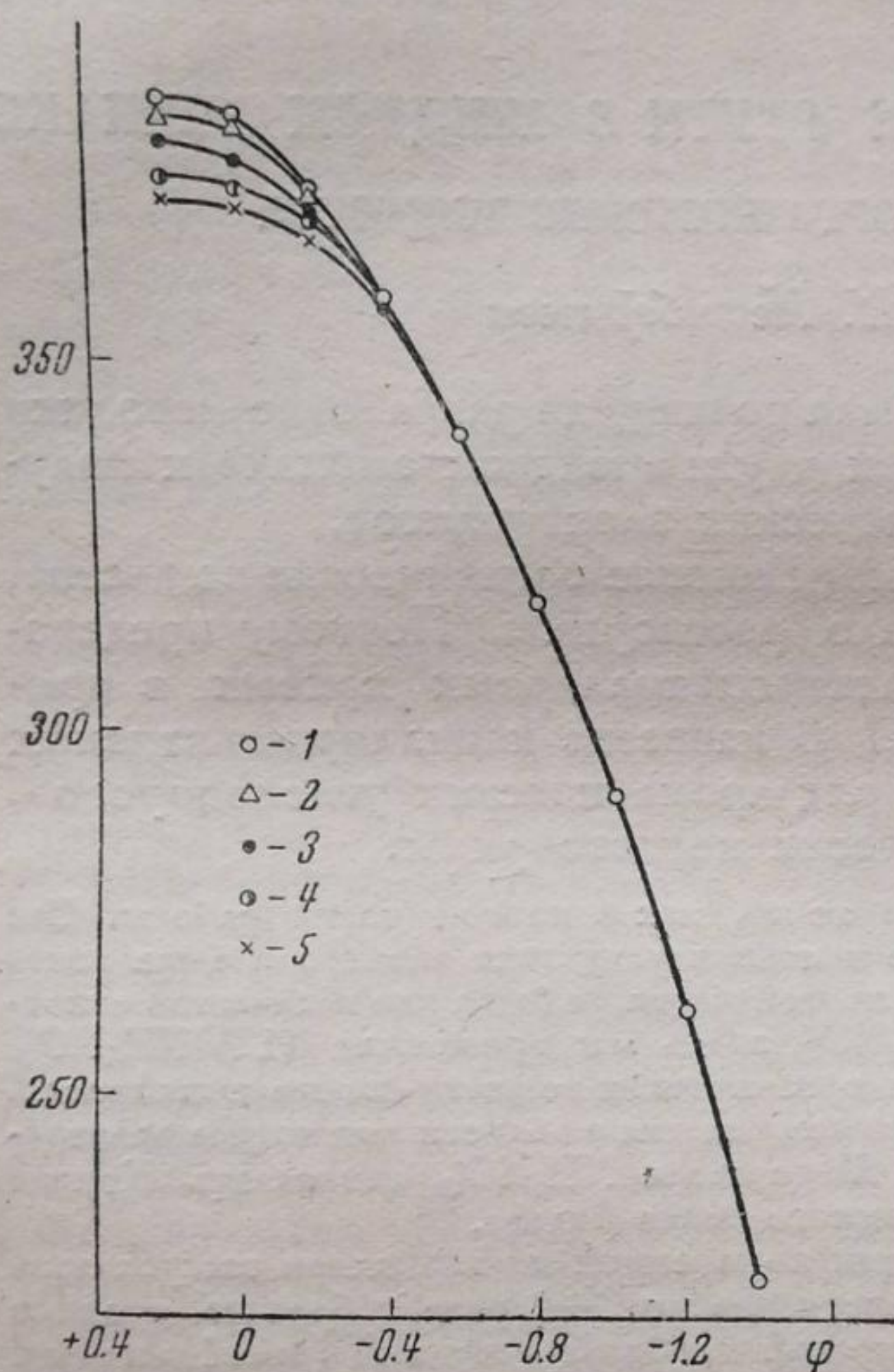


Рис. 1. 1 — 0,1 N NH_4NO_3 ;
2 — 0,1 N NH_4NO_3 + 0,5 M C_6H_6 ;
3 — 0,1 N NH_4NO_3 + 0,5 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$;
4 — 0,1 N NH_4NO_3 + 0,5 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$;
5 — 0,1 N NH_4NO_3 + 0,5 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$

σ дин/см

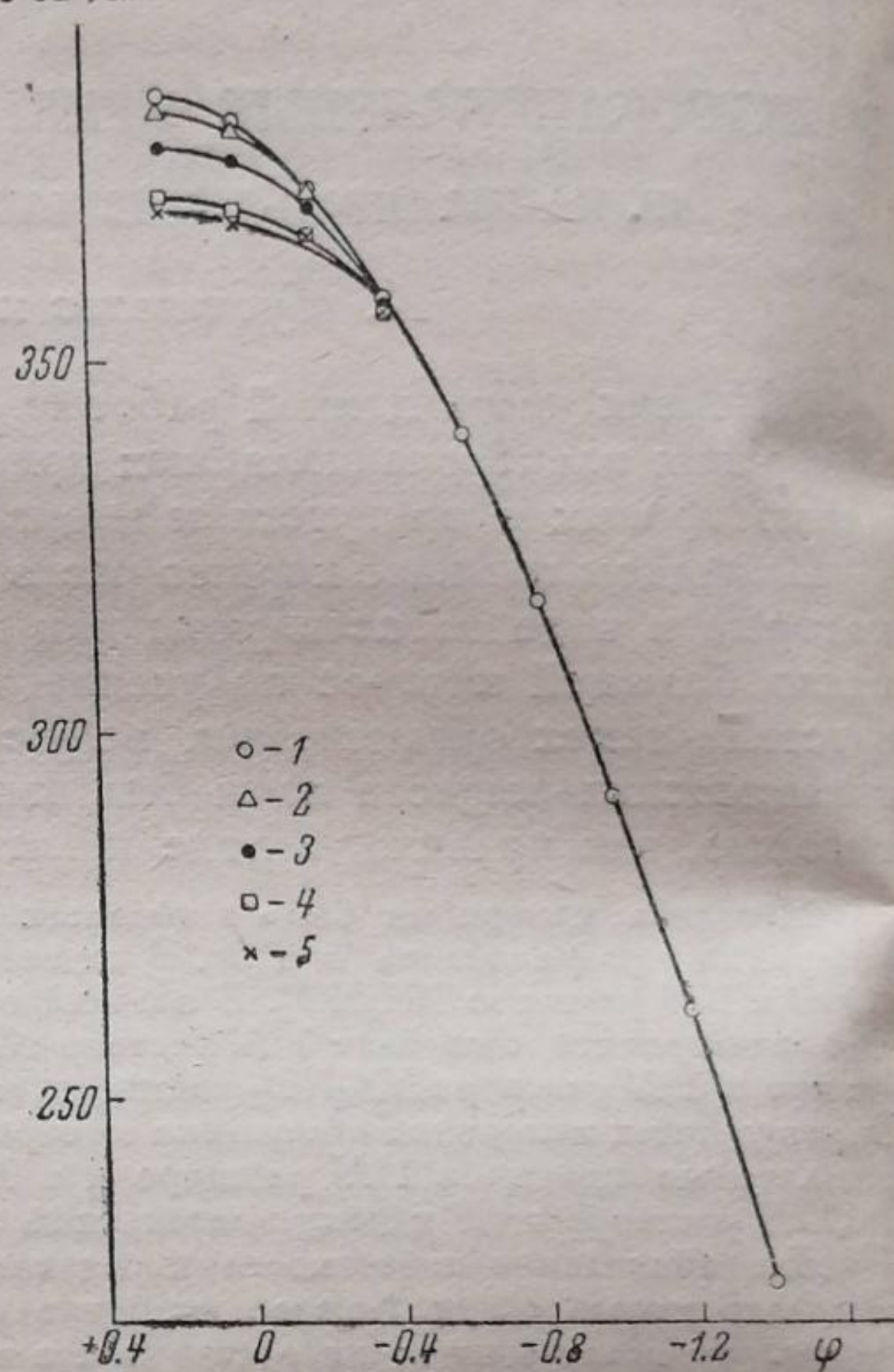


Рис. 2. 1 — 0,1 N NH_4NO_3 ;
2 — 0,1 N NH_4NO_3 + 0,5 M C_6H_6 ;
3 — 0,1 N NH_4NO_3 + 0,5 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$;
4 — 0,1 N NH_4NO_3 + 0,5 M $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$;
5 — 0,1 N NH_4NO_3 +
+ 0,5 M $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$

Как видно из кривых рис. 1, 2 и 3, адсорбция органического вещества почти прекращается при поляризации $-0,4$ V. При дальнейшем увеличении катодной поляризации кривая с органическим веществом сливается с основной кривой в 0,1 N растворе NH_4NO_3 . Все кривые обрываются при значении поляризации $+0,2$ V, так как при более положительных значениях не удавалось измерить из-за окисления поверхности ртути и прилипания ее к капилляру. Судя по тому, что кривая в 0,1 N NH_4NO_3 между значениями 0,0 V и $+0,2$ V идет очень плоско, можно заключить, что, повидимому, окисление ртутной поверхности начинается сейчас же при переходе в анодную ветвь кривой.

При всех наших измерениях нам не удалось обнаружить смещения максимума электрокапиллярной кривой при прибавлении органического вещества к 0,1 N раствору NH_4NO_3 . Поэтому ничего нельзя сказать о характере ориентации молекул органического вещества на границе раздела жидкий аммиак—ртуть. Возможно, что смещение максимума мы не могли обнаружить благодаря тому, что нам не удалось достигнуть максимума в основной кривой (кривая в 0,1 N растворе NH_4NO_3) из-за окисления поверхности ртути при анодных поляризациях.

Как показали З. Иофа и Румянцева¹, ароматические углеводороды в растворе в метиловом спирте дают смещение максимума электрокапиллярной кривой ртути. Например, ими были получены смещения максимума с бензолом, циклогексаном, нафталином и тетралином.

Из кривой рис. 1 и табл. 1 видно, что величина адсорбции ароматических углеводородов на ртути возрастает с появлением боковой цепи (переход от бензола к толуолу) и увеличивается с увеличением длины последней (толуол, этилбензол, пропилбензол), т. е. здесь наблюдается такая же закономерность, как при адсорбции капиллярно-активных веществ из водного раствора (правило Траубе). Увеличение адсорбции наблюдается и при последовательном замещении водорода в бензольном кольце на метильную группу (рис. 2, переход от бензола к толуолу, ксилолу и мезитилу). При переходе от бензола к циклогексану (рис. 3) увеличение числа атомов водорода в бензольном кольце за счет разрыва двойной связи дает незначительное увеличение адсорбции. Напротив, переход к нафталину и тетралину дает резкое увеличение адсорбции, что объясняется увеличением размеров самой молекулы углеводорода.

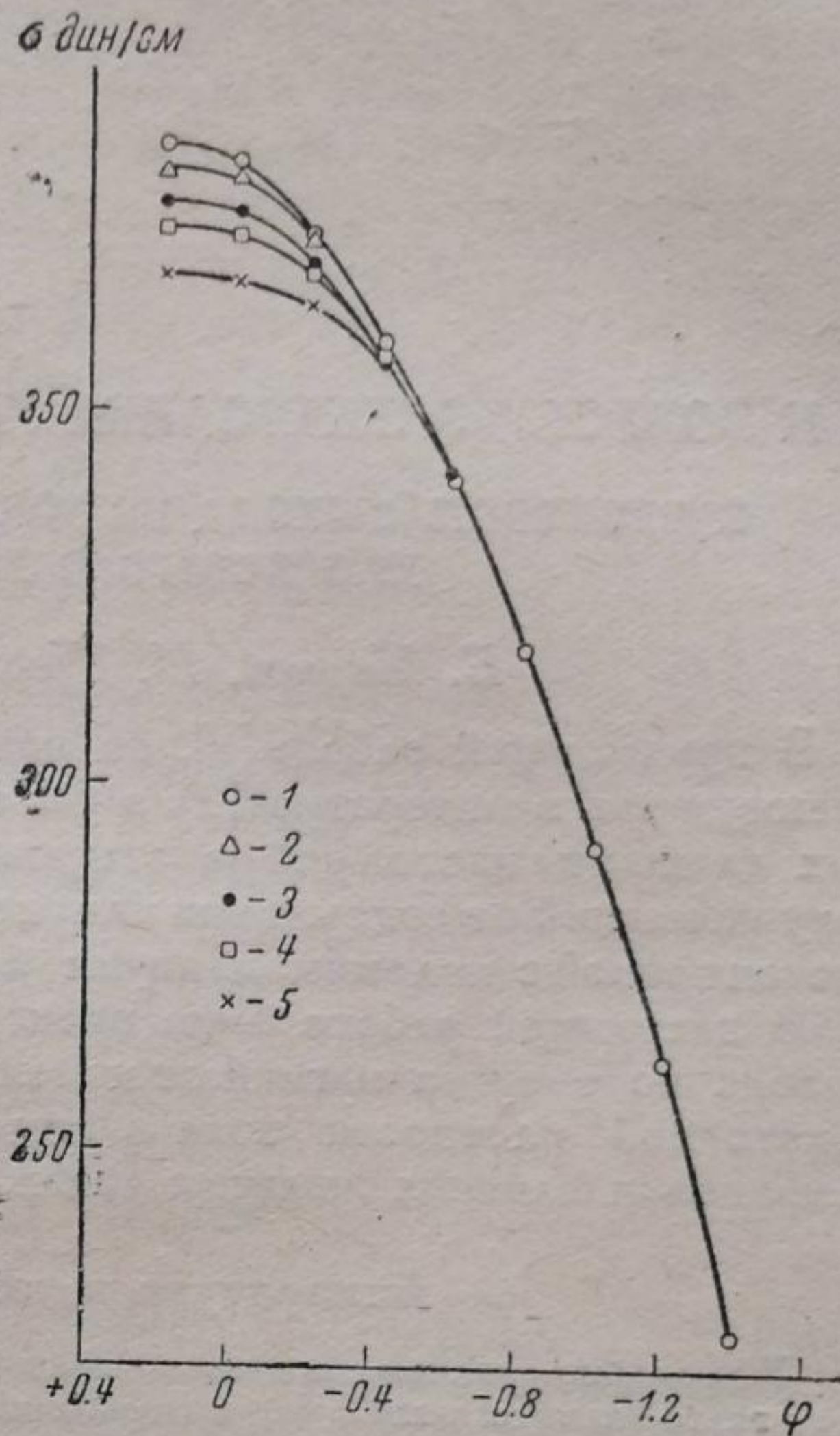


Рис. 3. 1—0,1 N NH_4NO_3 ;
2—0,1 N NH_4NO_3 насыщ. бензол;
3—0,1 N NH_4NO_3 насыщ. циклогексан;
4—0,1 N NH_4NO_3 насыщ. нафталин;
5—0,1 N NH_4NO_3 насыщ. тетралин

Выводы

1. Получены электрокапиллярные кривые ртути в жидком аммиаке в присутствии ряда ароматических углеводородов.
2. Показано, что ароматические углеводороды в жидком аммиаке понижают поверхностное натяжение ртути, причем величина этого понижения увеличивается с удлинением боковой цепи, с увеличением числа атомов в бензольном кольце и с удвоением бензольного кольца.

Ташкент
Среднеазиатский государственный
университет
Кафедра физической химии

Поступило в редакцию
16 октября 1939 г.

¹ Еще неопубликованная работа, выполненная в лаборатории электрохимии 1-го МГУ.

К ВОПРОСУ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСПЛАВЛЕННОГО КАРНАЛЛИТА ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ПО ТОКУ НА МАГНИЙ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИСТОГО МАГНИЯ В РАСПЛАВЕ

Б. Марков, И. Щербаков и В. Калитова

В предыдущей работе [1], на основе экспериментального материала, имеющегося в литературе [2], а также отчасти некоторых экспериментальных данных из настоящей работы, мы показали, что зависимость выхода по току на магний от содержания хлористого магния в электролите представляется кривой с изломом и двумя ветвями, имеющими различный наклон.

В настоящей работе была экспериментально исследована зависимость выхода по току на магний от изменения концентрации хлористого магния и катодной плотности тока в химически чистых электролитах и при устранении влияния анодных газов.

Аппаратура и методика измерений

Устранение влияния продуктов анодного процесса может быть в некоторой степени достигнуто значительным диафрагмированием электродных отделений или же применением магниевого анода. Так как диафрагмирование связано с усложнением опыта (повышенный вольтаж, подбор стойких диафрагм и т. п.), а кроме того, не исключает полностью обратной реакции продуктов электролиза, мы предпочли жидкий магниевый анод. Последний представлял собой крючкообразную трубку, наполненную металлом.

Трубки изготовлялись из прозрачного кварца, имели внутренний диаметр от 8 до 12 мм и толщину стенок не менее 2 мм. Со стороны длинного конца трубки к металлу подводилась вставленная в фарфоровую трубку железная проволока, которая служила для подвода тока.

Такая форма анода, как показали опыты, препятствовала всплыванию магния, вследствие давления столба электролита, и обеспечивала хороший подвод тока (мы рекомендуем это устройство при решении аналогичных вопросов). Катодом служил железный стержень (диаметром от 2 до 8 мм), изолированный в верхней нерабочей части фарфоровой трубкой, которая, в особенности при применении больших плотностей тока, лишь незначительно погружалась в электролит.

Температура измерялась Pt—Pt/Rh-термопарой; постоянство температуры обеспечивалось с помощью тиратронного терморегулятора. Схематический чертеж примененной электролитической ячейки представлен на рис. 1.

Сплав $KCl \cdot NaCl$ готовился из прокаленных х. ч. солей; обезвоживание х. ч. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ проводилось обычным путем, с применением хлористого аммония.

Выход магния по току определялся по осевшему на катоде магнию; с этой целью катод по окончании эксперимента, после полного очищения от электролита¹, погружался в слабый раствор соляной кислоты. При этом весь магний и частично железо переходили в раствор. Полученный таким образом раствор после отделения железа анализировался на

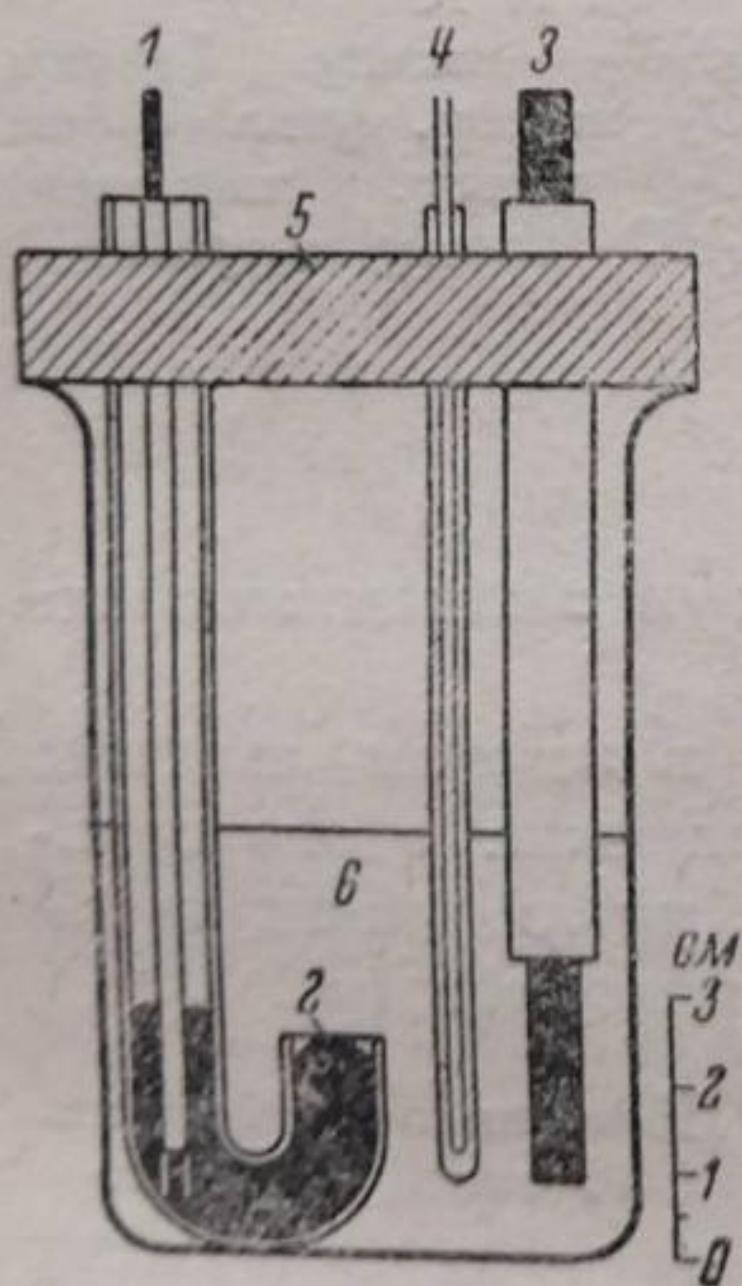


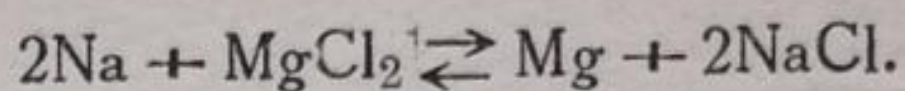
Рис. 1. 1 — подвод тока к аноду; 2 — жидкий магний в кварцевой трубке; 3 — железный катод; 4 — термопара; 5 — серпентиновая крышка; 6 — расплавленный электролит $KCl \cdot NaCl + nMgCl_2$

¹ Оставшаяся незначительная часть электролита на катоде, естественно, также переходила в раствор при растворении магния; однако, связанная с этим ошибка в определении выхода по току, как показал ориентировочный подсчет, не достигала 0,1% и поэтому не принималась во внимание.

общее содержание $MgCl_2$. Для определения части магния, перешедшей с катода в электролит, электролит после отбора пробы для анализа на содержание $MgCl_2$ мелко дробился и просеивался через несколько сит. Отсеянные шарики магния частично, вместе с электролитом растворялись в $\sim 0,01 N$ растворе соляной кислоты. Общее содержание магния в электролите рассчитывалось по выделившемуся водороду. Количество электричества определялось медным кулонометром, последовательно включенным в цепь. Порядок проведения опытов был следующий: после расплавления в фарфоровом стакане, вставленном в нихромовую печь, навески $KCl \cdot NaCl$ и $MgCl_2$, в стакан переносился заранее приготовленный в отдельной печи анод.

После достижения температуры $700^\circ C$ (температура держалась в интервале $\pm 2^\circ C$), при которой производились все измерения, катод погружался в электролит и затем включался постоянный ток. По окончании опыта катод осторожно извлекался так, чтобы с него стек весь расплавленный электролит; извлекался анод, а затем, после отбора пробы кварцевой запаянной трубкой, электролит выливался в алюминиевую чашку. В первых опытах пробы для анализа на $MgCl_2$ в электролите отбирались перед включением постоянного тока и после опыта, но в дальнейшем, так как содержание $MgCl_2$ в них отличалось незначительно (на десятые доли процента и меньше), электролит анализировался только после электролиза. Постоянство содержания $MgCl_2$ в расплаве обуславливалось тем, что увеличение концентрации его из-за превышения анодного выхода по току над катодным компенсировалось частично гидролизом $MgCl_2$ с поверхности расплава. Поверхность расплава не защищалась от проникновения воздуха по следующим соображениям.

Для каждого состава электролита в расплаве должно установиться равновесие



Очевидно, что увеличение содержания щелочи в электролите должно сдвигать равновесие вправо. Для устранения этого расплав приводился в соприкосновение с воздухом. Кроме того, щелочные металлы уходились из расплава при соприкосновении со стенками фарфорового стакана, восстанавливая фарфор.

Результаты опытов

По условиям опытов (постоянство температуры электролита и отсутствие механического перемешивания) можно ожидать, что по мере экстракции $MgCl_2$ из расплава должна установиться ясно выраженная „предельная“ концентрация $MgCl_2$ (для данной плотности), ниже которой происходит разряд щелочных металлов.

В соответствии с этим, как ранее было показано [2, 1], выход по току на магний можно представить следующим образом:

$$\alpha_{Mg} = \frac{[n_{MgCl_2}]_i}{[n_{MgCl_2}]_{пред}},$$

где $[n_{MgCl_2}]_{пред}$ — „предельная“¹ концентрация $MgCl_2$ в электролите; $[n_{MgCl_2}]_i$ — концентрация $MgCl_2$, меняющаяся от 0 до предельной.

Результаты 28 опытов приведены в табл. 1 и на рис. 2.

„Предельные“ концентрации $MgCl_2$ в расплаве при различных плотностях тока, найденные по рис. 2, следующие:

Плотность тока	Мол. % $MgCl_2$
0,10—0,12	1,4
0,20—0,25	2,8
0,6—0,7	4—5
0,8—0,9	6—7

Следует заметить, что близкие величины „предельных“ концентраций получаются из произведенных ранее поляризационных измерений в этой системе [3].

Как видно из рис. 2, линейная зависимость между выходом по току на магний и содержанием $MgCl_2$ в расплаве имеет место только при низких плотностях тока (кривые I и II).

¹ При „предельной“ концентрации $MgCl_2$ выход тока $\cong 1$.

Таблица 1
 Электролит: $KCl \cdot NaCl + n MgCl_2$; $t = 700^\circ C$

Содержание $MgCl_2$ в электролите, мол. %	Количество Ah по кулонометру	Количество полученного магния, г			Выход по току на магний α_{Mg}
		с катода	из электролита	всего	

Катодная плотность тока = 0,10—0,12 А/см²*

0,85	0,934	0,0626	0,1243	0,1869	0,441
0,95	1,010	1,1374	0,2104	0,3478	0,759
1,20	0,990	0,2432	0,0959	0,3391	0,755
1,25	0,995	0,1758	0,1842	0,3600	0,797
1,25	0,987	0,2985	0,0621	0,3606	0,805
1,92	0,981	0,4070	0,0382	0,4452	1,000

Катодная плотность тока = 0,20—0,25 А/см²**

0,75	0,987	0,107	0,014	0,121	0,270
0,85	0,998	0,1035	0,0055	0,1090	0,241
1,30	0,995	0,1405	0,0980	0,2386	0,517
1,40	0,991	0,2176	0,0222	0,2398	0,533
1,80	1,028	0,2701	0,0333	0,3034	0,651
2,20	1,063	0,3914	0,0038	0,3952	0,819
2,40	1,074	0,4191	0,0055	0,4246	0,872
2,95	1,013	0,4495	0,0000	0,4495	0,978
3,30	0,985	0,4342	0,0033	0,4375	0,978
5,60	0,982	0,4120	0,0239	0,4359	0,951
5,75	0,986	0,3914	0,0556	0,4470	0,999

Катодная плотность тока = 0,60—0,70 А/см²***

1,70	0,974	0,0949	0,0507	0,1456	0,329
2,35	0,964	0,0788	0,0834	0,1622	0,371
2,70	0,947	0,2980	0,0382	0,3362	0,781
3,05	1,010	0,1918	0,1373	0,3291	0,718
4,00	0,998	0,2651	0,1570	0,4221	0,932
4,60	0,986	0,2802	0,1373	0,4175	0,933
4,65	0,812	0,2802	0,1809	0,4611	0,994
5,65	0,997	0,4066	0,0474	0,4540	1,002

Катодная плотность тока = 0,80—0,90 А/см²****

3,50	1,000	0,0778	0,0915	0,1693	0,373
3,65	0,981	0,0677	0,1581	0,2258	0,508
4,45	0,975	0,1887	0,1602	0,3489	0,789

* Поверхность катода покрыта отдельными „островками“ полуслившихся капелек металла.

** Катод покрыт мелкими каплями металла, равномерно по всей рабочей поверхности.

*** Поверхность катода ровно покрыта металлом (как бы „оплавлена“); часто на конце катода образовывался монолитный слиток магния.

**** Поверхность катода равномерно покрыта металлом (как бы „оплавлена“).

Для больших плотностей тока наблюдается иной ход кривых (III и IV), при большей разбросанности точек. Здесь, повидимому, играют большую роль следующие обстоятельства:

1) заметные колебания истинной плотности тока от опыта к опыту вследствие изменения действующей поверхности катода при осаждении магния;

2) перенос ионов магния к катоду не только путем диффузии, но также благодаря значительному градиенту потенциала в электролите;

3) изменение толщины диффузионного слоя у электрода.

„Смачиваемость“ катода металлом. Смотря по тому, при какой плотности тока протекал электролиз, магний оседал на катоде или в форме мелких шариков, располагающихся отдельными островками (плотность тока $0,1 \text{ A/cm}^2$) или в виде более крупных, полуслившихся ($0,2-0,3 \text{ A/cm}^2$), или, наконец, в виде ровного слоя и сплошной капли ($0,6-0,9 \text{ A/cm}^2$), независимо от состава электролита (в пределах изученного диапазона).

Из этих наблюдений можно заключить, что повышение плотности тока на катоде способствует сливаемости осаждаемого металла; очевидно, также имеет значение относительное количество металла, осаждаемого на единицу поверхности¹.

Изменение распределения металла на катоде приводило, естественно, к изменению плотности тока по сравнению с рассчитываемой из геометрических размеров рабочей части железного катода, поэтому в таблицах и графике приведены откорректированные, с учетом изменения, величины с указанием возможных отклонений.

В техническом электролизе, конечно, нельзя избежать влияния обратных реакций на выход тока. Кроме того, как показано ранее [4], очень большое влияние на выход тока имеет образование диафрагмирующего слоя на катоде [5] и др. Таким образом при пользовании данными настоящей работы для установления режима технического электролиза требуется учитывать ряд обстоятельств, влияние которых на выход по току может быть значительно более существенным, нежели рассмотренные выше. Однако полученные в настоящей работе данные позволяют оценить величину максимального выхода тока. Например, ясно, что при плотности $0,5 \text{ A/cm}^2$ трудно получить выход тока более 80%, при содержании MgCl_2 менее 3 мол. % в электролите, без специальных мероприятий.

Выводы

1. Произведено определение выходов по току при осаждении магния из расплавленной системы $\text{KCl} \cdot \text{NaCl} + n\text{MgCl}_2$ при изменении содержания MgCl_2 от 0 до 6 мол. % и плотности тока $0,1-0,9 \text{ A/cm}^2$.

2. Для средних плотностей тока заметное выделение щелочных металлов при электролизе расплавленного карналлита наступает при значительном обеднении электролита хлористым магнием (несколько процентов); при этом выход по току на магний, по мере

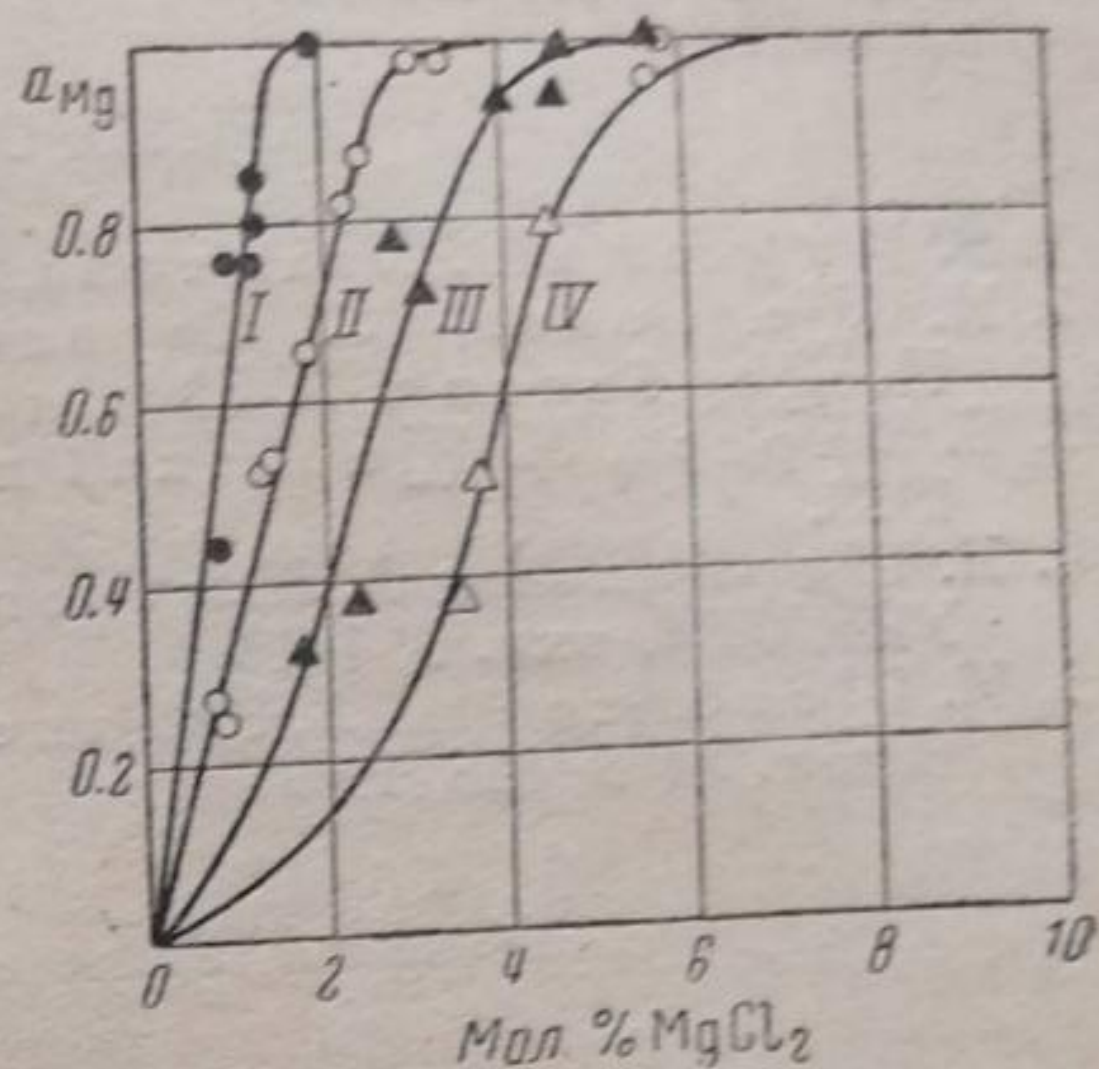


Рис. 2. Зависимость выхода по току на магний от содержания MgCl_2 в расплаве при различных плотностях тока. Электролит: $\text{KCl} \cdot \text{NaCl} + n\text{MgCl}_2$; $t = 700^\circ \text{C}$. Плотность тока (в A/cm^2): I — $0,10-0,12$; II — $0,20-0,25$; III — $0,60-0,70$; IV — $0,80-0,90$

¹ Этот вопрос предполагается исследовать подробнее в дальнейшем.

дальнейшей экстракции, резко падает до нуля. Выход по току (a_{Mg}), в зависимости от содержания $MgCl_2$ в расплаве, для средних плотностей тока ($0,1—0,3 \text{ A/cm}^2$) меняется линейно.

3. Подмечен параллелизм между смачиваемостью катода магнием и плотностью тока. Низкие плотности тока способствуют образованию мелкодисперсного металла.

Свердловск
УНИХИМ
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию
21 сентября 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Марков и В. Калитова, Журнал физич. химии, 13, 1559, 1939.
2. И. Щербаков, С. Карпачев и др., Журнал хим. пром., 7, 1900, 1930;
И. Щербаков и Л. Юманова, Калий, 3, 14, 1937.
3. Б. Марков, И. Щербаков и В. Калитова, Журнал физич. химии, 13, 1472, 1939.
4. И. Щербаков и Л. Юманова. Работы УНИХИМ 1935—1937 гг. (Отчеты); Труды УНИХИМ, вып. 3, 1940.
5. И. Щербаков и Л. Юманова, ЖЦМ, 14, № 1, 84, 1939; Журнал прикладн. химии, № 6, 826, 1939.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМ СОЛЯНОКИСЛЫЙ ПИРИДИН — ПИРИДИН И СОЛЯНОКИСЛЫЙ ПИРИДИН — ВОДА

С. З. Штамова

Попытка приложить закон разведения Оствальда к неводным растворам является вполне естественной. Однако в процессе развития исследований здесь пришлось столкнуться с серьезными трудностями.

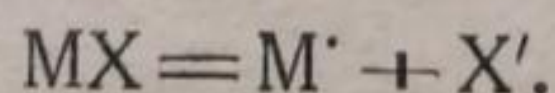
В некоторых случаях молекулярная электропроводность уменьшается с разбавлением, вместо того чтобы увеличиваться до определенного предела. Многочисленные опыты, поставленные в этом направлении, показали, что электролитом в таких системах являются определенные химические соединения между компонентами раствора [1]. Это положение справедливо не только для систем, образованных двумя неэлектролитами, но также и для систем, в которых один или оба компонента проводят ток в индивидуальном жидком состоянии [2].

Все классические теории электропроводности игнорируют химическое взаимодействие между компонентами и рассматривают только такой случай, в котором один компонент является электролитом, а другой играет лишь роль среды. Системы же, в которых отступления от закона разведения объясняются образованием нового химического соединения, теория относит к аномальным и не рассматривает их; отсюда вытекает невозможность сопоставления результатов этих работ с теми закономерностями, которые устанавливает классическая теория.

Для того чтобы возможно было подойти к простейшей классической модели проводящей системы, М. И. Усановичем и его сотрудниками был изучен целый ряд систем, в которых не образуется соединения между компонентами, и один из компонентов проводит ток в индивидуальном жидком состоянии: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 - \text{HNO}_3$, $\text{CCl}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ и др.

Экспериментальные данные показали, что в этих системах электролитами являются ассоциированные молекулы серной и азотной кислот. Таким образом эти случаи также не дают материала для сопоставления их с теорией.

Изучение систем $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ является следующей попыткой проверить в широком диапазоне концентраций, будет ли в данном случае один компонент играть роль индифферентной среды, в которой другой компонент диссоциирует по простой схеме:



При подборе компонентов мы руководствовались следующим:

1. Компоненты не должны образовывать соединения друг с другом.
2. Электролит по строению должен близко подходить к типу простых бинарных солей типа MX.
3. Температура плавления выбранной соли должна быть возможно более низкой, для того чтобы можно было без особых затруднений произвести измерение на всем интервале концентраций.

Обе системы были изучены по электропроводности и вязкости, для того чтобы можно было подсчитать приведенные удельную и молекулярную электропроводности систем, а по вязкости судить о наличии соединения в системе, как это общепринято в физико-химическом анализе.

Приготовление препаратов

Пиридин сушился над едким калием и подвергался фракционированной перегонке. Отбиралась фракция с температурой кипения 116° при 760 мм. Эта фракция еще раз просушивалась, вторично перегонялась и запаивалась в ампулы. Электропроводность полученного пиридина (при 10°) равнялась $0,610 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, вязкость (при 30°) 0,00826 пуаза.

Солянокислый пиридин получался действием соляной кислоты на пиридин. Вода, введенная в реакцию вместе с HCl, отгонялась, а оставшийся в колбе белый осадок переносился в другую колбу и подвергался фракционированной перегонке. Отбиралась фракция, кипящая при 220° , которая затем еще раз перегонялась и запаивалась в ампулы с тремя перетяжками. В ампулах $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ очищался дополнительно, путем фракционированной возгонки соли из одного конца ампулы в другой. Полученный продукт представлял собой белые игольчатые кристаллы, легко растворяющиеся в воде и расплывающиеся на воздухе. При температуре $144,6^\circ$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ плавится в маслянистую жидкость, которая легко переохлаждается до 115° . Физические константы, указанные нами для $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$, совпадают с данными других авторов [3], которые получали его путем пропускания сухого HCl в безводный пиридин.

Вода очищалась обычным путем. Электропроводность употреблявшейся воды составляла $2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Вязкость

Измерения вязкости производились в вискозиметре Оствальда. Для системы $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ получены изотермы при 95° , 115° и 135° , а для системы $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 55° , 75° , 95° и 135° .

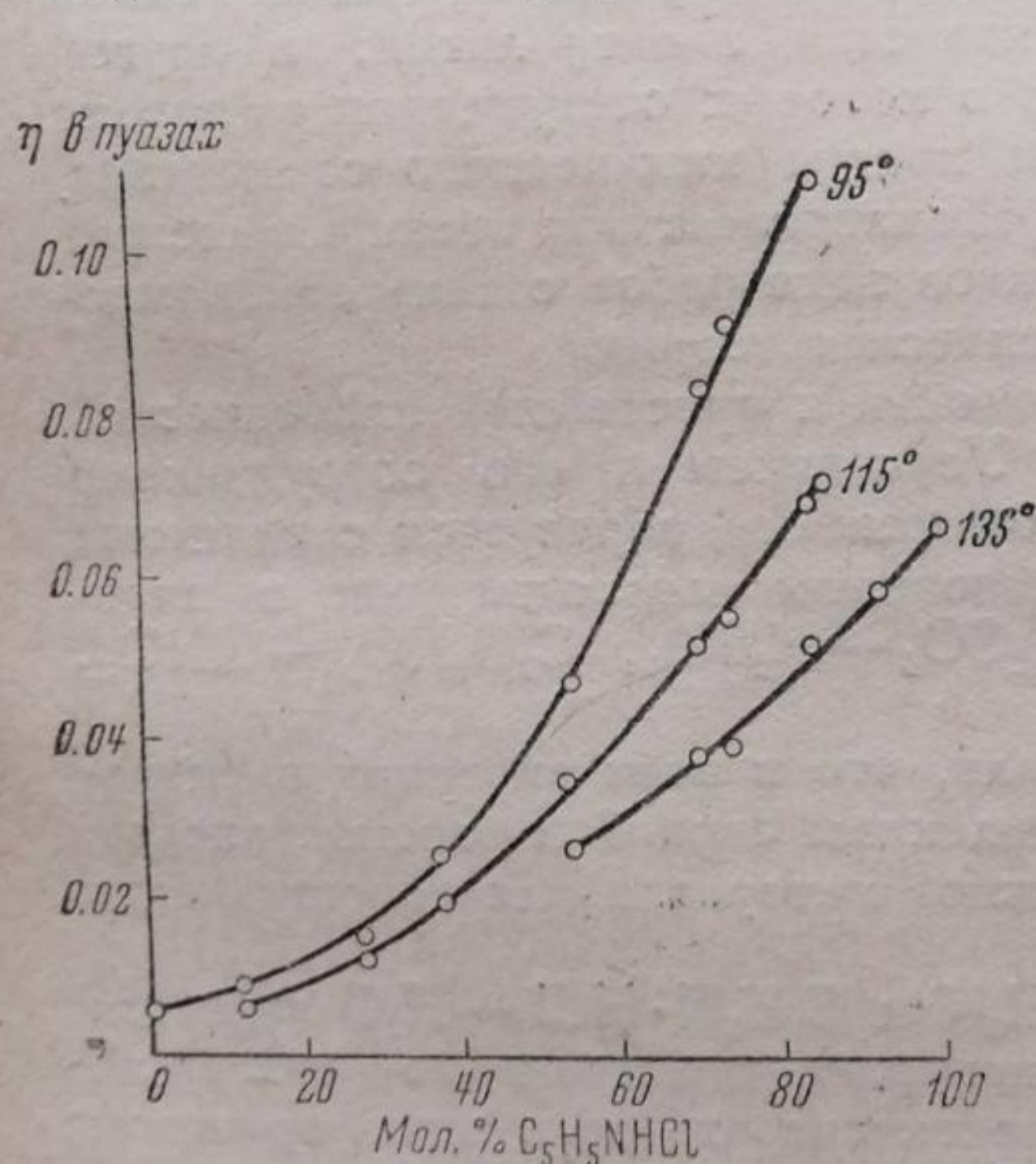


Рис. 1

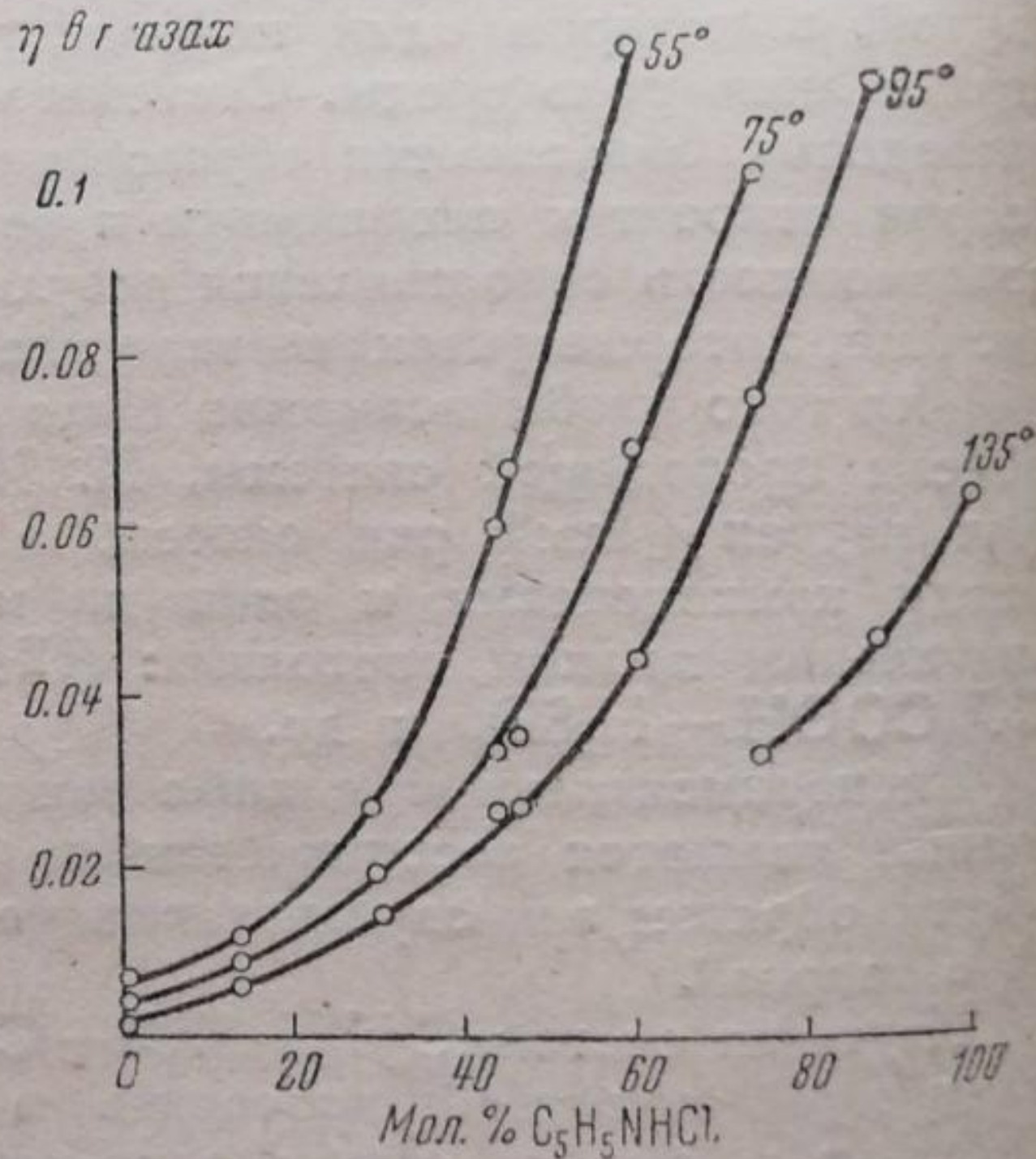


Рис. 2

Физические константы компонентов в обеих системах резко отличаются друг от друга. Солянокислый пиридин начинает плавиться при $144,6^\circ$, а пиридин кипит уже при 116° . Это обстоятельство не дало возможности получить при вышеуказанных температурах изотермы вязкости для всего интервала концентрации, как это видно из дальнейшего.

Результаты измерений вязкости первой системы приведены в табл. 1 и на рис. 1, а второй системы — в табл. 2 и на рис. 2.

Из этих данных видно, что компоненты систем не вступают в химическое взаимодействие [4].

Таблица 1
Вязкость η системы $C_5H_5N \cdot HCl - C_5H_5N$

Мол. % $C_5H_5N \cdot HCl$	η_{95°	η_{115°	η_{135°
0,00	0,00414	0,00336	—
11,50	0,00720	0,00580	—
27,56	0,01460	0,01160	—
37,83	0,02430	0,01930	—
54,38	0,04630	0,03430	0,02610
69,98	0,08200	0,05000	0,03700
74,15	0,08910	0,05310	0,03780
84,15	0,10700	0,06770	0,04990
92,21	—	—	0,05650
100,00	—	—	0,06420

Таблица 2
Вязкость η системы $C_5H_5N \cdot HCl - H_2O$

Мол. % $C_5H_5N \cdot HCl$	η_{55°	η_{75°	η_{95°	η_{135°
0,00	0,00508	0,00381	0,00229	—
13,48	0,01120	0,00870	0,00710	—
29,29	0,0271	0,0182	0,0145	—
44,43	0,0602	0,0333	0,0280	—
46,61	0,0660	0,0348	0,0272	—
60,66	0,1157	0,0688	0,0438	—
74,23	—	0,1075	0,0751	0,0340
88,89	—	—	0,1180	0,0470
100,00	—	—	—	0,0642

Таблица 3

Мол. % $C_5H_5N \cdot HCl$	d_{95°	d_{115°	d_{135°
0,00	0,899	0,871	—
11,50	0,968	0,931	—
27,56	1,020	0,999	—
37,83	1,052	1,024	—
54,10	1,051	1,092	1,035
57,02	1,128	1,103	1,062
74,15	1,193	1,152	1,120
84,12	1,230	1,185	1,152
82,09	—	1,175	1,150
92,62	—	—	1,155
100,00	—	1,231	1,182

Таблица 4
Плотность системы $C_5H_5N \cdot HCl - H_2O$

Мол. % $C_5H_5N \cdot HCl$	d_{55°	d_{75°	d_{95°
0,00	0,986	0,975	0,962
13,48	1,090	1,070	1,060
29,29	1,135	1,120	1,105
44,43	1,166	1,147	1,137
46,61	1,170	1,150	1,141
60,66	1,192	1,178	1,161
74,23	—	1,195	1,181
88,89	—	—	1,195

Зависимость плотности от состава в обеих системах имеет вид кривой, вогнутой к оси концентраций и монотонно растущей с увеличением концентрации $C_5H_5N \cdot HCl$ (табл. 3 и 4).

Электропроводность и температурный коэффициент электропроводности

Измерения электропроводности производились при тех же температурах, как и измерения вязкости.

Система $C_5H_5N \cdot HCl - C_5H_5N$. Электропроводность солянокислого пиридина при прибавлении C_5H_5N монотонно падает, становясь уже при концентрации в 50% примерно вдвое меньше первоначальной, а при концентрации в 8% — примерно в 10 раз меньшей. Кривые вогнуты к оси концентрации (табл. 5 и рис. 3).

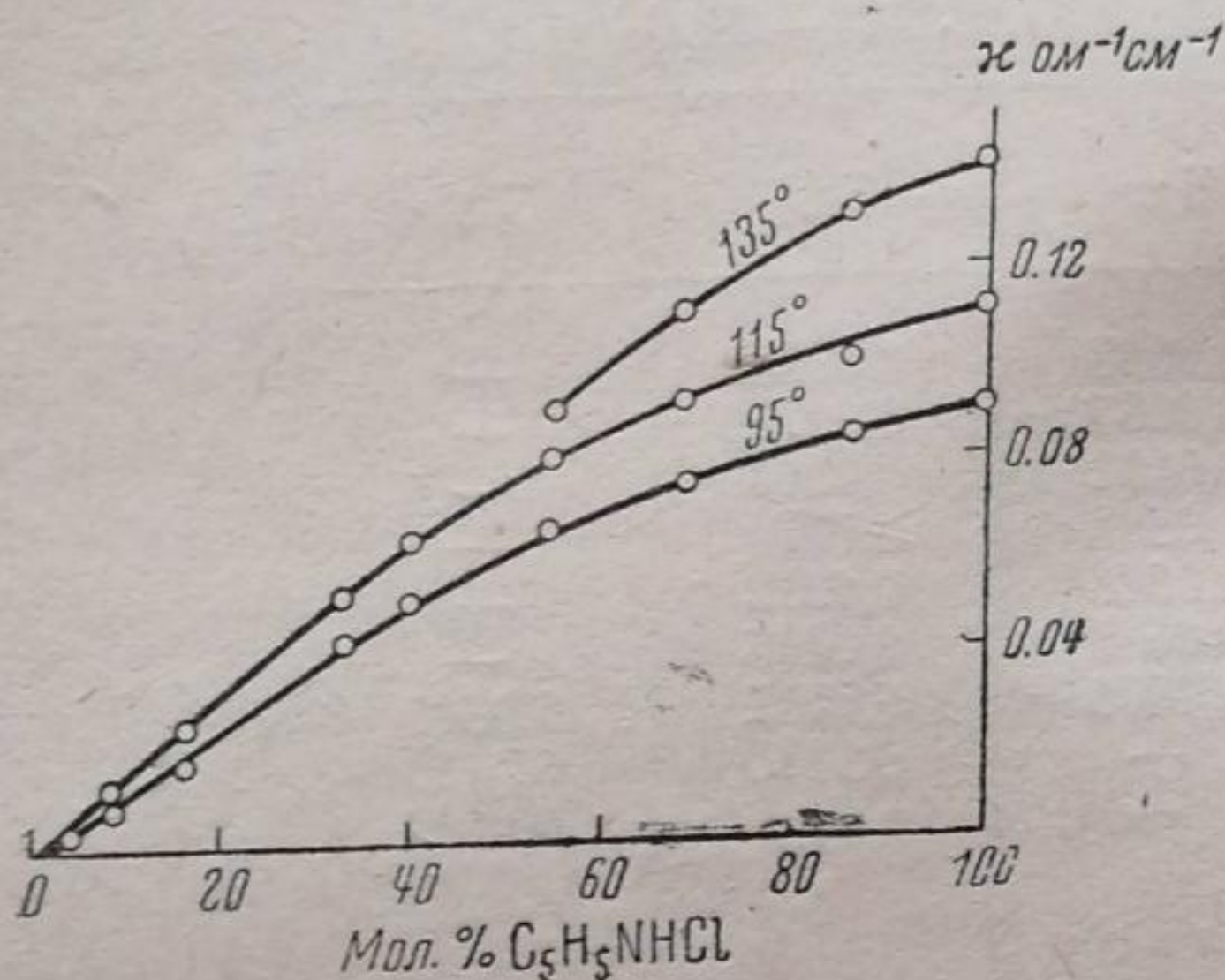


Рис. 3

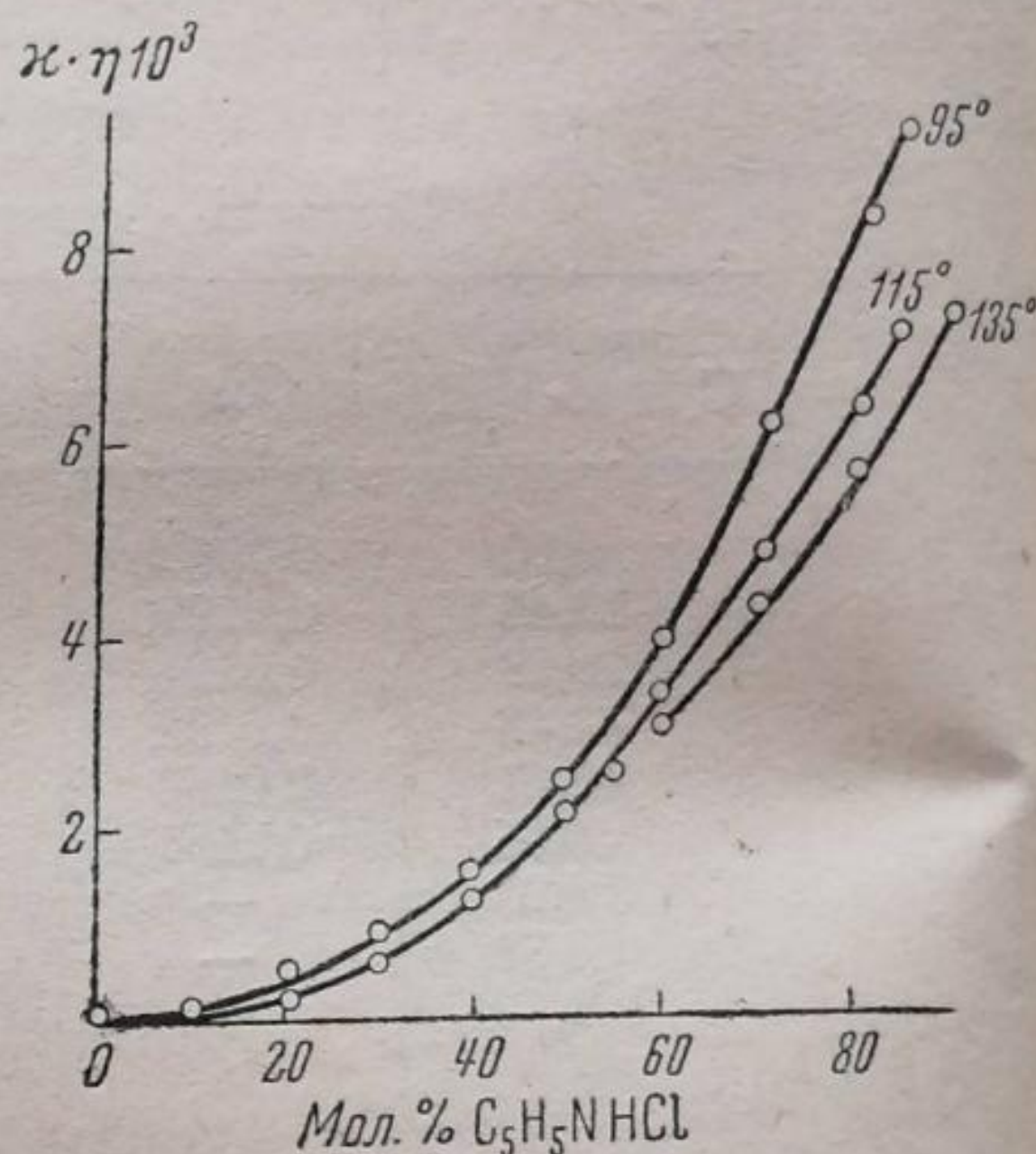


Рис. 4

Весьма своеобразный ход этих изотерм наблюдается экспериментально впервые, теоретически же на возможность получения таких кривых указал М. И. Усанович [5], который из рассмотрения уравнения

Таблица 5

Электропроводность κ и температурный коэффициент S электропроводности системы $C_5H_5N \cdot HCl - C_5H_5N$

Мол. % $C_5H_5N \cdot HCl$	κ_{95°	κ_{115°	κ_{135°	S_{115-95° в %
0,146	—	0,00030	—	—
0,58	—	0,00027	—	—
1,21	—	0,00055	—	—
3,64	0,0027	0,00320	—	0,92
8,87	0,0103	0,0132	—	1,11
16,42	0,0180	0,0220	—	1,11
32,82	0,0420	0,0510	—	1,06
39,79	0,0520	0,0620	—	0,96
54,82	0,0650	0,080	0,098	1,10
68,39	0,075	0,092	0,113	1,13
85,90	0,085	0,102	0,131	1,00
100,00	0,090	0,110	0,140	1,11

Оствальда сделал вывод, что „нормальная“ кривая удельной электропроводности должна представлять кривую, непрерывно и монотонно возрастающую от разбавленных растворов к концентрированным.

Для того чтобы нивелировать влияние вязкости на электропроводность, нами была подсчитана приведенная удельная электропроводность системы; оказывается, при поправке на вязкость изотермы меняют свой внешний вид и из вогнутых по направлению к оси концентраций превращаются в выпуклые, монотонно понижающиеся от приведенной электропроводности чистого $C_5H_5N \cdot HCl$ к электропроводности пиридина (табл. 6, рис. 4).

Температурный коэффициент этой системы был подсчитан по линейной формуле. При подсчете температурного коэффициента значения электропроводности для данного состава брались по проведенным нами кривым удельной электропроводности, так как иначе разброс точек сильно сказывался бы. Значения температурного коэффициента C , подсчитанные от 4 до 100 мол. % соли, колеблются около некоторого среднего значения, именно 1,1%, так что C не зависит от состава (табл. 5).

Молекулярная электропроводность была рассчитана в предположении, что электролитом является $C_5H_5N \cdot HCl$. Результаты вычислений приведены в табл. 7 и на рис. 5.

Кривая молекулярной электропроводности имеет аномальный ход.

Она круто поднимается от собственной электропроводности $C_5H_5N \cdot HCl$, проходит через максимум при разведении $V=0,250$ л, падает до $\mu=4,28$ при $V=15,99$ л и с дальнейшим разведением медленно возрастает. На рис. 5, б изображено начало кривой в увеличенном масштабе.

При подсчете приведенной молекулярной электропроводности, т. е. при умножении μ на вязкость, соответствующую данному разведению, внешний вид кривой резко меняется (табл. 7, рис. 6). Вновь полученная изотерма выпукла к оси разведений, не имеет максимума и с возрастанием разведения от $V=0,1190$ до $V=15,99$ л монотонно понижается от приведенной молекулярной электропроводности солянокислого пиридина; начиная от $V=15,99$ л и дальше, она медленно возрастает. На рис. 6, б изображена кривая в уменьшенном масштабе.

Система $C_5H_5N \cdot HCl - H_2O$. В этой системе непосредственное измерение электропроводности начинается от 88 мол. % солянокислого пиридина. Электропроводность чистой соли при 95° подсчитана путем экстраполяции по температурному коэффициенту. При прибавлении воды к $C_5H_5N \cdot HCl$

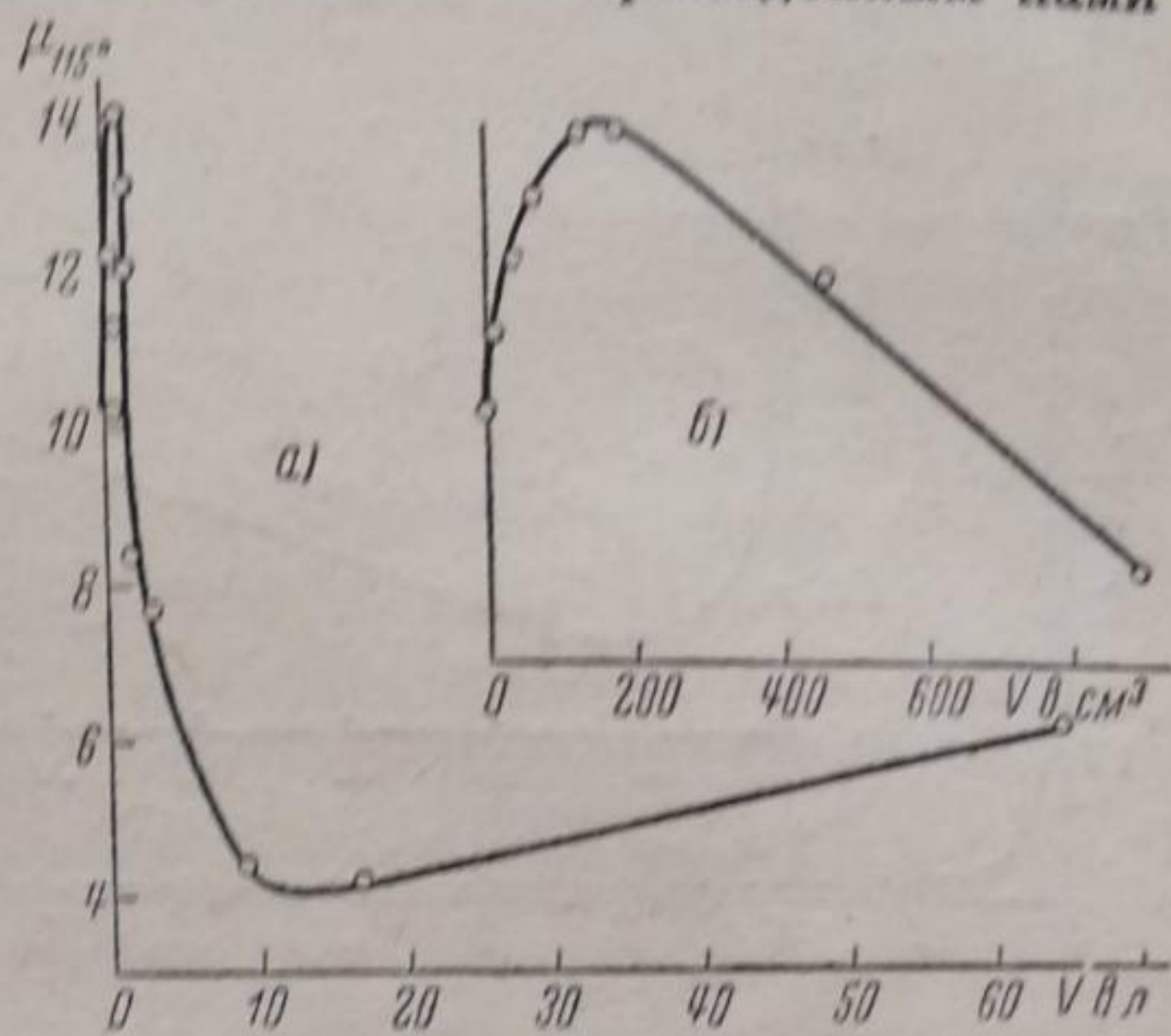


Рис. 5

Таблица 6

Приведенная удельная электропроводность системы $C_5H_5N \cdot HCl - C_5H_5N$

Мол. % $C_5H_5N \cdot HCl$	$\chi_{95^\circ} \cdot \eta_{95^\circ}$	$\chi_{115^\circ} \cdot \eta_{115^\circ}$	$\chi_{135^\circ} \cdot \eta_{135^\circ}$
10	0,000088	0,000078	—
20	0,000283	0,000256	—
30	0,000566	0,000638	—
40	0,001350	0,001310	—
50	0,00240	0,002200	—
55	—	—	0,00257
60	0,00392	0,003317	0,00304
70	0,00616	0,004740	0,00433
80	0,00830	0,006320	0,00572
84	0,009095	0,007040	—
90	—	—	0,00737
100	—	—	0,00884

Таблица 7

Молекулярная электропроводность μ системы $C_5H_5N \cdot HCl - C_5H_5N$

Мол. % $C_5H_5N \cdot HCl$	Разведение V , л/моль	μ_{115°	$\mu_{115^\circ} \cdot \eta_{115^\circ}$
100,00	0,094	10,34	—
85,90	0,111	11,33	0,793
63,39	0,133	12,25	0,582
54,82	0,164	13,14	0,394
39,79	0,226	14,05	0,281
32,82	0,274	14,02	0,217
16,42	0,550	12,12	0,085
8,87	0,990	8,33	0,0429
3,64	2,430	7,78	0,0315
1,21	7,850	4,34	0,0156
0,58	15,990	4,28	0,0147
0,146	63,784	6,25	0,046

электропроводность сначала возрастает, образуя максимум на 8% соли, и затем монотонно спадает к собственному значению электропроводности воды (табл. 8 и рис. 7).

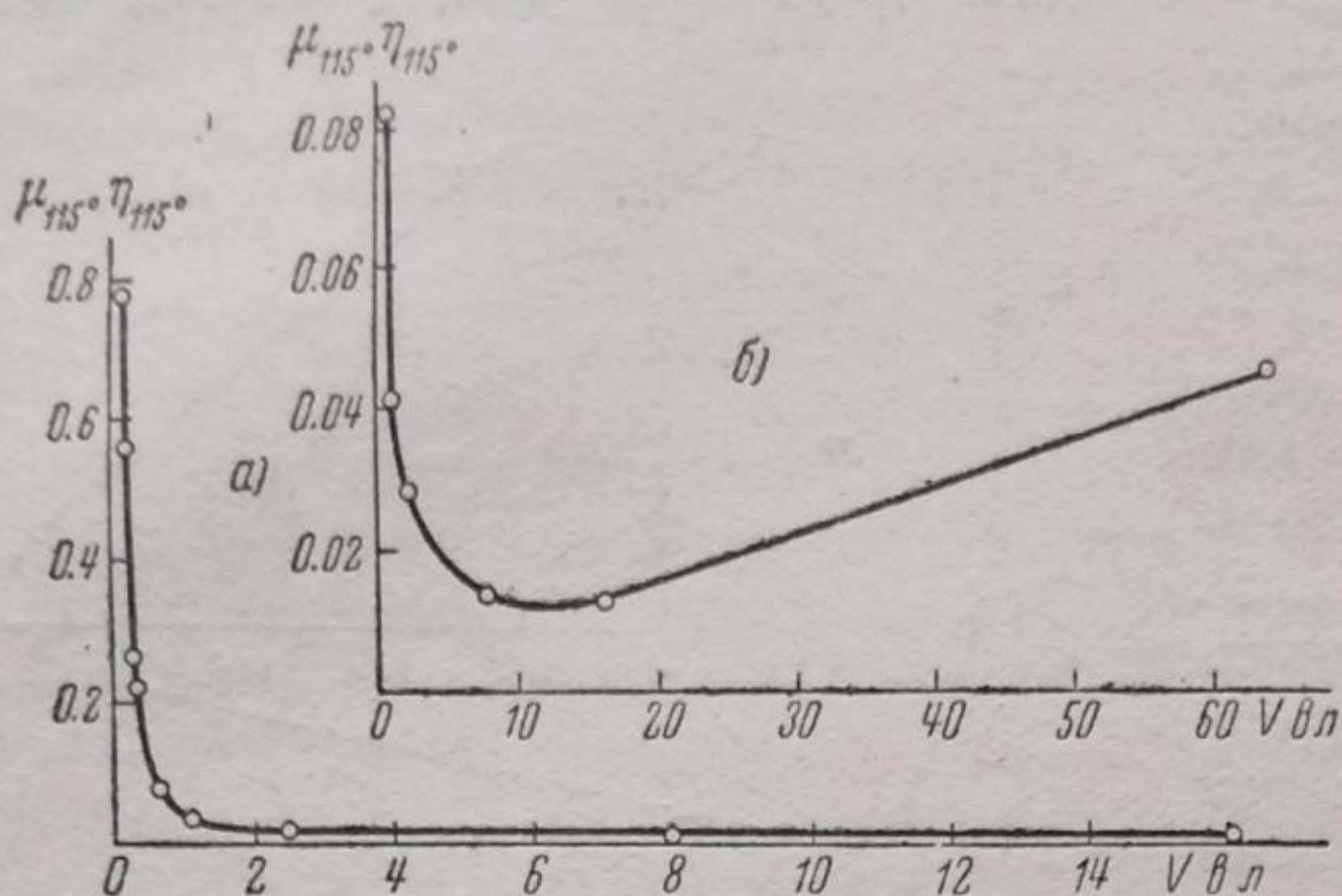


Рис. 6

воды, но кривая в этой области вогнута к оси концентраций (табл. 8 и рис. 8).

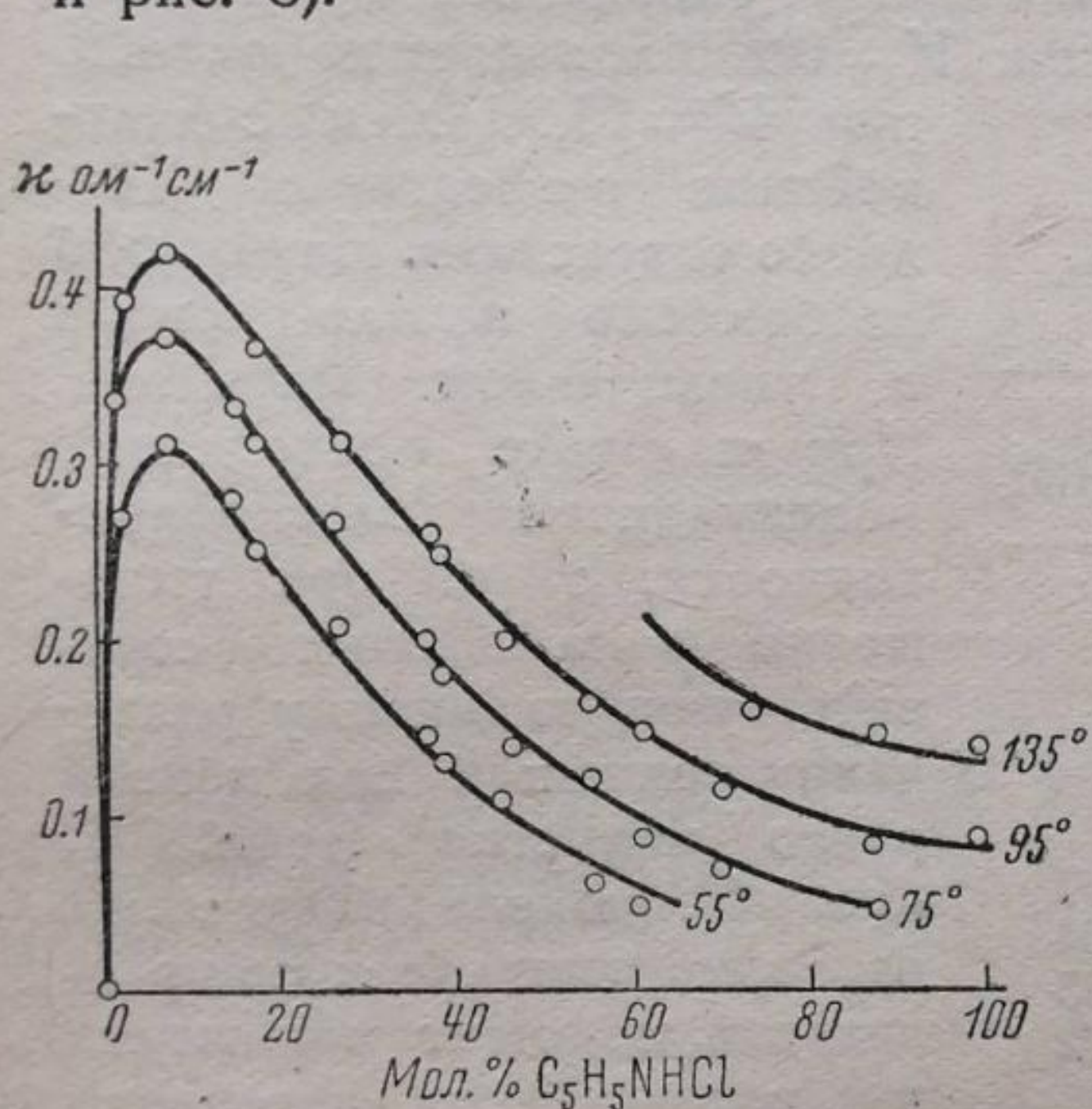


Рис. 7

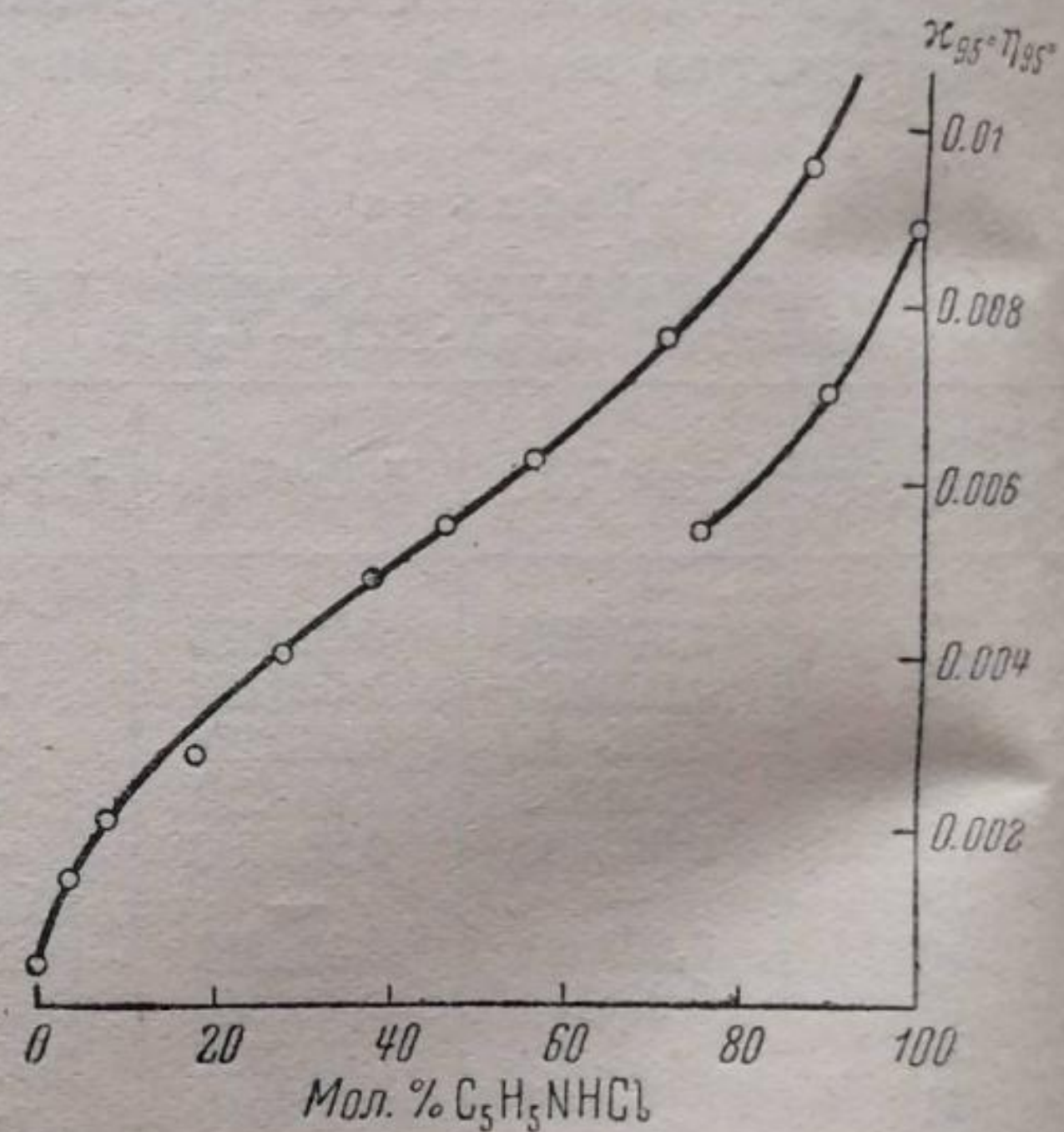


Рис. 8

Температурный коэффициент S этой системы был подсчитан в интервале температур $95-75^\circ$. Значение электропроводности для каждого процента бралось по приведенной нами кривой удельной электропроводности.

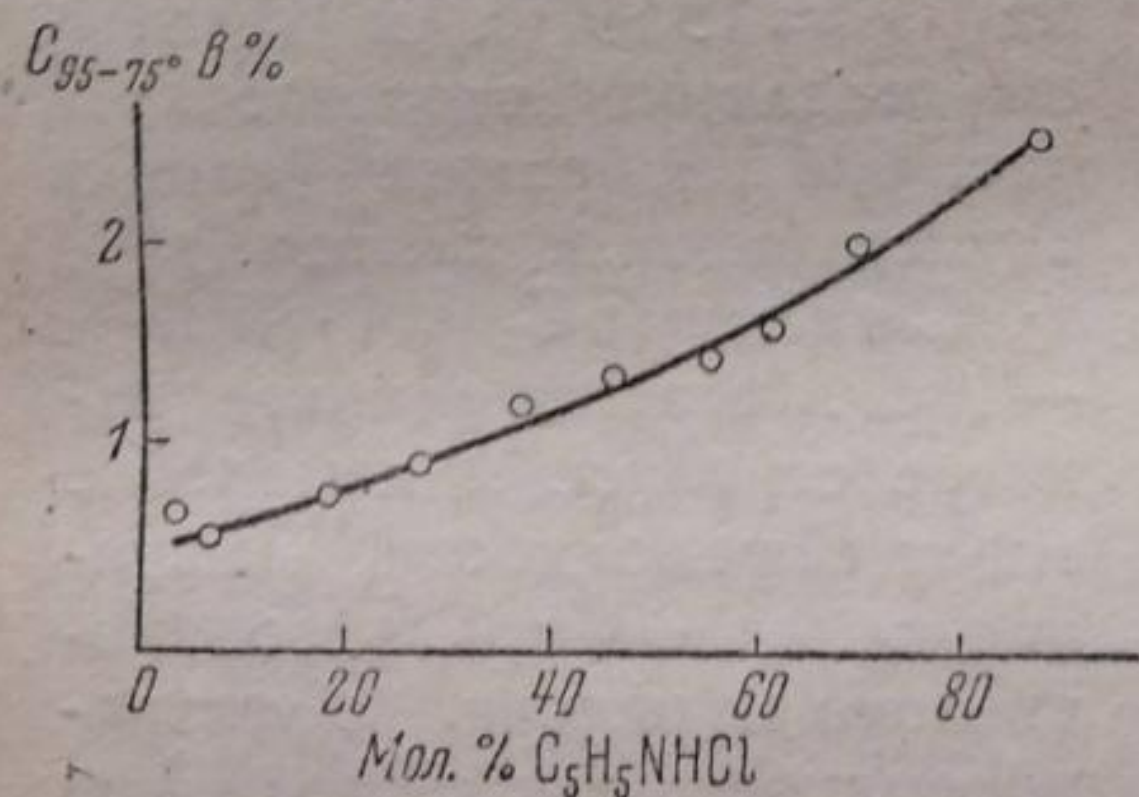


Рис. 9

Зависимость температурного коэффициента от состава изображена на рис. 9, числовые данные сведены в табл. 8. Из чертежа видно, что это плавная кривая, не образующая перегибов в интервале концентраций от 3 до 87 мол.%. Таким образом ход температурного коэффициента, в зависимости от состава, никаких указаний на образование соединения не дает.

Сравнивая ход температурного коэффициента, в зависимости от состава, в системе $C_5H_5N \cdot HCl - C_5H_5N$ с ходом температурного коэффициента в системе $C_5H_5N \cdot HCl - H_2O$, мы видим, что в обоих случаях температурный коэффициент чистой

Таблица 8

Удельная электропроводность χ , температурный коэффициент S электропроводности, приведенные удельная, молекулярная и приведенная молекулярная электропроводности системы $C_5H_5N \cdot HCl - H_2O$

Мол. % $C_5H_5N \cdot HCl$	Разведение V, λ	χ_{55°	χ_{75°	χ_{95°	χ_{135°	C_{95-75° в %	$\chi_{95^\circ} \cdot \eta_{95^\circ}$	$\chi_{135^\circ} \cdot \eta_{135^\circ}$	μ_{95°	$\mu_{95^\circ} \cdot \eta_{95^\circ}$
0,009	—	—	—	0,00246	—	—	—	—	568,00	1,647
0,016	—	—	—	0,00476	—	—	—	—	518,40	1,503
0,079	—	—	—	0,01690	—	—	—	—	443,40	1,286
0,140	—	—	—	0,03067	—	—	—	—	380,60	1,142
0,450	—	—	—	0,07958	—	—	0,000239	—	325,90	0,978
3,190	—	0,273	0,337	0,38900	—	0,65	0,00136	—	225,07	0,788
7,770	—	0,307	0,370	0,42300	—	0,62	0,00199	—	134,04	0,630
15,920	—	0,280	0,336	—	—	—	—	—	—	—
17,910	—	0,250	0,315	0,36500	—	0,74	0,00278	—	68,30	0,512
27,220	—	0,208	0,269	0,31300	—	0,97	0,00396	—	46,54	0,582
37,530	0,129	0,145	0,200	0,25800	—	1,21	0,00485	—	33,02	0,627
46,610	0,119	0,102	0,140	0,20200	—	1,34	0,00543	—	24,46	0,660
55,640	0,112	0,065	0,120	0,16500	—	1,45	0,00622	—	18,83	0,697
61,960	0,107	0,051	0,092	0,14800	—	1,65	0,00667	—	15,54	0,715
70,080	0,103	—	0,070	0,11500	—	1,95	0,00763	—	12,73	0,789
74,23	—	—	—	—	0,157	—	—	0,00535	—	—
87,05	0,0978	—	0,075	0,08500	—	2,50	0,00954	—	8,81	0,934
88,89	—	—	—	—	0,148	—	—	0,0070	—	—
100,00	—	—	—	—	0,140	—	—	0,00884	—	—

соли не удалось подсчитать; однако, если мысленно продолжить эти кривые, то видно, что они будут выходить из разных точек. Если судить по системе $C_5H_5N \cdot HCl - C_5H_5N$, то температурный коэффициент для соли в интервале $115-95^\circ$ будет больше $2,5\%$, а температурный

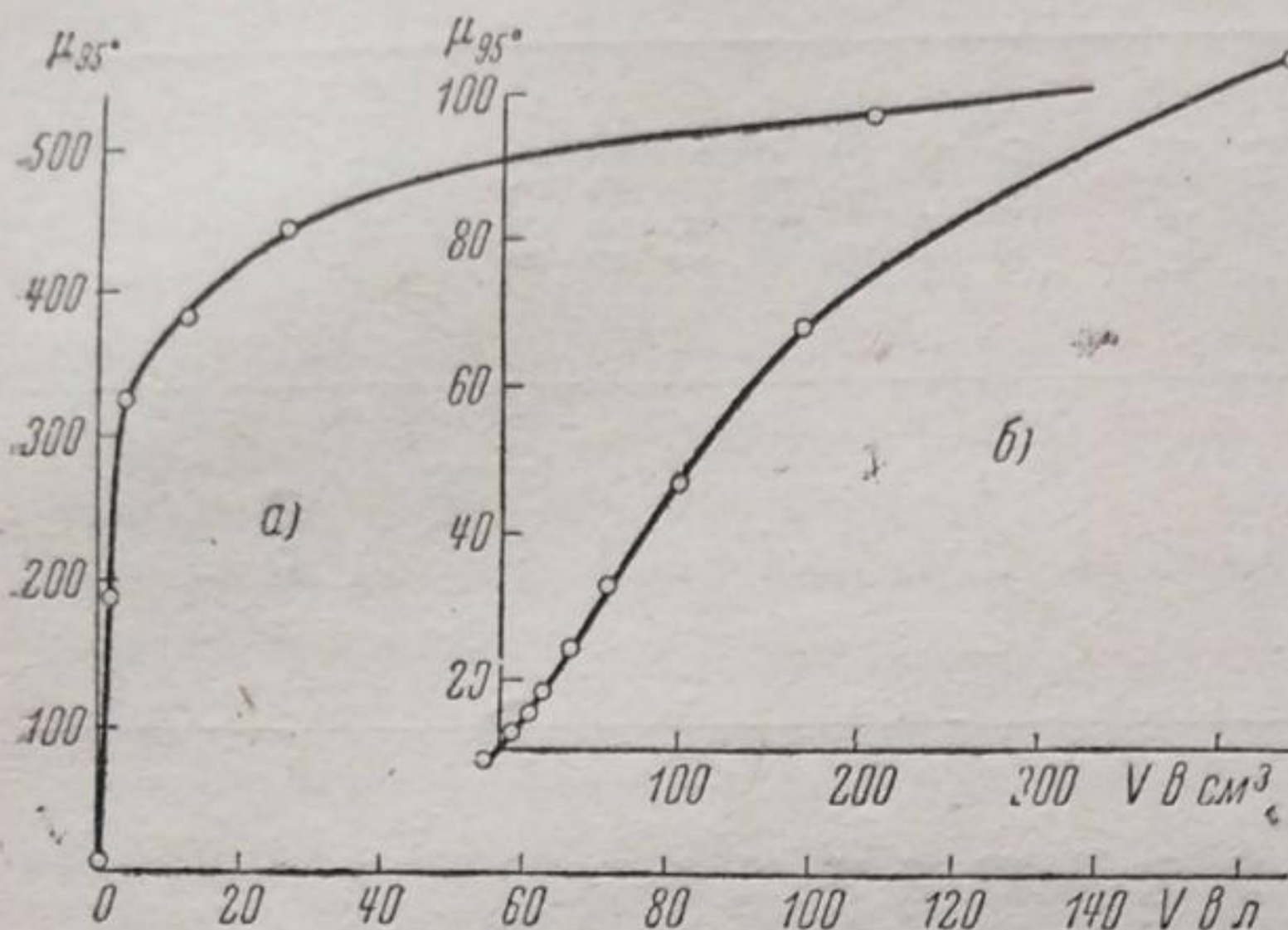


Рис. 10

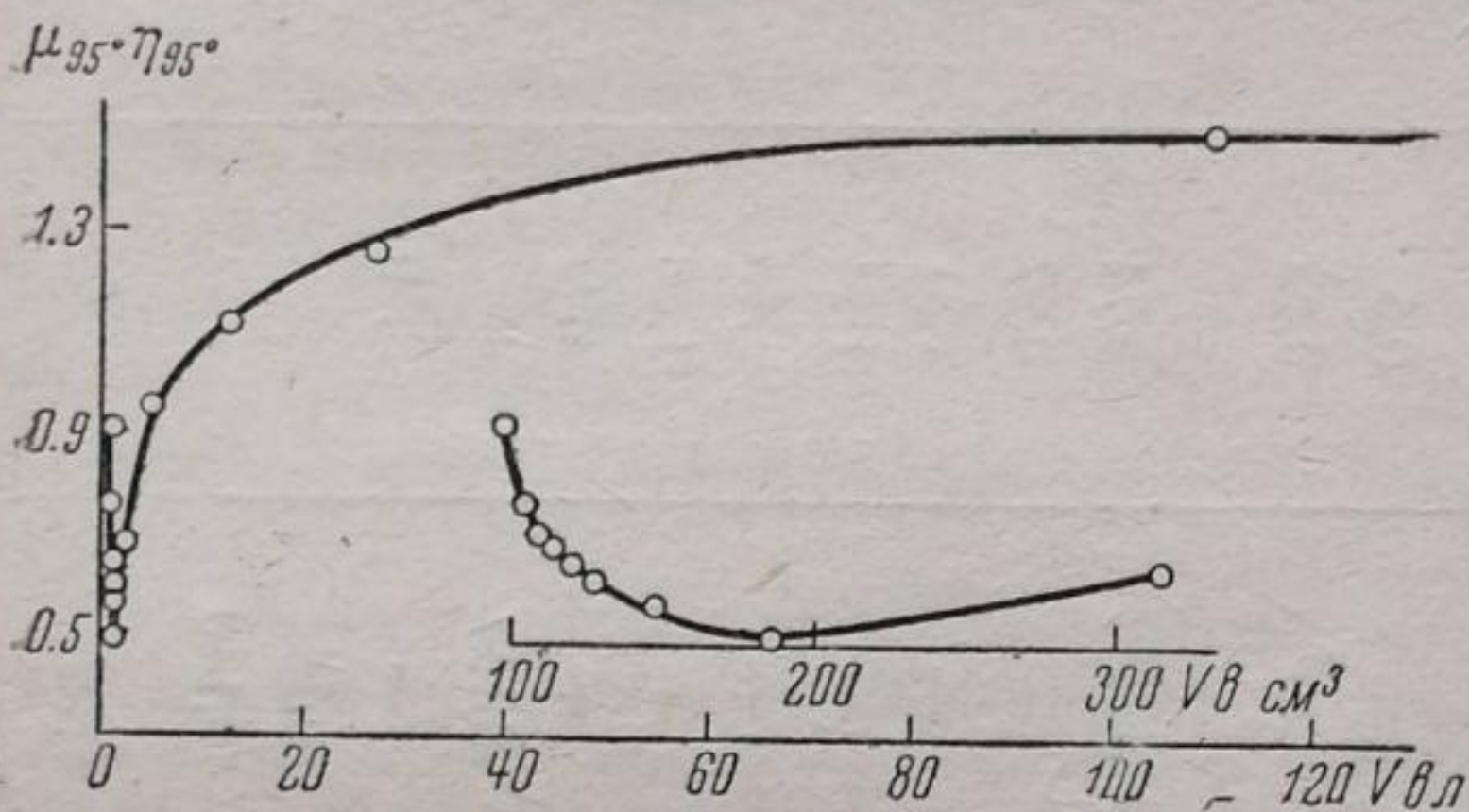


Рис. 11

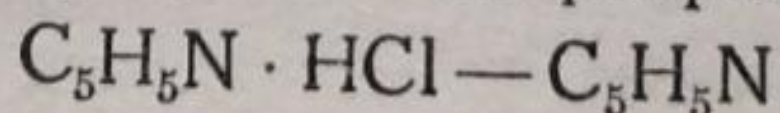
рис. 10, б, на котором эта часть кривой нанесена в увеличенном масштабе.

Приведенная молекулярная электропроводность (табл. 8 и рис. 11) сначала монотонно падает от собственной электропроводности $C_5H_5N \cdot HCl$ до $\mu_{95^\circ} \cdot \eta_{95^\circ} = 0,512$, затем от $V = 0,184$ л начинает возрастать.

Обсуждение результатов

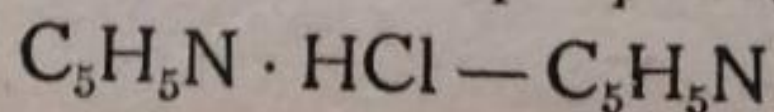
Из описанного нами экспериментального материала видно, что, с одной стороны, в обеих системах не образуется соединения между компонентами, а с другой стороны, — молекулярная и удельная электропроводности в обеих системах аномальны.

Объяснение этому явлению мы находим в более сложном механизме диссоциации, чем предполагалось а priori. Так например, рассматривая кривую приведенной молекулярной электропроводности системы



(рис. 6), мы видим, что $\mu\eta$ уменьшается с разведением до $V = 15$ л. Проводя аналогию с системами $(CH_3)_2SO_4 - H_2SO_4$ и $CCl_3COOH - H_2SO_4$, в которых приведенная молекулярная электропроводность на всем протяжении монотонно понижается с разведением, можно предположить, что в нашем случае электролитом являются ассоциированные молекулы солянокислого пиридина, которые с разведением распадаются.

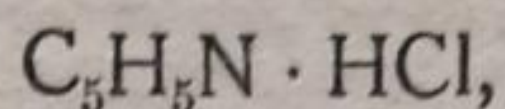
Анализируя кривую удельной электропроводности системы



коэффициент в системе $C_5H_5N \cdot HCl - H_2O$ будет около 1% в интервале $95-75^\circ$. То же самое можно сказать и о температурном коэффициенте пиридина. Это явление мы объясняем тем, что температурные коэффициенты у соли и пиридина, вероятно, зависят от температуры. Разные значения температурных коэффициентов обусловлены, таким образом, тем, что в первом случае он подсчитан в интервале температур $95-115^\circ$, а во втором $75-95^\circ$.

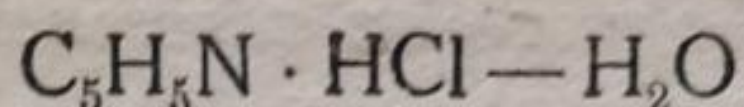
Кривая молекулярной электропроводности для $C_5H_5N \cdot HCl$ как электролита в водном растворе непрерывно возрастает, начиная с $V = 0,111$ л, и имеет вид, приближающийся к нормальному (табл. 8, рис. 10). Однако в области малых разведений эта кривая также аномальна, что видно из

(рис. 3), мы видим, что она монотонно возрастает от разбавленных растворов к концентрированным; высшей точкой кривой является собственная электропроводность солянокислого пиридина. По внешнему виду эта кривая качественно соответствует „нормальной“ кривой удельной электропроводности, получающейся, как указывает М. И. Усанович, в том случае, когда молекулярная электропроводность системы подчиняется закону Оствальда. Однако при математической проверке оказалось, что количественно эта кривая не соответствует „нормальной“ кривой удельной электропроводности. Кривая приведенной удельной электропроводности (рис. 4) явно аномальна, выпукла к оси концентраций, что, как нам кажется, также указывает на ассоциацию молекул



распадающихся при разбавлении вторым компонентом.

Большой интерес представляет ход кривой η системы

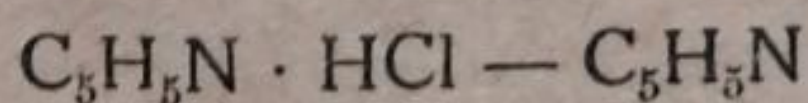


в зависимости от состава (рис. 8). Эта кривая от 100 до 60 мол. % соли выпукла к оси концентраций, а от 60 до 0 мол. % вогнута и отличается по своему внешнему виду от кривой η для системы $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (рис. 4). М. И. Усанович указывает, что при измерении электропроводности какого-либо вещества в индифферентных растворителях влияние второго компонента определяется только его внутренним трением и что, следовательно, после внесения поправки на вязкость, т. е. при подсчете η изотермы приведенных удельных электропроводностей в двух растворителях должны накладываться друг на друга. В нашем случае наложение кривых наблюдается только от 100 до 80 мол. % соли; в смесях с меньшим процентным содержанием $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ кривая η системы $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ лежит значительно выше. Это повышение электропроводности обуславливается, повидимому, большой гидролизуемостью солянокислого пиридина. Продукт гидролиза — соляная кислота имеет большую собственную электропроводность, за счет которой и происходит общее повышение электропроводности в системе.

Таким образом наша попытка найти такую систему, в которой электропроводность была бы обусловлена диссоциацией одного из компонентов по схеме $\text{MX} = \text{M} + \text{X}$, опять оказалась неудачной. Очевидно, эта простейшая схема либо очень редко, либо совершенно не встречается, а поэтому новую теорию электропроводности, как указывает М. И. Усанович [5], нужно строить применительно к таким системам, в которых ток проводят либо соединения между компонентами, либо ассоциированные молекулы одного из компонентов.

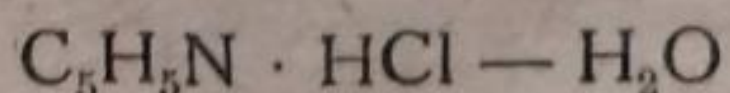
Выводы

1. Изучена электропроводность и вязкость системы



при температурах 95, 115 и 135°.

2. Изучена электропроводность и вязкость системы

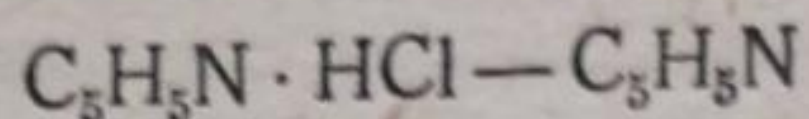


при температурах 55, 75 и 95°.

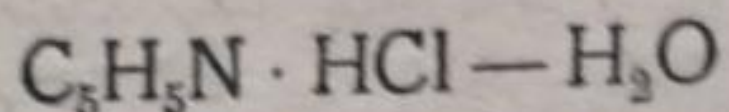
3. Зависимость температурного коэффициента электропроводности от концентрации показывает, что компоненты обеих систем не образуют соединения друг с другом.

4. Изотермы внутреннего трения и приведенной удельной электропроводности также указывают на отсутствие соединения в системах.

5. По ходу кривых видно, что механизм диссоциации значительно сложнее, чем мы предполагали а priori. Очевидно, в системе:



ток проводят ассоциированные молекулы $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, в системе же



этот процесс еще усложняется наступающим там гидролизом.

6. На данных системах подтверждается мнение М. И. Усановича о том, что новая теория электропроводности должна строиться не применительно к системам, в которых диссоциация соли происходит по простой схеме, а с учетом того, что электролитом в подавляющем большинстве случаев является либо соединение между компонентами, либо ассоциированные молекулы одного из компонентов.

Работа выполнена по предложению проф. д-ра М. И. Усановича, которому приношу глубокую благодарность.

Томский государственный медицинский
институт им. В. М. Молотова
Кафедра неорганической
и физико-коллоидной химии

Поступило в редакцию
14 августа 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Усанович, Доклад на IV Менделеевском съезде.
2. М. И. Усанович и В. Е. Тартаковская, Труды Краевой конференции физиков Западной Сибири, вып. V, стр. 11, 1935.
3. L. F. Audrieth, A. Long, R. E. Edwards, J. Am. Chem. Soc., 58, 428, 1936.
4. N. S. Kurnakow, Z. anorg. Chem., 135, 81, 1924.
5. М. И. Усанович, Журнал физич. химии, 6, 923, 1935.