

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ

Я. Уманский

Металлический ниобий был впервые получен Болтоном в 1907 г [1]. Его плотность равна 12,7, температура плавления — 2470° С. Ниобий имеет объемно-центрированную кубическую решетку с периодом 3,294 Å [2].

Карбид ниобия, по данным Беккера [3, 4], может быть получен путем прокаливания в атмосфере водорода смеси трехоксида ниобия Nb_2O_3 с сажей при температуре 1200—1600°; цвет его — серый. Беккер приписывает карбиду ниобия формулу NbC , соответствующую 11,4% углерода, и указывает, что он имеет решетку типа $NaCl$ с периодом $a = 4,40$ Å [4]. Плотность карбида, найденная экспериментально, равна 7,56, в то время как теоретически при данной структуре она должна быть равна 8,20. Твердость карбида по Моссу равна 9; карбид плавится при $3770 \pm 125^\circ$ (выше плавятся только TaC и HfC) [3].

Мак-Кенна [5] получил карбид ниобия с той же решеткой типа $NaCl$, но с периодом 4,4578 Å. Экспериментально найденная Мак-Кенна плотность карбида 7,8 очень близка к теоретической.

Нитрид ниобия NbN (13,1% азота), по данным Беккера [4], также имеет решетку типа $NaCl$ с периодом в 4,41 Å. Цвет нитрида — серый, с золотистым оттенком. Исследованный Беккером нитрид был получен по способу Смитта и Масса [6] путем прокаливания смеси трехоксида ниобия с сажей в струе азота при температуре 1100—1200°. Твердость нитрида по Моссу — 8, температура плавления не определена.

Структура нитрида ниобия, найденная Беккером, отличается от структуры нитрида тантала, его аналога, который имеет, по данным ван-Аркеля, гексагональную компактную решетку металлических атомов [7] с периодами $a = 3,05$ Å, $c = 4,95$ Å, $c/a = 1,62$.

Хотя экспериментально найденная Беккером плотность нитрида ниобия, равная 8,40, близка к теоретической 8,26, но тот факт, что она несколько выше теоретической, вызывает сомнения в точности измерений.

Гидриды ниобия рентгенографически не изучались. Об их возможных структурах можно говорить только на основании данных, относящихся к гидридам тантала. По Хеггу [8] тантал растворяет при 600° С до 12 атомных % водорода. При 33 атомн. % водорода и той же температуре гомогенна β — фаза системы $Ta-H$ с гексагональной компактной решеткой металлических атомов, имеющей периоды $a = 3,094$ Å, $c = 4,923$ Å, $c/a = 1,591$. Наконец, γ — фаза, гомогенная при 46—47 атомн. % водорода (сильнее насытить тантал водородом не удавалось), имеет всесторонне-гранецентрированную ромбическую решетку металлических атомов с периодами $a = 4,811$ Å, $b = 4,781$ Å, $c = 3,434$ Å; $a:b:c = 1,4010:1,3923:1$. Эту решетку можно рассматривать как слегка деформированную объемно-центрированную с периодами $a' = \frac{a}{\sqrt{2}} = 3,41$ Å; $b' = \frac{b}{\sqrt{2}} = 3,38$ Å; $c' = c = 3,434$ Å.

М. А. Борисова [9] обнаружила гидрид тантала в порошке тантала; этот гидрид имел кубическую объемно-центрированную решетку с периодом 3,40 Å. Повидимому, в действительности Борисова получила ромбический гидрид TaH, рентгенограмма которого при малой разрешающей способности камеры отличается от рентгенограмм кристаллов с кубической решеткой лишь некоторой размытостью линий. Гексагонального гидрида Борисовой получить не удалось.

Экспериментальная часть

Все образцы изготовлялись из порошкообразного „металлического“ ниобия, изготовленного электроламповым заводом им. Куйбышева. По данным Электролампового завода порошок содержал около 0,50% тантала, около 0,25% титана и до 2% кислорода. Химический анализ на водород, проведенный в аналитической лаборатории Комбината твердых сплавов, показал наличие 0,42% водорода. После пересчета на атомные проценты оказалось, что порошок состоял наполовину из ниобия, наполовину из гидрида ниобия, NbH (об этом гидриде подробно см. ниже). Гидрид разлагался, выделяя водород, при 800—900° С.

Рентгенографическое исследование производилось методами Дебая (в камерах по Ивсену) и Престона, в излучении электронных трубок с железным и кобальтовым анодами. Режим съемки: 30 kV, 10 mA, 3—8 часов.

Результаты исследования

Гидрид ниобия. Прежде всего мы сняли дебаеграмму с вышеупомянутого „металлического“ ниобия, так как порошок этот являлся исходным материалом для получения карбида. На дебаеграмме была обнаружена серия резких точечных линий металлического ниобия с периодом 3,306 Å (несколько увеличенным против величины 3,294 Å, указанной

Таблица 1

Рентгенограмма „порошкообразного ниобия“

Fe-излучение; $\lambda_{\alpha_1 - \alpha_2} = 1,934 \text{ Å}$; $\lambda_{\beta} = 1,753 \text{ Å}$. Диаметр камеры = 57,2 мм

№ линии	Интенсивность ¹	ϑ° наблюд.	$\sin \vartheta$ наблюд.	$\sin^2 \vartheta$ наблюд.	Фаза	(hkl)	$\sin^2 \vartheta$ вычисл.
1	сл.	21°12'	0,362	0,131	NbH $a = 3,42 \text{ Å}$	(110) β	0,130
2	ср.	22 0	0,375	0,141	Nb $a = 3,306 \text{ Å}$	(110) β	0,141
3	с.	23 24	0,397	0,158	NbH	(110) α	0,159
4	с.	24 24	0,413	0,171	Nb	(110) α	0,178
5	о. сл.	26 24	0,444	0,197	?	?	
6	сл.	30 36	0,510	0,260	NbH	(200) β	0,260
7	сл.	31 42	0,526	0,277	Nb	(200) β	0,281
8	ср.	34 18	0,562	0,316	NbH	(200) α	0,318
9	ср.	35 42	0,584	0,341	Nb	(200) α	0,344
10	о. сл.	38 30	0,623	0,388	?	?	
11	сл.	38 41	0,627	0,393	NbH	(211) β	0,391
12	ср.	40 40	0,651	0,424	Nb	(211) β	0,422
13	о. сл.	41 24	0,661	0,437	?	?	
14	ср.	43 48	0,692	0,479	NbH	(211) α	0,479
15	с.	45 36	0,714	0,512	Nb	(211) α	0,515
16	о. сл.	46 06	0,720	0,518	NbH	(220) β	0,522
17	о. сл.	48 30	0,749	0,561	Nb	(220) β	0,562
18	сл.	53	0,799	0,638	NbH	(220) α	0,639
19	ср.	55 42	0,826	0,682	Nb	(220) α	0,685
20	сл.	56 54	0,837	0,701	Nb	(310) β	0,702
21	ср.	63 25	0,894	0,799	NbH	(310) α	0,799
22	с.	67 40	0,925	0,856	Nb	(310) α	0,856

¹ сл. — слабая, о. сл. — очень слабая, ср. — средняя, с. — сильная, о. с. — очень сильная.

Бургерсом и Базартом). На рентгенограмме (рис. 1) они отмечены точками снизу. Все остальные линии рентгенограммы, за исключением трех чрезвычайно слабых (единственная заметная из трех отмечена на рентгенограмме крестиком), укладываются в систему линий объемно-центрированной кубической решетки с периодом в $3,42 \text{ \AA}$ (табл. 1, линии № 1, 3, 6, 8, 11 и рис. 1, на котором линии этой системы отмечены точками сверху). Линии эти сильно размыты.

Далее была снята в кобальтовом излучении рентгенограмма по Престону. Ниобий дал линию (222). Период решетки ниобия оказался по расчету равным $3,300 \pm 0,002 \text{ \AA}$, период решетки второй фазы — $3,416 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Линия (222) этой фазы, несмотря на большой брэгговский угол, была достаточно резка.

Так как последней операцией обработки ниобия была операция отжига в водороде и порошок содержал, как сказано, $0,42\%$ Н, то мы предположили, что система линий, отвечающих решетке с периодом в $3,416 \text{ \AA}$, принадлежит гидриду ниобия. Поскольку получить чистый гидрид нам не удалось, то судить о химическом составе гидрида можно было лишь приблизительно. Линии ниобия и его гидрида на полученной нами рентгенограмме имеют примерно одинаковую интенсивность. Так как атомы ниобия в чистом металле и в гидриде расположены одинаково, образуя объемно-центрированную решетку (в гидриде несколько искаженную), то совпадение интенсивностей линий указывает на то, что оба вещества содержатся в равных количествах. При таком предположении оказывается, что содержание водорода в гидриде равно 44 атомн. % (атомный вес ниобия — 92,9). Следовательно, гидриду ниобия можно приблизительно приписать химическую формулу NbH. О положении атома водорода в решетке гидрида судить нельзя.

По данным Хэгга [8] гидрид с формулой TaH обнаружен в системе Ta — H. Гидрид этот с максимальным содержанием H, равным 47 атомн. %, имеет ромбическую решетку, которая чрезвычайно мало отличается от слабо искаженной решетки пространственно-центрированного куба с периодами $a = 3,41 \text{ \AA}$, $b = 3,38 \text{ \AA}$, $c = 3,434 \text{ \AA}$. Решетка гидрида ниобия также, повидимому, искажена (ромбически или тетрагонально), но, вследствие некоторой неравновесности сплава, линии, принадлежащие атомным плоскостям с одними и теми же индексами, но написанными в разной последовательности, например (310) и (103), на рентгенограмме слиты. Такое предположение хорошо объясняет сильную размытость всех линий гидрида, кроме (222). Этим же объясняется значительное расхождение величин периода его решетки, полученных при промере по линиям с разными индексами.

В результате часового отжига в вакууме при 800°C гидрид разлагается. На рентгенограмме препарата остаются одни лишь линии металлического ниобия с периодом в $3,300 \pm 0,002 \text{ \AA}$ и три слабые линии (№ 5, 10 и 13 табл. 1). Последние принадлежат, видимо, окислу ниобия (по анализу в порошке содержится около 2% кислорода).

Нитрид ниобия¹. Для изготовления нитрида ниобия металлический ниобий с примесью гидрида ниобия прокаливался в платиновой печи в атмосфере азота в течение 3 часов при 1100 и 1300° . Гидрид ниобия, по нашим данным, разлагается полностью в результате отжига уже при $800-850^\circ$.

Порошок нитрида ниобия имел серый цвет, у поверхности светлее, чем в середине. Изготовленный при высокой температуре порошок был темнее, чем изготовленный при низкой. По данным химического анализа (средняя проба) нитрид ниобия содержал $8,8\%$ азота. Мы затрудняемся

¹ Образцы нитрида ниобия изготовлял М. М. Бабич, выработавший предварительно режим азотизации.



Рис. 1



Рис. 2



Рис. 3



Рис. 4

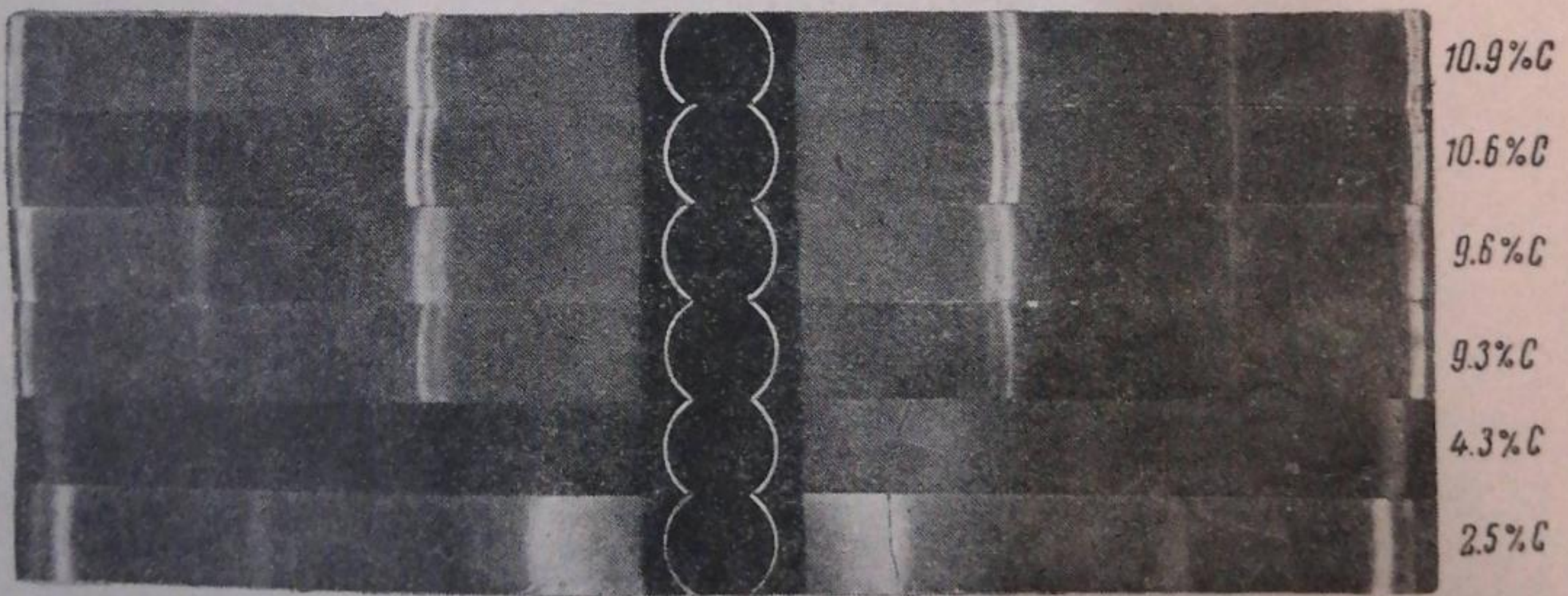


Рис. 5



Рис. 6

приписать этому нитриду определенную химическую формулу. Во всяком случае, формула Nb_2N (7% N) лучше описывает его состав, чем формула NbN (около 13% N).

Рентгенографическое исследование порошков было проведено методом Дебая. Дебаевские рентгенограммы четырех различных порошков, снятые в кобальтовом излучении (по два на каждую температуру, с поверхности и из внутренней части образцов) оказались совершенно идентичными; на рентгенограмме смеси двух порошков, полученных при различных температурах и имеющих разный цвет, линии получились чрезвычайно четкими. Можно поэтому утверждать, что все образцы имеют одну и ту же кристаллическую решетку с одинаковыми постоянными. Решетка эта не обладает кубической симметрией, в то время как по данным Беккера нитрид ниобия имеет структуру каменной соли.

Рентгенограмму удалось проиндексировать с помощью кривых Хелла. Она отвечала гексагональной компактной решетке с отношением $c/a = 1,87$. Среднее значение c/a , определенное аналитически из шести пар линий, оказалось равным 1,86.

По данным, полученным из престонограммы (рис. 3), $a = 3,017 \pm 0,003 \text{ \AA}$, отношение $c/a = 1,85$, $c = 5,580 \pm 0,006 \text{ \AA}$ (табл. 2).

Таблица 2

Промер и расчет престонограммы нитрида ниобия Nb_2N

Fe-излучение; $\lambda_{\alpha_1} = 1,932 \text{ \AA}$; $\lambda_{\alpha_2} = 1,932 \text{ \AA}$; $90^\circ - \vartheta = 0,167 \cdot 2L$

№ линии	Интенсивность	$2L$	ϑ°	$\sin \vartheta$ наблюд.	$\sin^2 \vartheta$ наблюд.	$\sin^2 \vartheta$ вычисл.
1	с.	151,7	64°40'	0,9038	0,8169	0,8171
2	ср.	150,0	64 54	0,9056	0,8201	0,8188
3	с.	118,2	70 16	0,9413	0,8861	0,8854
4	ср.	116,2	70 36	0,9432	0,8897	0,8891
5	с.	117,1	71 07	0,9462	0,8962	0,8970
6	ср.	110,8	71 30	0,9483	0,8998	0,9006

В табл. 3 приведены данные промера и расчета дебаеграммы нитрида ниобия (рис. 2), сопоставленные с данными теоретического расчета, полученными для гексагональной компактной решетки с периодами $a = 3,017 \text{ \AA}$, $c = 5,580 \text{ \AA}$.

Следует отметить, что почти все ранее исследованные соединения металлов переходных групп с водородом, углеродом и азотом, имеющие формулу Me_2X , также обладают гексагональной компактной решеткой, но с отношением периодов c/a меньшим, чем 1,633 [12]. Найденное здесь отношение 1,86 характерно для металлических решеток [Zn, Cd] так же, как и отношения, меньшие, чем 1,633.

Расхождению наших данных о структуре нитрида ниобия с данными Беккера мы можем дать одно лишь объяснение: повидимому, Беккером был получен не нитрид, а карбид ниобия. Как мы увидим далее, сродство ниобия к углероду чрезвычайно велико, поэтому восстановление окиси ниобия сажей, предшествовавшее в опытах Беккера образованию нитрида, могло привести к карбонизации ниобия. Не исключена возможность и путаницы с образцами, исследовавшимися Беккером. Как известно, полученные Беккером в той же работе данные о периоде решетки карбида и нитрида титана TiC и TiN не были подтверждены ни одним из последующих исследователей. При определении этих периодов Беккер ошибся почти на 10%, что далеко выходит за пределы точности самых грубых определений подобного типа. Наличие столь грубой ошибки

Таблица 3

Пример и расчет дебаграммы нитрида ниобия Nb₂NFe-излучение: $\lambda_{\alpha_1} = 1,932 \text{ \AA}$; $\lambda_{\alpha_2} = 1,936 \text{ \AA}$; $\lambda_{\beta} = 1,753 \text{ \AA}$. Диаметр камеры $2A = 57,7 \text{ мм}$, $\theta^\circ = 0,495 \cdot 2L$; диаметр образца $2r = 0,32 \text{ мм}$

№ линии	(hkl)	Интенсивность					2 θ измерен.	2 θ расчет.	θ°	sin θ измер.	sin θ расчет.	sin ² θ расчет.
		наблюд.	фактор структуры	структ. фактор	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos^2 \theta}$	интенс.						
1	(002) β	сл.	—	—	—	—	37,1	36,8	18°12'	0,313	0,579	0,998
2	(002) α	сл.	2	4	13	104	40,8	40,5	20 03	0,343	0,118	0,119
3	(100) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,115
3	(100) α	сл.	6	1	12	72	44,0	43,7	21 37	0,368	0,136	0,137
4	(101) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,138
4	(101) α	сл.	12	3	8,7	320	48,9	48,6	24 02	0,407	0,165	0,167
5	(102) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,212
5	(102) α	сл.	12	1	5,3	63	61,5	64,3	30 30	0,507	0,257	0,257
6	(103) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,336
7	(110) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,340
8	(103) α	сл.	12	3	3,2	115	71,9	71,7	35 32	0,581	0,328	0,406
9	(110) α	сл.	6	4	3,1	74	79,7	79,5	39 31	0,634	0,402	0,411
10	(110) α	сл.	6	4	3,1	74	80,5	80,3	39 45	0,639	0,409	0,411
11	(112) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,428
11	(112) α	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,428
12	(004) α	сл.	2	4	2,8	22	83,6	83,4	41 18	0,660	0,438	0,438
12	(201) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,479
13	(112) α	сл.	12	4	2,7	125	88,1	87,9	43 34	0,689	0,475	0,477
14	(200) α	сл.	6	4	2,7	62	94,4	94,2	46 38	0,727	0,579	0,531
14	(202) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,549
15	(201) α	сл.	12	3	2,7	97	96,8	96,7	47 58	0,743	0,552	0,551
16	(104) α	сл.	12	1	2,8	34	100,0	99,9	49 27	0,760	0,578	0,578
16	(200) α	сл.	12	1	2,8	34	104,0	103,9	51 20	0,781	0,610	0,619
17	(202) α	сл.	12	1	3,0	36	111,0	109,9	54 25	0,813	0,662	0,667
17	(203) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,665
18	(105) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,729
19	(114) β	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,734
20	(203) α	сл.	12	3	5	160	117,8	117,7	58 25	0,852	0,726	0,814
21	(105) α_1	сл.	12	3	5,9	212	118,8	118,7	58 45	0,855	0,731	0,814
21	(105) α_2	сл.	12	3	5,9	212	131,3	131,2	64 57	0,905	0,820	0,885
22	(105) α_2	сл.	12	3	5,9	212	141,8	141,8	70 12	0,941	0,885	0,885
23	(114) α_2	сл.	12	4	6,4	307	142,5	142,5	70 33	0,943	0,889	0,889
24	(114) α_2	сл.	12	4	6,5	312	143,8	143,8	71 11	0,946	0,896	0,897
24	(114) α_2	сл.	12	4	6,5	312	144,7	144,7	71 38	0,949	0,901	0,901

ставит под сомнение все результаты указанной работы, в том числе и данные о структуре нитрида ниобия.

Карбид ниобия. Карбид ниобия мы получали, прокаливая смесь порошкообразного ниобия с сажей: а) в таммановской печи, в атмосфере CO; б) там же — в атмосфере водорода; в) в алуидовой печи, в атмосфере водорода, г) в вакуумном сварочном аппарате.

На рентгенограммах большинства сплавов ниобия с углеродом, полученных при температурах 1200° и выше, присутствовали линии одной только фазы карбида ниобия, металлические атомы которого образуют кубическую гранецентрированную решетку (рис. 4). Содержание углерода различно, но нигде не достигает 11,4%, т. е. количества, точно отвечающего формуле NbC. Карбиды имеют коричневатый-серый цвет, причем коричневый оттенок тем ярче, чем богаче карбид углеродом. Период решетки карбида, как можно видеть на престонограммах рис. 5, зависит от химического состава карбида.

При температуре 1500° реакция карбонизации металлического ниобия безусловно заканчивается в течение 1 часа; при температуре 1200° Nb карбонизируется за 3—4 часа. Карбонизация в алуидовой печи, наполненной водородом, сопровождается выгоранием углерода. В печи Таммана с водородным наполнением ниобий интенсивно науглероживается из газовой среды; атмосфера CO при 1500° является, повидимому, для смеси ниобия с сажей практически нейтральной.

В табл. 4 мы приводим данные, характеризующие связь величины периода решетки карбида ниобия с содержанием углерода в карбиде. Серия престонограмм, снятых с карбидов разного состава, приведена на рис. 5 и 6.

¹ Без учета влияния атома азота, положение которого не установлено.

На рис. 7 дан график зависимости периода решетки карбида ниобия от содержания связанного углерода. Как видно из графика, зависимость эта в пределах точности опытов выражается прямой линией. На эту прямую ложатся точки для образцов, полученных в различных газовых средах — в вакууме, водороде, в атмосфере СО и углеводородной. Разрыв на прямой линии объясняется следующими обстоятельствами. Прежде всего, ни один из образцов не имел решетки с периодом, лежащим

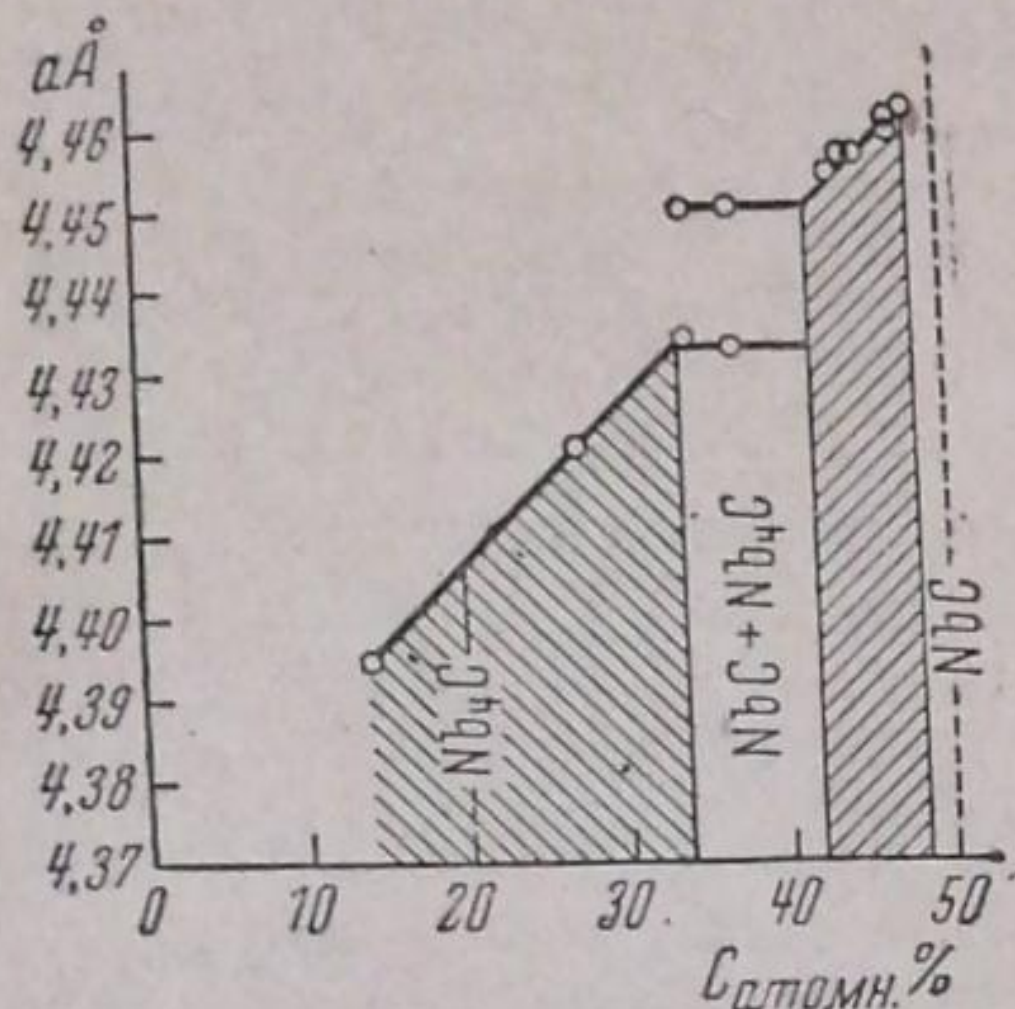


Рис. 7

между 4,433 Å и 4,450 Å. Далее, на рентгенограммах образцов, содержащих 6,4 и 7,2% углерода (35 и 37 атомн. %), присутствуют линии двух однотипных фаз, т. е. двух карбидов с периодами в 4,433 Å и 4,450 Å (рис. 6), в то время как однофазные сплавы этого состава должны были иметь периоды в 4,436 и 4,440 Å. Отсюда мы заключаем, что на диаграмме ниобий — углерод (по крайней мере, для образцов, полученных при 1200°) имеются две области существования однородных карбидов, разделенные двухфазной областью. Иначе говоря, ниобий имеет два карбида с одним и тем же расположением металлических атомов. Первому карбиду, содержащему до 33 атомн. % углерода (нижняя граница нами не установлена), можно приписать формулу Nb₄C или Nb₃C. Первая формула более приемлема — при составе Nb₄C сохраняется кубическая симметрия решетки; такую формулу имеют, например, нитриды железа и марганца, Fe₄N и Mn₄N, в которых металлические атомы также образуют гранецентрированную кубическую решетку. Второму карбиду, содержащему от 41 до 48 атомн. % углерода, следует приписать формулу NbC (либо Nb₄C₃).

Дефицит углерода в образцах карбида NbC — явление не новое: тем же дефицитом характеризуется, как известно, карбид титана TiC [10], карбид ванадия VC, которому Осава и Ойа [11] приписывают даже формулу V₄C₃, гидрид палладия PdH [13]. В данном случае, при условии получения образцов путем карбонизации металлического ниобия в вакууме, совершенно исключается возможность замещения недостающего углерода кислородом или азотом, как это предполагают некоторые авторы в отношении карбида титана [11] и карбида ванадия [14]. Структуру карбида ниобия NbC с неполным содержанием углерода (или Nb₄C₃) можно рассматривать как „структуру вычитания“ на основе решетки типа NaCl.

Таблица 4

Периоды решетки карбида ниобия определены по престонограммам, снятым на кобальтовом излучении, по линиям (420) и (422). Последней соответствовали брэгговские углы от 78 до 83°. Точность определения от ± 0,001 Å до 0,002 Å (в зависимости от ширины линии)

№ образца	% связанного углерода		a, Å
	весов.	атомн.	
1	ок. 2,5	14	4,395
2	нет анализа	—	4,395
3	4,3	27	4,421
4	6,4	35	4,433 ¹
5	7,2	37,5	4,450
6	8,8	43,5	4,433
7	9,6	45,5	4,450
8	9,3	44,5	4,454
9	10,6	47,7	4,455
10	10,6	47,7	4,461
11	10,9	48,3	4,460
			4,462

¹ О двух значениях периода решетки для образцов 4 и 5 см. ниже.

Если бы карбид этот содержал 50 атомн. % углерода, его решетка состояла бы из двух кубических гранцентрированных решеток, смещенных друг относительно друга. Узлы одной решетки были бы заняты атомами металла, узлы другой — углеродными атомами (рис. 8, а на котором изображена плоскость куба такой решетки; черные кружки — атомы С, белые — Nb). В реальном карбиде с пониженным содержанием углерода часть узлов той решетки, которая образована углеродными атомами, остается незамещенной (рис. 8, б, крестики). Чем меньше углерода в карбиде ниобия, тем больше таких „дырок“ в его решетке и тем меньше период последней.

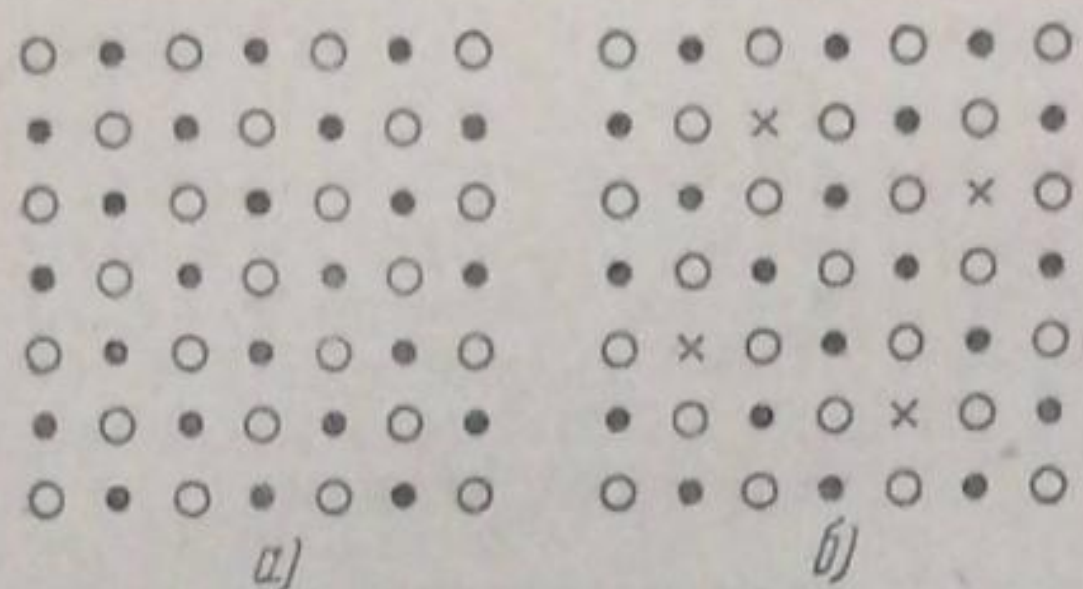


Рис. 8

„Структура вычитания“ найдена у кристаллов FeO [14], FeS, FeSe [15].

Карбид ниобия, исследованный Беккером и имеющий период в 4,40 Å, должен, по нашим данным, содержать 15—20 атомн. % углерода, т. е. около 3% весовых. Плотность карбида, определенная Беккером экспериментально, равна 7,56 г/см³, в то время как по расчету, сделанному Беккером в предположении, что карбид этот содержит 50 атомн. % углерода (11,4% весовых), плотность эта должна быть много выше 8,20 г/см³. Однако, если принять во внимание наличие „дырок“ в решетке и истинный состав карбида с периодом в 4,40 Å, то теоретически подсчитанная его плотность окажется равной 7,6—7,7 г/см³, что прекрасно согласуется с результатами эксперимента, полученными Беккером.

Выводы

1. Исходный порошкообразный ниобий содержал до 50% гидрида ниобия с приближенной формулой NbH. Гидрид ниобия имеет в первом приближении объемно-центрированную кубическую решетку с периодом в 3,42 Å. Линии гидрида [исключая линию (222)] на рентгенограмме сильно размыты, что может указывать на ромбическую искаженность решетки, наблюдаемую у решетки гидрида тантала Хеггом. Гидрид ниобия разлагается при температуре 800—850° С.

2. Отжигая в атмосфере азота при 1100 и 1300° порошкообразный ниобий, мы получили нитрид ниобия, содержащий 8,9% азота, что приближенно отвечает формуле Nb₂N. Металлические атомы в этом нитриде образуют гексагональную компактную решетку с периодами $a = 3,017 \pm 0,002$ Å, $c = 5,580 \pm 0,006$ Å и отношением $c/a = 1,85$. Наши данные противоречат данным Беккера, нашедшего нитрид NbN с решеткой типа каменной соли.

3. Путем спекания порошкообразного ниобия с сажей при температурах от 1200 до 1500° в течение 1—4 часов были получены образцы карбида ниобия разного состава. Образцы с содержанием углерода от 2,5 до 6% и от 9 до 10,8% гомогенны; образцы, содержащие, примерно, от 6 до 9% углерода, полученные при 1200°, двухфазны.

Таким образом при 1200° имеются два карбида ниобия. В обоих карбидах металлические атомы образуют кубическую гранцентрированную решетку, углеродные же расположены в промежутках этой решетки. Первому, более бедному углеродом, карбиду можно приписать формулу Nb₄C, второму — NbC (хотя содержание углерода в полученных нами образцах не достигало ни при каких условиях 50 атомн. %).

4. Период решетки обоих карбидов изменяется в зависимости от содержания углерода. Приближенно зависимость эта выражается прямой линией, причем участок этой линии для карбида Nb₄C является продол-

жением такого же участка для NbC. Точки, полученные для спекания в различных средах (вакуум, водород, углерод, окись углерода), ложатся на одну и ту же прямую. Таким образом период решетки карбида a вполне характеризует его химический состав. Эти данные были использованы для определения границ двухфазной области NbC + Nb₄C.

5. Плотность карбида Nb₄C, подсчитанная теоретически для 20 атомн. % углерода, равна 7,7 г/см³, период решетки для карбида этого состава из кривой $a=f(C\%)$ равен 4,41 Å. Эти данные вполне совпадают с данными Беккера, которые он относит к карбиду NbC ($a = 4,40$ Å, $\rho = 7,56$ г/см³).

6. Структуру реального карбида ниобия NbC с неполным содержанием углерода можно рассматривать как „структуру вычитания“ на основе решетки каменной соли, т. е. как решетку типа каменной соли, в которой часть узлов не замещена атомами углерода — вместо некоторых углеродных атомов в решетке имеются „дырки“.

Москва
ЦНИЭЛ Комбината твердых сплавов
Лаборатория структурного рентгеноанализа

Поступило в редакцию
25 января 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович и Тилло, Периодическая система элементов, стр. 24, Москва, ГТТИ, 1933.
2. Burgers, Basart, Z. anorg. Chem., 216, 223, 1934.
3. К. Беккер, Тугоплавкие соединения и их использование в технике, ОНТИ, 1936.
4. Becker, Ebert, Z. Phys., 31, 268, 1925.
5. Mac-Kenna, Ind. Eng. Chem., 28, 767, 1936.
6. Smitt, Mass, Z. anorg. Chem., 7, 96, 1894.
7. Van-Arkel, Physica, 4, 286, 1924.
8. Hägg, Z. Phys. Chem., B 11, 433, 1930.
9. М. А. Боясова, Сборник „Рентгенография в применении к исследованию материалов“, ОНТИ, стр. 299, 1936.
10. Г. А. Меерсон, Редкие металлы, № 4, стр. 6, 1935.
11. Osawa, Oya, Sci. Rep. Taihoki. Univ., 19, 95, 1930.
12. Hägg, Z. phys. Chem., B 12, 33, 1931.
13. Rosenhell, Ann. Physik. (5) 18, 150, 1933.
14. Jette, Foot, J. Chem. Phys., 1, 29, 1933.
15. Hägg, Sucksdorf, Z. physik. Chem., B 22, 444, 1933; Hägg, Kindström, там же, стр. 453.

О ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТАХ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

И. А. Шека

Современные теории комплексных соединений построены главным образом на изучении комплексных соединений металлов VIII группы и частично металлов I группы периодической системы (меди, золота). Между тем, комплексные соединения галидов алюминия очень распространены и разнообразны и имеют большое значение не только для теории комплексных соединений, но и для практики. Однако, несмотря на широкое применение галидов алюминия в органическом синтезе, о механизме этих реакций до сих пор нет общего мнения. Единственно, в чем все теории сходятся, это то, что каталитическое действие хлористого и бромистого алюминия объясняется образованием неустойчивых комплексных соединений между галидами алюминия и компонентами реакции (Безекен, Виланд и др. [1]). С целью выяснения природы этих соединений мы предприняли изучение дипольных моментов комплексных соединений хлористого и бромистого алюминия. В этой работе приведены определения дипольных моментов ряда комплексных соединений хлористого алюминия с органическими соединениями: орто- и пара-хлорнитробензолами, орто- и пара-нитротолуолами и анизолом, растворенными в бензоле.

Методика работы

Очистка бензола производилась как указано в предыдущей работе [2]. Чистый хлористый алюминий готовился со всеми необходимыми мерами предосторожности. Химически чистые орто-нитротолуол и анизол сушились, перегонялись и сохранялись в запаянных ампулах. Орто- и пара-хлорнитробензолы и пара-нитротолуол очищались перекристаллизацией.

Дипольные моменты указанных комплексных соединений находились из диэлектрических поляризаций P_{12} бензольных растворов этих соединений, определенных при различных концентрациях [3]. Из поляризаций P_{12} вычислялись поляризации P_2 растворенных соединений по правилу смешения и экстраполировались к бесконечному разведению.

Удельный вес растворов определялся пикнометрами, имевшими форму колбочек, емкостью 15—20 мл с диаметром шейки 1,5—2 мм.

Диэлектрические постоянные измерялись по методу биений. Измерительный индуктивный конденсатор состоял из трех платиновых цилиндров, расположенных один в другом, впаянных в стеклянный сосуд. Переменная емкость его составляла 74,8 μF . Калибрование сосуда производилось по воздуху, бензолу ($\epsilon = 2,2830$ [4]), сероуглероду ($\epsilon = 2,641$) и четыреххлористому углероду ($\epsilon = 2,2400$ [5]). Измерения производились при температуре $20 \pm 0,01^\circ \text{C}$.

Результаты измерений

Комплексные соединения хлористого алюминия с орто- и пара-нитротолуолами. Комплекс $\text{AlCl}_3 \cdot o\text{-C}_7\text{H}_7\text{NO}$, впервые обнаружил Уокер и Спенсер [6]; позже Б. Н. Меншуткин [7] подтвердил его существование при помощи термического анализа.

В этой же работе Б. Н. Меншуткин установил также и существование комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot p = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, который уже ранее был выделен Перри (G. Perrie) в кристаллическом виде.

Мы получали эти комплексы следующим образом: к охлажденной смеси порошкообразного хлористого алюминия и сероуглерода постепенно добавляли в одном случае орто-нитротолуол, в другом — раствор пара-нитротолуола в сероуглероде. Образующийся комплекс хлористого алюминия с нитротолуолом растворим в сероуглероде. Комплексы дважды перекристаллизовывались из сухого сероуглерода, отделялись от маточного раствора, промывались и сушились в вакууме.

Кристаллы комплексов светложелтого цвета, мелкие, игольчатые разлагаются водой, хорошо растворяются в бензоле. Температура плавления комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot o = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ в закрытом капилляре 100°C , по Меншуткину $99,5^\circ \text{C}$. Температура плавления хлористого алюминия с пара-нитротолуолом в закрытом капилляре $= 109,5^\circ \text{C}$, а согласно наблюдениям Меншуткина 109°C .

Таблица 1

Комплекс $\text{AlCl}_3 \cdot o = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ в бензоле

$$M_{\text{теорет}} = 270,4; P_{2\infty} = 1720$$

c_2	d	ϵ	P_2
0,00105	0,8828	2,4133	1718
0,00125	0,8836	2,4363	1692
0,00180	0,8857	2,5125	1729
0,00197	0,8863	2,5297	1689
0,00234	0,8877	2,5783	1686
0,00273	0,8893	2,6405	1721
0,00276	0,8894	2,6460	1719

Таблица 2

Комплекс $\text{AlCl}_3 \cdot p = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ в бензоле

$$M_{\text{теорет}} = 270,4; P_{2\infty} = 2050$$

c_2	d	ϵ	P_2
0,00112	0,8825	2,4385	1938
0,00141	0,8842	2,4833	1948
0,00146	0,8844	2,4900	1940
0,00173	0,8855	2,5257	1905
0,00198	0,8863	2,5778	1827
0,00209	0,8868	2,5578	1768
0,00239	0,8879	2,6025	1774
0,00253	0,8884	2,6195	1767
0,00259	0,8888	2,6223	1726
0,00281	0,8896	2,6608	1760
0,00284	0,8897	2,6638	1755

Измеренные диэлектрические постоянные ϵ , плотности растворов d и вычисленные поляризации P_2 комплексов хлористого алюминия с пара- и орто-нитротолуолом, в зависимости от молярной доли c_2 растворенного комплекса, приведены в табл. 1 и 2. Поляризация первого комплекса, экстраполированная к бесконечному разведению ($P_{2\infty}$), равна 2050, второго — 1720.

Комплексное соединение хлористого алюминия с анизолом. Колер [8] впервые дал указание на наличие комплексного соединения хлористого алюминия с анизолом. Затем Уокер и Спенсер [9], а также Безекен (J. Böeseken) [10] подтвердили его существование.

Так как выделенное соединение $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ в кристаллическом виде с трудом поддается очистке, то мы работали с бензольными растворами комплекса, полученными из стехиометрических количеств хлористого алюминия и анизола. Экспериментальные данные приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Комплекс $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ в бензоле

$$M_{\text{теорет}} = 241,34; P_{2\infty} = 970$$

c_2	d	ϵ	P_2
0,00086	0,8807	2,3337	970
0,00189	0,8824	2,4075	958
0,00230	0,8862	2,4390	933
0,00434	0,8900	2,5558	860
0,00612	0,8933	2,6573	826

Комплексные соединения хлористого алюминия с орто- и пара-хлорнитробензолами. Комплексные соединения хлористого алюминия с орто- и пара-хлорнитробензолами были обнаружены при помощи термического анализа Меншуткиным [11].

Таблица 4

Диэлектрические постоянные и поляризация комплекса $AlCl_3 \cdot o = C_6H_4ClNO_2$ в бензоле

$$M_{теорет} = 290,53; P_{227} = 1970$$

η	d	ϵ	P_2
0,000891	0,8792	2,4010	1965
0,00128	0,8808	2,4570	1967
0,00168	0,8807	2,5125	1945
0,00176	0,8809	2,5292	1984
0,00196	0,8810	2,5452	1965
0,00178	0,8811	2,5520	1928
0,00262	0,8820	2,6500	1966
0,00271	0,8824	2,6690	1959

Таблица 5

Диэлектрические постоянные и поляризация комплекса $AlCl_3 \cdot p = C_6H_4ClNO_2$ в бензоле

$$M_{теорет} = 290,53; P_{227} = 1960$$

η	d	ϵ	P_2
0,00079	0,8796	2,5595	1950
0,00115	0,8807	2,5882	1992
0,00120	0,8813	2,5975	1917
0,00136	0,8821	2,4170	1950
0,00149	0,8826	2,4357	1998
0,00178	0,8839	2,4610	1955
0,00184	0,8843	2,4685	1961
0,00296	0,8864	2,5280	1989
0,00250	0,8870	2,5378	1966
0,00251	0,8871	2,5378	1942
0,00516	0,8899	2,6127	1966
0,00536	0,8907	2,6217	1918
0,00351	0,8915	2,6380	1920

Наличие электронной поляризации некоторых комплексных соединений хлористого алюминия равной сумме молярных рефракций компонентов [12] носит лишь приближенный характер. Это тем более ясно, что образование комплекса сопровождается сильной деформацией ионов и атомов, входящих в состав комплекса. Наблюдаемая величина молярной рефракции комплекса часто бывает меньше суммы рефракций его компонентов [13].

Атомная поляризация P_A значительно меньше молярной рефракции; поэтому мы считали, как это принято другими исследователями [14], что $P_A = 15\%$ от P_E .

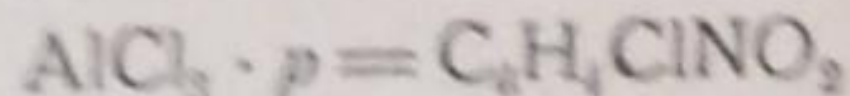
Дипольные моменты комплексных соединений вычислялись из ориентационной поляризации $P_0 = P_{\infty} - (P_E + P_A)$ по формуле Дебая:

$$\mu_2 = 0,0127 \sqrt{P_0 T} \text{ дебая}$$

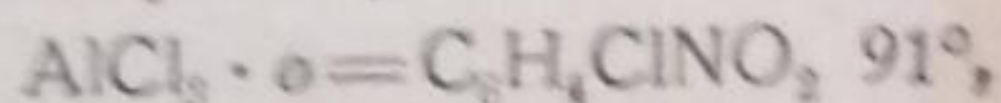
¹ Согласно нашим unpublished данным.

Мы получали эти соединения аналогично соединениям хлористого алюминия с нитротолуолами, а именно, выкристаллизовывая их из сероуглеродных растворов. Эти же соединения легко получают сплавлением хлористого алюминия с орто- или пара-хлорнитробензолами в эквимолекулярных соотношениях. Полученные, таким образом, кристаллы комплексов имеют игольчатую форму, цвет их бледножелтый.

Комплексное соединение



имеет температуру плавления в запаянном капилляре 127° , по Меншуткину 126° , а комплекс



по Меншуткину 89° .

В табл. 4 и 5 приведены опытные данные для этих комплексов.

Обсуждение результатов

При вычислении величин поляризации молекулярный вес всегда принимался равным теоретическому, так как исследованные комплексы в бензоле при тех концентрациях, при которых производились измерения, находятся в мономолекулярном состоянии¹.

Электронная часть P_E общей поляризации P_2 определялась нами из рефракций исследованных комплексных соединений. В связи с этим следует отметить, что при-

Таблица 6

№ по порядку	Соединение	Общий показатель $P_{\text{сум}}$	Молекулярная фракция P_E	Деформационный показатель $P_E + P_A$	Ориентационный показатель P_O	μ_1	μ_2	$\mu_1 - \mu_2$
1	$\text{AlCl}_3 \cdot o = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	1720	58,0	67	1653	8,84	3,66	5,18
2	$\text{AlCl}_3 \cdot p = \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	2050	—	69	1981	9,68	4,44	5,24
3	$\text{AlCl}_3 \cdot o = \text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$	1970	62,1	72	1898	9,48	4,25	5,23
4	$\text{AlCl}_3 \cdot p = \text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$	1360	64,5	74	1286	7,79	2,52	5,27
5	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	970	—	64	906	6,54	1,23	5,31
6*	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1870	—	65	1805	9,25	3,90	5,35
7	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	1160	—	45	1015	6,94	1,31	5,63
8	$\text{AlCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	1550	—	90	1460	8,32	2,99	5,33
9	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	1800	—	80	1720	9,04	3,23	5,81
10	$\text{AlCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	980	—	55	925	6,68	1,14	5,54

В табл. 6 приведены величины μ_1 , а также дипольные моменты органической молекулы, входящей в состав комплекса (μ_2); в 8-й графе дана их разность ($\mu_1 - \mu_2$). Как видно, эта разность, приходящаяся на связь между молекулой хлористого алюминия и органической молекулой, входящей в состав комплекса, довольно постоянна и колеблется около 5,3 D. Улих и Нешпиталь [16] приводят для величины $\mu_1 - \mu_2$ 5,48. Отклонения, наблюдающиеся для некоторых из приведенных комплексов, вероятнее всего обусловлены ошибками опыта.

Для исследованных комплексов постоянство разности $\mu_1 - \mu_2$ сохраняется независимо от характера органической молекулы, входящей в состав комплекса (были взяты эфиры, кетоны, нитросоединения, амины и хлорангидриды кислот), от дипольного момента (в пределах от 1,14 до 4,44), от пространственной структуры органической молекулы (например, орто- и пара-положение) и от знака заряда полярной группы органической молекулы. Величины и знак полярных групп органических молекул [14], входящих в состав исследованных комплексных соединений, приведены в табл. 7.

Точных данных о дипольном моменте AlCl_3 нет. Нешпиталь пытался определить дипольный момент хлористого алюминия в бензоле, однако, вследствие малой растворимости AlCl_3 не получил удовлетворительных результатов. Судить о величине дипольного момента AlCl_3 можно по дипольному моменту близкого к нему по свойствам AlBr_3 . Дипольный момент бромистого алюминия, определенный в сероуглероде, бrome и в расплавленном состоянии, где молекулы удвоены, равен нулю [2]. С большой вероятностью можно принять, что дипольный момент хлористого алюминия также равен нулю.

Таблица 7

Полярная группа	Величина диполя и знак заряда
CH_3	+0,4
NH_2	+1,5
NO_2	-3,9
Cl	-1,5
OCH_3	+1,23

* С 6 по 10 — данные Нешпиталя [12].

** Эти данные взяты из таблиц, приведенных в книге Ч. Ф. Смайса, „Диэлектрическая постоянная и структура молекул“. Величины дипольных моментов для пара- и орто-хлорнитробензолов взяты у Р. Ф. Хаитера, „Электронная теория в химии“, стр. 64.

Вопрос о строении комплексных соединений хлористого алюминия неоднократно обсуждался, причем были предложены различные геометрические модели комплексной молекулы. В частности, модель пирамиды была предложена В. Плотниковым [15]. В последнее время Улих и Нешпиталь [16] предложили модель, в которой ионы галоидов и присоединяющиеся молекулы органических соединений образуют тетраэдр с ионом алюминия в центре. Эти авторы считают, что присоединяющаяся молекула, образуя комплекс с хлористым алюминием, оттесняет отрицательно заряженные ионы хлора от положительного иона алюминия, благодаря чему центры отрицательных и положительных электрических зарядов смещаются. Молекула хлористого алюминия, ранее бездипольная, приобретает резко выраженную полярность.

Структуру комплекса, состоящего из молекулы $AlCl_3$ и одной молекулы органического соединения, мы также представляем себе в виде пирамиды, в центре которой находится положительно заряженный атом алюминия, у основания — атомы галоида, а в вершине — органическая молекула.

Присоединяющаяся молекула отрицательным концом своего диполя направлена к положительно заряженному иону алюминия, причем ее дипольный момент и дипольный момент, возникший в молекуле хлористого алюминия, лежат на одной линии и поэтому складываются. Такое расположение, очевидно, является наиболее устойчивым, так как в этом случае присоединяющаяся молекула испытывает равномерное воздействие со стороны ионов хлора.

Если полярная группа в присоединяющейся молекуле отрицательна, то молекула притягивается к положительному иону алюминия этой отрицательной группой (например, группой NO_2 в случае нитробензола или нитротолуолов). Молекулы же, несущие положительную полярную группу, присоединяются к иону алюминия своим отрицательно заряженным радикалом, например C_2H_5 в случае этиламина.

Образующаяся комплексная молекула должна обладать большим дипольным моментом. Опыт показывает, что подобные комплексные соединения действительно обладают дипольным моментом порядка 6—10 D.

Постоянство разности $\mu_1 - \mu_2$ свидетельствует об одинаковом смещении ионов хлора в молекуле хлористого алюминия при присоединении любой второй молекулы и о том, что все исследованные комплексные соединения хлористого алюминия однотипны по своему строению.

Выводы

1. Определены дипольные моменты некоторых комплексных соединений хлористого алюминия: $AlCl_3$ — орто-хлорнитробензол ($\mu = 9,48$ D), $AlCl_3$ — пара-хлорнитробензол ($\mu = 7,79$ D), $AlCl_3$ — анизол ($\mu = 6,54$ D), $AlCl_3$ — орто-нитротолуол ($\mu = 8,92$ D) и $AlCl_3$ — пара-нитротолуол ($\mu = 9,68$ D).

2. Образование комплексного соединения хлористого алюминия и органической молекулы сопровождается резким изменением полярных свойств хлористого алюминия, что проявляется в больших дипольных моментах комплексов.

3. Разность между дипольным моментом комплекса и органической молекулы, входящей в состав комплекса, постоянна для исследованных комплексов и в среднем равна 5,3 D.

4. Постоянство этой разности указывает на постоянную одинаковую деформацию молекулы хлористого алюминия, независимую от природы и свойств молекулы, входящей в состав комплекса, и на однотипность строения комплексных соединений хлористого алюминия.

5. Расположение присоединяющихся молекул зависит от полярных групп, находящихся в составе комплексов; знак заряда этих групп определяет, присоединяется ли молекула к алюминию полярной группой или радикалом.

Киев
Институт химии Академии Наук
УССР

Поступило в редакцию
20 января 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Кренцлейн, Хлористый алюминий в органической химии, ОНТИ, стр. 9, 1935.
2. В. А. Плотников, И. А. Шека, З. А. Янкелевич, Журнал общей химии, 9, 869, 1939.
3. См., например, П. Дебай, Теория электрических свойств молекул, ОНТИ, стр. 47, 1936.
4. В. Г. Васильев, Я. К. Сыркин, Acta Physicochimica URSS, 6, 639, 1937.
5. J. W. Smith, W. R. Angus, Proc. Roy. Soc., A 137, 372, 1932.
6. J. W. Walker, A. Spenser, J. Chem. Soc., 85, 1108, 1904.
7. Б. Н. Меншуткин, ЖРФХО, 42, 79, 1910.
8. E. P. Kohler, Am. Chem. J., 27, 250, 1902.
9. J. W. Walker, A. Spenser, J. Chem. Soc., 85, 1107, 1904.
10. Gmelins Handbuch der anorg. Chem., 8. Aufl., № 35, S. 214.
11. Б. Н. Меншуткин, ЖРФХО, 42, 64, 68.
12. W. Nespital, Z. physik. Chem., 16, 153, 1932.
13. В. А. Плотников и И. М. Подорван, Зап. Ін-ту Хімії, 3, 159, 1936.
14. См., например, Стюарт, Структура молекул, ОНТИ, стр. 113, 1937.
15. В. А. Плотников, О сложных соединениях хлористого и бромистого алюминия, стр. 46, 1902.
16. H. Ulich, W. Nespital, Z. angew. Chem., 44, 750, 1931.

РАМАН-ЭФФЕКТ ХЛОРОПРЕНА В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Е. Д. Перумова

Настоящая работа имеет своей задачей определение спектра комбинационного рассеяния жидкого хлоропрена и применение раман-эффекта к изучению механизма полимеризации органических соединений на частном случае полимеризации хлоропрена.

Так как процесс полимеризации связан как с внутримолекулярным изменением (например, с перемещением углеродных связей), так и с соединением молекул в группы, он может сопровождаться изменениями в числе, ширине и интенсивности раман-линий [7, 8] и смещением частот колебаний атомов в сторону уменьшения [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Так например, частота линий $C=C$ при полимеризации изопрена меняется с 1640 до 1670 cm^{-1} .

Возможность [11] получения прозрачного хлоропрена и его прозрачного полимера позволяет изучать как раман-спектр жидкого хлоропрена, так и раман-спектр хлоропрена во время полимеризации.

Экспериментальная методика

В данной работе раман-спектр фотографировался спектрографом Хилгера; время экспозиции равнялось 4 часам. Освещение хлоропрена производилось светом ртутной дуги с угольным анодом, длина освещенного столба хлоропрена была около 10 см. Для усиления интенсивности освещения испытуемой жидкости стенка сосуда с хлоропреном со стороны, противоположной источнику освещения, серебрилась, и ртутная дуга была снабжена рефлектором.

Исследуемый хлоропрен наливался в стеклянный сосуд, после чего последний запаивался, чтобы прекратить доступ воздуха и обеспечить более медленную полимеризацию хлоропрена. Перед наполнением сосуда хлоропреном особо тщательные меры принимались для его очищения и просушки во избежание флуоресценции и рассеяния от мелких взвешенных частиц; в противном случае имеет место сплошной фон, затрудняющий получение хороших снимков раман-спектров.

Нижеприведенные данные являются сводкой опытов с тремя отдельными партиями хлоропрена, полученными из Лаборатории органической химии ГИПХ. Значения длин волн раман-спектра хлоропрена вычислены по интерполяционной формуле Гартмана. Средняя погрешность измерений равна 0,35 Å, максимальная погрешность для раман-линий малой интенсивности равна 0,6 Å.

Собственные частоты хлоропрена

Собственные частоты молекулы хлоропрена определены согласно методике, изложенной в книге Кольрауша [1]. Эти частоты оказались равными: 3104, 3070, 3006, 2967, 1620, 1574, 1468, 1411, 1334, 1279, 1206, 1006, 722, 620, 514, 435, 242 cm^{-1} .

Спектр частот хлоропрена представлен на рис. 1. Оценка интенсивности раман-линий получена на основании фотометрирования раман-спектра и произведена по 5-бальной системе по данным фотометрирования спектров в Государственном институте химической физики. Высота линий спектра на рис. 1 пропорциональна их интенсивности.

Представляется интересным сравнить спектр хлоропрена с раман-спектром бутадиена и изопрена. На рис. 1 приведены раман-спектры

этих соединений, ватые из книги Коврашу [1], а также раман-спектры каучука, баалаты и триметилативена, ватые из работы Темана и Остергофа [10]. Из рис. 1 следует, что полученный спектр харопрена весьма похож на спектр бутадивена и изопрена.

Частоты полученного раман-спектра харопрена могут быть распределены на ряд отдельных групп на основании имеющихся в литературе данных для раман-спектров органических соединений [1, 2].

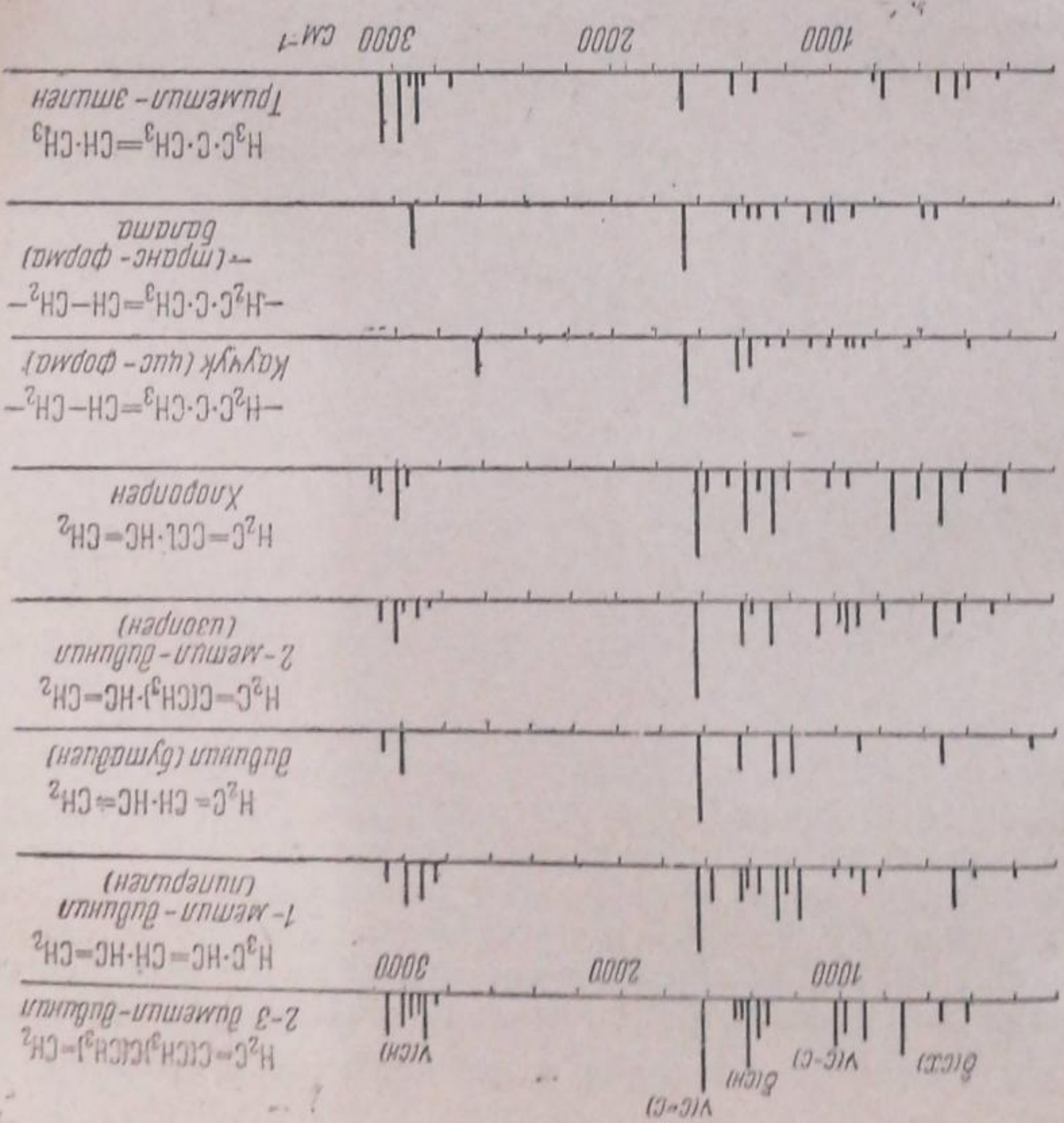


Рис. 1

1. Частоты 3104, 3070, 3006 и 2967 выявляются характеристическими частотами CH в группе $\text{CH} > \text{C} = \text{CH}$. Для производных предельных углеводородов эта область характеристических частот CH простирается от 2800 до 3000 cm^{-1} ; для ненасыщенных углеводородов она несколько смещается: от 2900 до 3100 cm^{-1} .

2. Частоты 1620 и 1574 — валентные частоты $\text{C} = \text{C}$. Здесь следует отметить появление частоты 1574, что может быть приписано влиянию атома хлора на первую двойную связь $\text{C} = \text{C}$.

Удвоенные частоты, соответствующие двойной связи углеводородов, имеет место у производных бензола при замещении атомов водорода группой CH_2 [2]; интенсивность частоты 1580 при этом возрастает с увеличением числа замещаемых атомов водорода. Затем, у пиридена мы имеем также появление частоты 1597 наряду с частотой 1646.

3. Частоты 1468, 1411, 1344, 1279 и 1206 выявляются характеристическими деформационными частотами для молекулы, содержащих связь $\text{C} - \text{H}_2$ при этом наличие интенсивных линий в области 1400 cm^{-1} обычно доказывается присутствием молекулы, имеющих пис-конфигурацию.

4. Частота 1006 является валентным колебанием атомов углерода $\text{C} - \text{C}$. Частоты 722 и 612 являются валентными частотами $\text{C} - \text{H}$. Появление двух характеристических валентных частот $\text{C} - \text{H}$ может быть объяснено по Коврашу [1] существованием пис- и транс-изомеров молекулы.

Следует отметить, что раман-спектр хлоропрена отличается от спектра полиурена только появлением этих двух рамановых частот $C=C$.

6. Частоты 514, 435 и 242 являются деформационными колебаниями, характерными для углерода.

Полученные экспериментальные данные для раман-спектра хлоропрена вполне согласуются с тем, что можно было ожидать, исходя из известного раман-спектра бутадиевских соединений, близких по строению к хлоропрену.

Влияние полимеризации хлоропрена на раман-спектр

Путем просмотра нескольких серий спектрограмм на коммерчески микрооскопе было установлено, что во время полимеризации хлоропрена от жидкого до твердого состояния, в пределах прозрачности прокаливаемых камерных, не происходит никакого в числе и интенсивности полученных линий комбинационного рассеяния. Что же касается смещения раман-линий, то оно имеет место для ряда линий, но в весьма незначительных пределах. Наибольшее смещение раман-линий за время полимеризации наблюдается для линии $C=C$, с 1620 до 1626 cm^{-1} , что соответствует 0,9 Å.

Вследствие помутнения среды полимеризации хлоропрена сопровождается усилением комбинационного рассеяния, что сказывается на увеличении интенсивности основных линий ртутной дуги, на снижении комбинационного рассеяния, одновременно усиливается сплошной фон на спектрограммах. Так как в данном случае исключается возможность сплошного фона, обусловленного загрязнением, то можно предположить, что полученный сплошной фон принадлежит высокомолекулярной молекуле хлоропрена, как это делают Зигнер и Вайлер [12], предположившие по интенсивности сплошного спектра судить о молекулярном весе соединения. Появление сплошного фона и усиление его в процессе полимеризации является основным препятствием к получению четких раман-спектров полимеризованного хлоропрена, необходимых для точного сравнительного определения интенсивностей раман-линий хлоропрена и его полимера.

Выводы

1. Получен раман-спектр хлоропрена и определен спектр собственных частот хлоропрена.

2. Установлено, что в процессе полимеризации смещение раман-линий не превышает 0,9 Å; наибольшее смещение имеет раман-линия, характеризующая связь $C=C$, а именно — от 1620 до 1626 cm^{-1} .

Выражаю глубокую благодарность проф. Глаголку за руководство данной работой и проф. Клебанскому за предоставление химически чистого хлоропрена. За дружескую помощь в экспериментальной части работы выражаю свою признательность А. М. Золотаревой.

Ленинград
Электротехнический институт
Физическая лаборатория

Поступило в редакцию
16 октября 1936 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Kohlrusch, „Smekal-Raman Effekt“, Berlin, 1931; Erg. Band, 1933.
2. Böhheim, Physik. Z., 36, 694, 1935.
3. Ramakrishna-Rao, Z. physik. Chem., 90, 650, 1934.
4. Bhagavantam, Science, 1, 9, 1932.
5. Epstein u. Steiner, Z. physik. Chem., 26, 131, 1934.
6. Magat, R. e. a. constitution of liquids, Trans. Farad. Soc., 33, 114, № 1, 1937.
7. Perrolet et Duly, C. R. Soc. Phys. de Gen., № 2, 1936.
8. Hibben, J. Chem. Phys., 5, 706, 1937.
9. Flaud, J. of Science, A 28, July, 1938.
10. Gehman u. Osterhoff, J. Am. Chem. Soc., 58, 215, 1936.
11. Garothers, Williams, Collins u. Kuark, Chloroprene u. seine polymere, Kautschuk, 40, 1932.
12. Siegnar, Weiler, Helv. Chim. Acta, 15, 694, 1932.

ВЛИЯНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА НА СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАГНЕТИТА И ГЕМАТИТА ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Е. П. Татиевская

В предыдущей работе [1] было показано, что водяной пар оказывает сильное тормозящее влияние на скорость восстановления окислов железа водородом. При сравнительно низких температурах ($400\text{--}500^\circ$) восстановление реакционной зоны $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ практически прекращается при содержании в газовой фазе $10\text{--}16\%$ H_2O . С повышением температуры замедляющее влияние водяного пара на восстановление уменьшается. При высоких температурах (800° и выше) на скорость продвижения реакционной зоны $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ водяной пар не оказывает заметного влияния.

В другой работе [2] по изучению влияния углекислоты на скорость восстановления магнетита и гематита окисью углерода показано, что скорость реакции при 500° и ниже резко понижается в присутствии углекислоты и уже при содержании в газе 25% CO_2 делается неизмеримо малой. С повышением температуры уменьшается тормозящее влияние CO_2 и при 900° реакция практически еще измерима в присутствии 63% CO_2 . На скорость продвижения реакционной зоны $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ углекислота почти не влияет. Во всех случаях после предварительного восстановления магнетита и гематита тормозящее влияние углекислоты велико. Настоящая работа является продолжением двух предыдущих работ.

Стэльхане и Мальмберг [3] провели ряд опытов, в которых к смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ прибавлялось известное количество CO_2 . Таким образом в восстановительном пространстве протекали две реакции: реакция восстановления окислов и реакция водяного газа. Но авторы не приняли во внимание последнюю реакцию и, на основании полученных результатов, сделали вывод, что содержание в газе CO_2 или H_2O значительно замедляет восстановление, причем это замедление происходит сильнее всего при восстановлении окисью углерода и непрерывно убывает с возрастанием содержания H_2 в газе.

В последней работе Бона с сотрудниками [4] изучалось влияние водорода и водяных паров на восстановление руды при температурах 650 , 750 , и 850°C . Опыты проводились со следующими смесями: доменный газ, содержащий 2% $\text{H}_2 + 2,5$; $5,0$ и $7,5\%$ CO_2 или 2% $\text{H}_2\text{O} + 2,5$; $5,0$ и $7,5\%$ CO_2 . Авторами было показано, что водород всегда существенно ускоряет восстановление руды, в то время как влияние водяных паров может быть положительным или отрицательным, в зависимости от содержания CO_2 в системе.

В предыдущей работе Бона с сотрудниками [5] было установлено, что скорость реакции восстановления уменьшается с увеличением содержания CO_2 в восстановительном газе (с $2,5$ до 10% CO_2). Как в этой работе, так и в работе 1938 г., авторы не ставили целью нахождения количественных закономерностей замедляющего влияния газообразных продуктов реакции на скорость восстановления.

Цель настоящей работы заключается в количественном измерении тормозящего влияния паров воды на скорость восстановления окислов железа окисью углерода при разных температурах и в условиях парциального восстановления процесса.

Методика эксперимента

В отношении описания аппаратуры и методики описаны в наших прежних статьях [1, 2]. Здесь лишь укажем кратко, что нами применялась вакуумная методика с циркуляцией газа и измерением через определенное количество времени парциального давления окиси углерода, по которому производился расчет скорости реакции. Эти измерения производились манометром 10 (рис. 1 в нашей статье [1]) после вытравливания CO_2 и H_2O в ловушке В, погруженной в жидкий азот. CO_2 и H_2O затем снова вытравливались в систему. Градуировка манометра 10 окисью углерода производилась по шкале 6. Отношение давлений, определенных манометрами 6 и 10, представляло константу прибора.

Смесь газов представлялась зерном. В откачанную до высокого вакуума колбу впускалась вода через капиллярный отросток, который потом отщипывался вместе с пробкой и воронкой. Для большей чистоты пары воды и газа над жидкостью 2—3 раза отщипывались масляным насосом. В другую колбу, предназначенную для смеси и коротко откачанную, впускалось из первой несколько миллилитров паров H_2O , чтобы избежать упругости насыщенного пара при данной температуре, и затем добавлялись CO до получения определенного процентного отношения H_2O в газе. Смесь газов оставалась в пробке после этого колба откачивалась до такого давления, чтобы оставшаяся порция смеси создавала в аппаратуре требуемое начальное давление.

Перед опытом в откачанную до высокого вакуума аппаратуру (с измерением до определенной температуры реакционным пространством) впускалась порция зернистой топливной смеси $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ и измерялось парциальное давление CO . Затем пускался циркуляционный насос. По мере течения реакции парциальное давление CO уменьшалось, а парциальное давление CO_2 увеличивалось.

В восстановительном пространстве, кроме реакции восстановления, протекала реакция водяного газа $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Таким образом, в газовой смеси должно содержаться небольшое количество H_2 , которое не вымораживается жидким азотом, а прибавляется к CO при определении парциального давления окиси углерода.

Начальное давление в опытах с чистой окисью углерода было 0,20—0,25 мм Hg , а в опытах со смесью — от 0,16 до 0,25 мм Hg .

Химический состав примененных для опытов образцов магнетита и железного блеска был следующий. Магнетит: Fe_3O_4 99,2%₁₀₀, SiO_2 0,4%₁₀₀, Al_2O_3 и CaO 0,0%₁₀₀, Mn_2O — следы; железный блеск: Fe_2O_3 98,50%₁₀₀, SiO_2 1,10%₁₀₀, Al_2O_3 — 0,35%₁₀₀, CaO и Mn_2O — 0,0%₁₀₀.

Магнетит применялся в виде зерна размером 0,5—1 мм в диаметре, а гематит размером 1,0—1,5 мм в диаметре. Зерна магнетита получены раздроблением монокристаллов.

Результаты опытов

Как указывалось уже ранее [1], процесс восстановления имеет автокаталитический характер и сравнивать опыты восстановления чистой окисью углерода и смесями можно только после развития реакционной поверхности до постоянной величины. Для этого проводилось последовательно несколько опытов по восстановлению чистой окисью углерода до совпадения скоростей двух последних опытов. Затем проводились опыты со смесями при разных начальных давлениях и, наконец, повторялся опыт с чистой окисью углерода с целью удостовериться в сохранении постоянства поверхности.

В настоящей работе сопоставляются кинетические кривые для восстановления окислов железа чистой окисью углерода и смесями $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ при постоянной поверхности образца. Скорость реакции выражена в грамах кислорода (умноженных на 10^3), отнятого от окисла за 10 мин.

Опыты по изучению влияния продуктов реакции проводились со следующими исходными смесями газов: 500°С — 97,5% $\text{CO} + 2,5\%$ H_2O ; 95,0% $\text{CO} + 5,0\%$ H_2O ; 90,0% $\text{CO} + 10,0\%$ H_2O ; 900°С — 95,0% $\text{CO} + 5,0\%$ H_2O ; 90,0% $\text{CO} + 10,0\%$ H_2O ; 80,0% $\text{CO} + 20,0\%$ H_2O .

На рис. 1 приведены кинетические кривые, показывающие изменение скорости восстановления магнетита в зависимости от парциального

давления CO . Из рисунка видно, что при восстановлении смесью наблюдается резкое понижение скорости восстановления при 500° и в меньшей степени, но тоже сильное — при 900°C . Характер замедления не изменяется от присутствия в газовой смеси большего или меньшего процента H_2O как при 500° , так и при 900°C . Резкое же понижение скорости реакции в случае восстановления смесью объясняется тормозящим влиянием углекислоты, образующейся во время реакции. При сравнении этих данных с результатами прошлой работы по влиянию углекислоты на скорость восстановления магнетита и гематита окисью углерода можно сказать, что здесь отчетливо видно тормозящее влияние углекислоты и что в образовавшейся сложной газовой системе H_2O и H_2 не имеют большого значения.

В прошлой работе [2] уже было отмечено, что скорость реакции при 500° резко понижается в присутствии CO_2 и уже задолго до равновесного состояния при содержании в газе не более 25% CO_2 делается ничтожно малой. Приведенные на рис. 1 кривые подтверждают этот вывод, так как скорость реакции делается ничтожно малой при 16—23% CO_2 .

Закономерности, установленные в настоящей работе, подтверждают полученные ранее [2] результаты. Так при 900°C (рис. 3) образующаяся при реакции углекислота понижает скорость восстановления магнетита, но не так резко, как при 500°C .

Кроме опытов по исследованию скорости начальной стадии восстановления магнетита, аналогичные опыты были проведены с этим же образцом магнетита, но предварительно восстановленным до 30%. На рис. 2 приведены кинетические кривые для зерен магнетита, предварительно восстановленных до 30%, при 500 и 900°C . Как видно, замедление реакции при восстановлении смесями становится более резко выраженным по сравнению с опытами без предварительного восстановления, что можно объяснить увеличением адсорбционного эффекта торможения CO_2 вследствие большей концентрации углекислоты в капиллярных порах по сравнению с газовой фазой над зернами окислов.

Такой же ряд опытов был проведен с зернами железного блеска при температурах 500 и 900°C (рис. 3). В начальной стадии восстановления гематита углекислота почти не влияет [2] на скорость восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, и в данном случае влияние водяного пара могло бы быть выявлено. Однако из рис. 3 видно, что при всех исследованных смесях газа, как при 500° , так и при 900° , замедляющего влияния H_2O

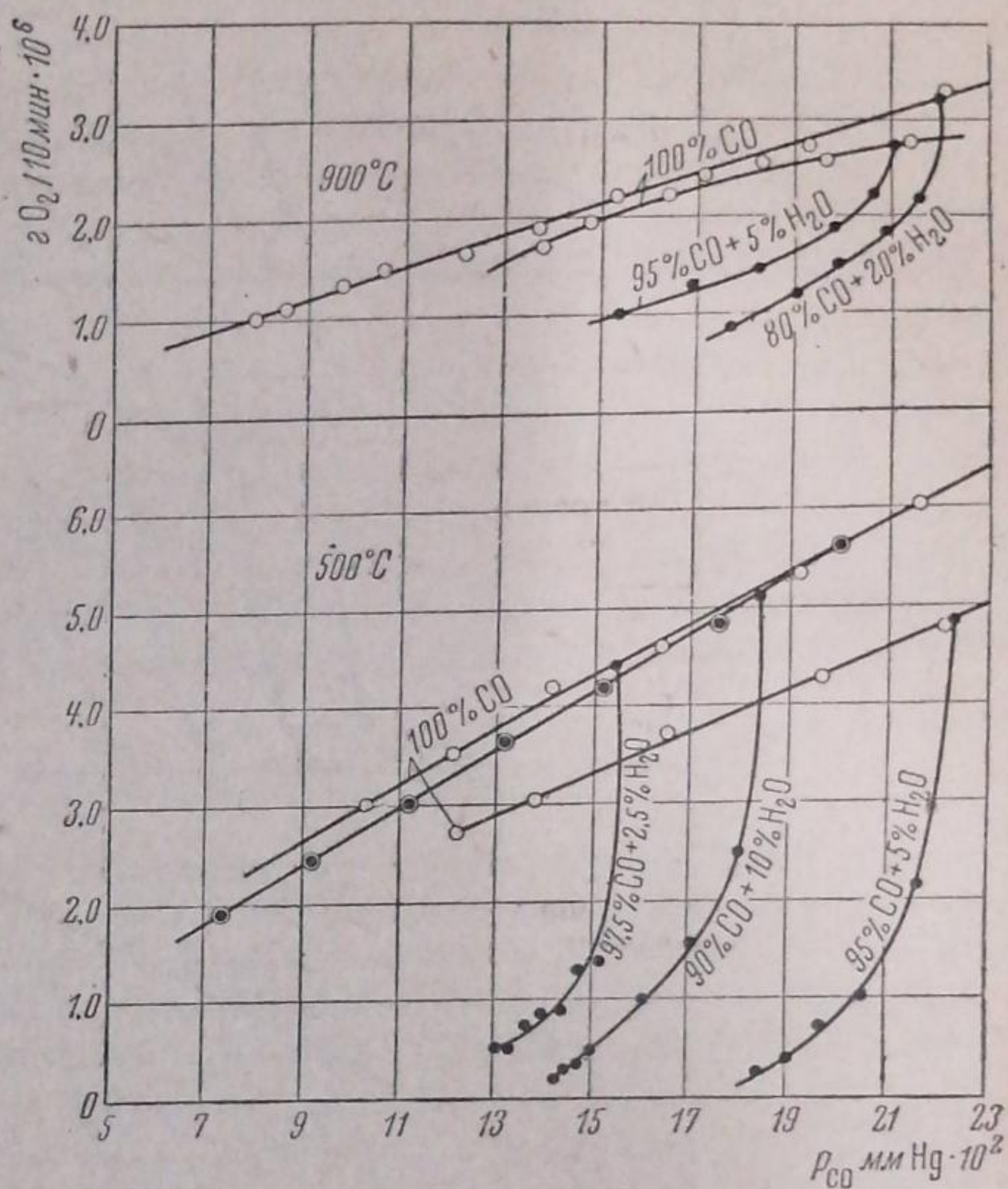


Рис. 1. Восстановление магнетита при 500 и 900°C

на процесс восстановления окислов железа не наблюдалось; кривые по восстановлению смесью проходят чуть ниже кривых восстановления чистой окисью углерода, причем совершенно одинаково для любой смеси.

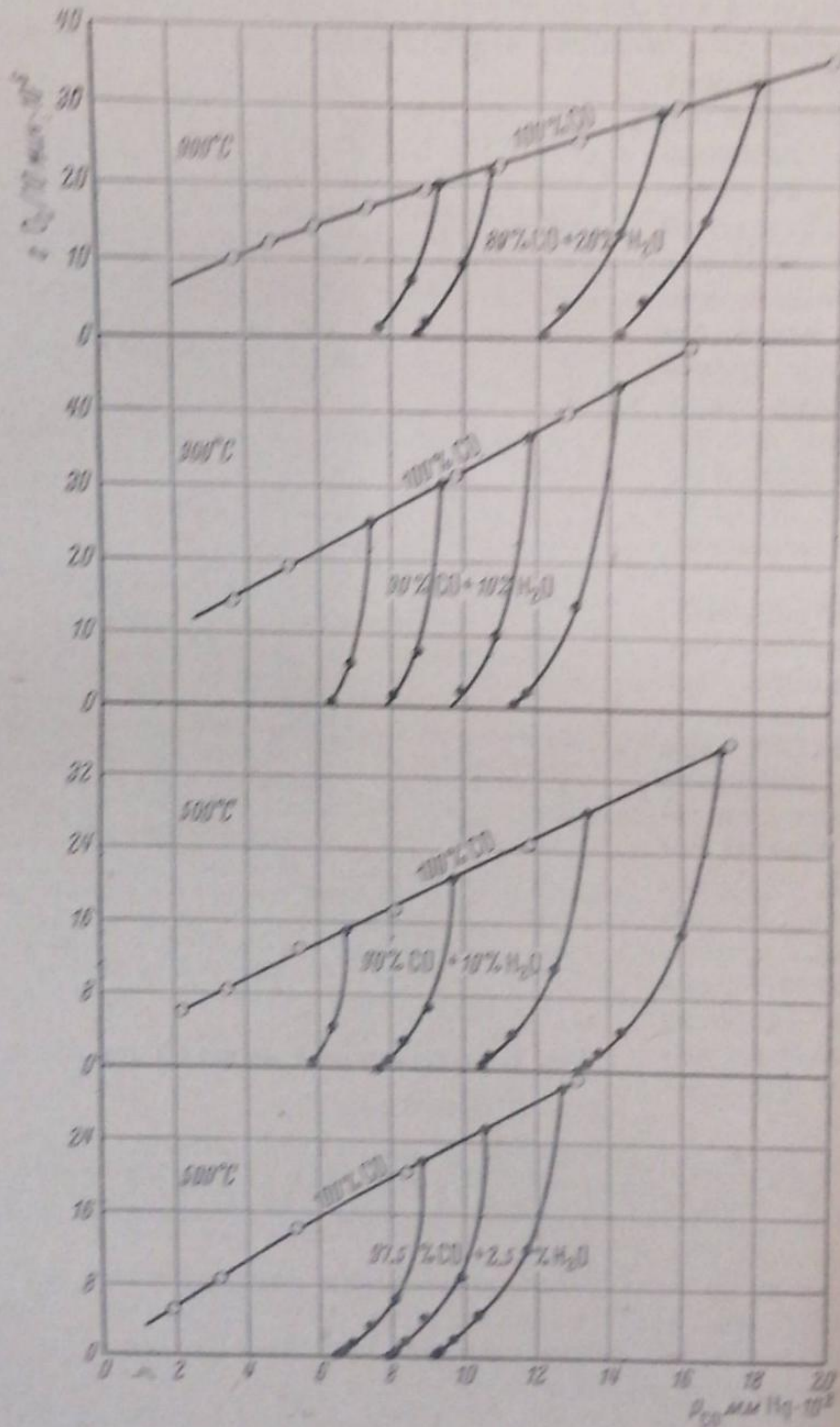


Рис. 2. Восстановление магнетита при 500 и 900° С.
Образец предварительно восстановлен до 30%.

Резкое замедление скорости реакции при восстановлении смесью наблюдается в опытах восстановления гематита, предварительно восстановленного до 30%. После такой обработки фаза Fe_2O_3 должна отсутствовать и, как в случае восстановления магнетита, наблюдается резкое понижение скорости реакции при восстановлении смесью. Это понижение в основном должно быть снова отнесено за счет уголекислоты, образующейся в процессе восстановления.

Обсуждение результатов

Пропуская смесь окиси углерода и водяных паров над нагретыми окислами железа, мы можем ожидать протекания реакции водяного газа до равновесного состояния, так как окислы железа являются хорошим катализатором для данной реакции. Армстронг и Хилдич [6] показали, что при температурах выше 400° над окислами железа реакция водяного газа легко доходит до равновесия. Равновесные условия реакции водяного газа изучались многими исследователями. Хан [7], Нейман и Келлер [8] определили величины констант равновесия водяного газа экспериментальным изучением равновесной системы $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Истмен и Эванс [9], Истмен и Робинзон [10], Эмметт и Шульц [11] изучали другие равновесные реакции и полученные данные применили для вычисления констант равновесия реакции водяного газа. Нами принято для вычисления констант равновесия водяного газа следующее уравнение изохоры реакции [12]:

$$\lg K = -\frac{2150}{T} - 1,8 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,2;$$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$$

Вычисленные по этому уравнению значения K хорошо согласуются с экспериментальными данными Неймана и Келлера. Значения констант получены следующие:

$$K_{500} = 0,2046 \quad \text{и} \quad K_{900} = 1,316.$$

Подсчитаем равновесную концентрацию компонентов в газовой фазе после установления равновесия в начальный момент восстановления для температур 500 и 900° С и трех газовых смесей. Опытный материал позволяет подсчитать также равновесный состав газовой фазы после проведения опытов по восстановлению смесями. Результаты подсчетов собраны в табл. 1.

Таблица 1

Состав газовой фазы в объемных процентах

Компоненты	Начальный состав	Равновесный состав		Начальный состав	Равновесный состав		Начальный состав	Равновесный состав	
		до восстановления	после опыта по восстановлению		до восстановления	после опыта по восстановлению		до восстановления	после опыта по восстановлению

Температура 500° С

CO	97,5	95,05	67,7	95,0	90,04	56,0	90,0	80,25	59,00
H ₂ O	2,5	0,05	0,20	5,0	0,04	0,14	10,0	0,25	0,94
H ₂	0,0	2,45	2,30	0,00	4,96	4,85	0,0	9,75	9,05
CO ₂	0,0	2,45	29,8	0,00	4,96	39,0	0,0	9,75	31,0

Температура 900° С

CO	95,0	90,25	74,30	90,0	81,30	66,20	80,0	64,8	52,35
H ₂ O	5,0	0,25	1,32	10,0	1,30	3,14	20,0	4,8	8,50
H ₂	0,0	4,75	3,68	0,0	8,70	6,85	0,0	15,20	11,30
CO ₂	0,0	4,75	20,65	0,0	8,70	23,75	0,0	15,20	27,10

Из таблицы видно, что введенный перед началом реакции водяной пар в большей степени, особенно при 500° , превращается по реакции водяного газа в углекислоту и водород, а остающиеся в небольшом количестве водяные пары не имеют заметного влияния на кинетику процесса, так как их влияние перекрывается сильным замедлением скорости реакции углекислотой, получающейся в большом количестве. Возможно также, что происходит компенсация замедляющего влияния остающихся в небольшом количестве паров воды ускоряющим действием водорода, образовавшимся по реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

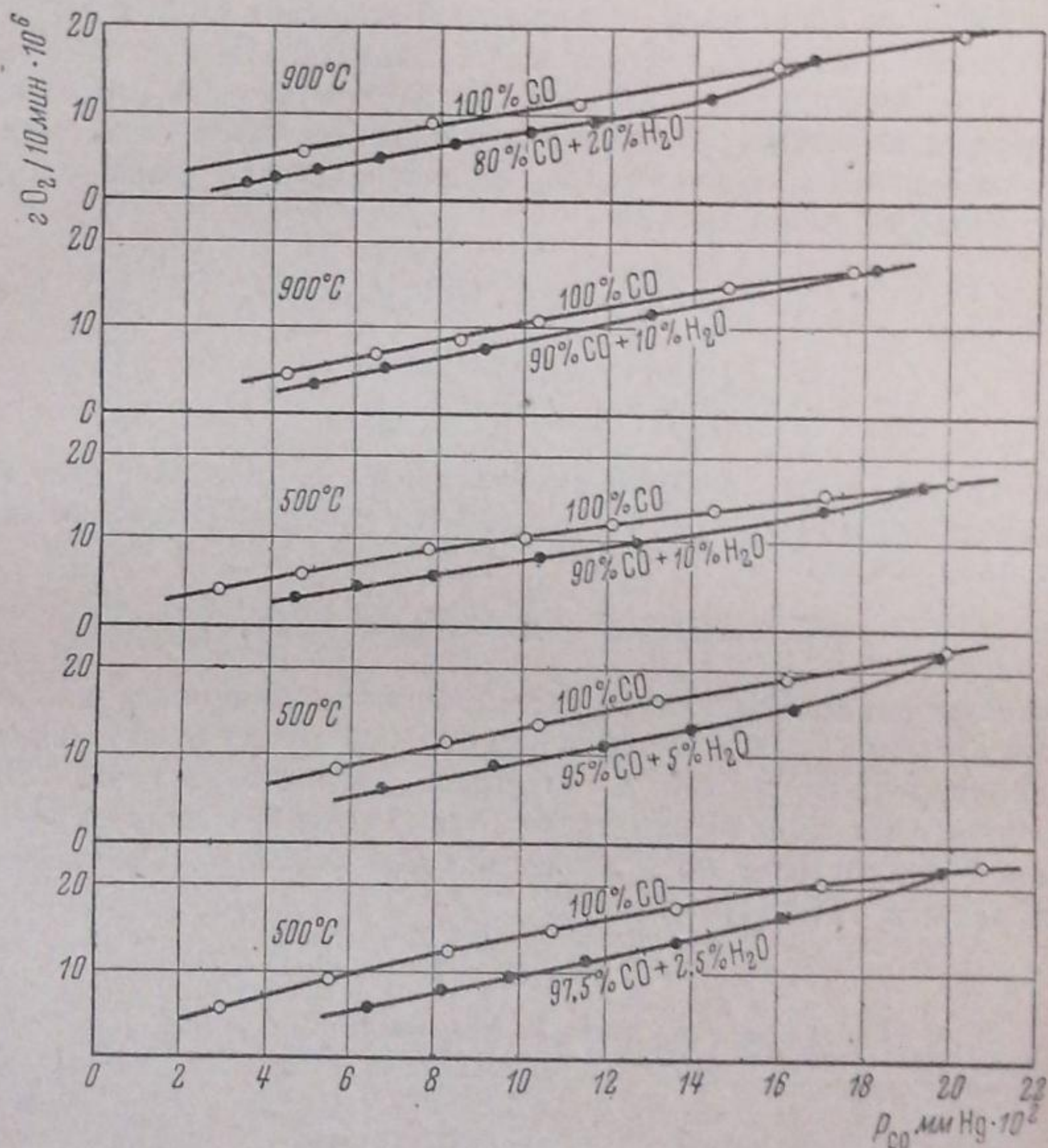


Рис. 3. Восстановление гематита при 500 и 900°C

Из вышеизложенного вытекает, что в изученной области давлений и температур прибавляемые к окиси углерода водяные пары быстро превращаются в водород и углекислоту по реакции водяного газа при каталитическом влиянии окислов железа. В образовавшейся газовой фазе тормозящее влияние на скорость процесса практически зависит от одной углекислоты, образующейся в самом начале процесса за счет реакции водяного пара и накапливающейся в дальнейшем за счет реакции восстановления. Поэтому для объяснения кинетического экспериментального материала настоящей работы можно применить все рассуждения и выводы, сделанные в двух последних работах [1, 2].

Условия проведения опытов по восстановлению магнетита чистой окисью углерода и смесью газов были таковы, что реакционная поверхность оставалась при данной температуре неизменной, т. е. она содержала постоянное число активных центров. Допустив, что последние находятся в сфере действия адсорбированных молекул окиси углерода в углекислоты и применяя изотерму адсорбции Лэнгмюра для смеси

двух газов, мы, в результате целого ряда преобразований [2], получаем для скорости восстановления W смесью $\text{CO} + \text{CO}_2$ следующее выражение:

$$W = \frac{q p_{\text{CO}}^2 - q' p_{\text{CO}_2}^2}{(b p_{\text{CO}} + b' p_{\text{CO}_2})(1 + b p_{\text{CO}} + b' p_{\text{CO}_2})}, \quad (1)$$

в котором p_{CO} и p_{CO_2} — парциальные давления CO и CO_2 . Коэффициенты q и b находятся из кинетической кривой с чистой окисью углерода, т. е. при $p_{\text{CO}_2} = 0$, а q' и b' — из кинетической кривой со смесью $\text{CO} + \text{CO}_2$.

Согласно диаграмме равновесия при восстановлении окисью углерода при 500° , равновесие возможно при содержании в восстановительном газе 50% CO и 50% CO_2 , т. е. при $p_{\text{CO}} = p_{\text{CO}_2}$. Тогда константа

равновесия, выраженная через $K = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \sqrt{\frac{q'}{q}}$, равна 1 и $q = q'$. Значения коэффициентов для 500° найдены следующие: $b = 0,571$; $b' = 20,27$; $q = 16,5 \cdot 10^{-6} = q'$.

Вычисленные по уравнению (1) скорости восстановления магнетита при 500° как для чистой окиси углерода, так и для смеси, хорошо совпадают с экспериментально полученными, что подтверждает наше предположение о преобладающем значении реакции $\text{CO} - \text{CO}_2$ в выбранной сложной газовой системе. На рис. 1 для температуры 500° нанесены кривые, построенные по уравнению 1. Из рисунка видно, что расчетные и опытные данные хорошо согласуются.

Выводы

1. Проведено экспериментальное исследование влияния водяного пара на скорость восстановления окислов железа окисью углерода как в начальной стадии восстановления, так и после предварительного восстановления при температурах 500 и 900°C и в области давлений газовой фазы от 0,3 до 0,01 мм Hg.

2. Опытный материал и расчеты показали, что в восстановительной зоне протекает быстро (и возможно до равновесия) реакция водяного газа при каталитическом действии окислов железа, в результате чего в газовой фазе остается незначительный процент H_2O , и сложная газовая система $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ может быть без большой погрешности рассматриваема как система $\text{CO} - \text{CO}_2$. Поэтому в изученной области давлений и температур при прибавлении водяного пара к окиси углерода замедление скорости восстановления происходит не за счет паров воды, а за счет уголекислоты, образующейся вначале по реакции водяного газа, а в дальнейшем увеличивающейся при восстановлении окислов железа.

3. Результаты настоящей работы подтверждают ранее сделанные выводы о том, что замедляющее влияние уголекислоты на скорость восстановления реакционных зон $\text{Fe}_3\text{O}_4/a\text{Fe}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ может быть учтено количественно, исходя из распределения этих поверхностей между адсорбированными молекулами обоих газов, вызывающих прямую и обратную реакции.

4. Уголекислота не имеет сколько-нибудь существенного замедляющего влияния на скорость восстановления окисью углерода реакционной зоны $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Скорость восстановления этой зоны зависит от температуры и парциального давления окиси углерода, а присутствующая уголекислота не вызывает адсорбционного эффекта торможения скорости процесса.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Татиевская, Г. Чуфаров, Журн. физич. химии, 10, 747, 1937.
 2. Е. Татиевская, Г. Чуфаров, Журн. физич. химии, 13, 495, 1939.
 3. В. Stålhanе, T. Malmberg, Jernkontorets Annaler, 1, 1, 1930; № 12, 609, 1930;
В. Stålhanе, Jernkontorets Annaler, 3, 95, 1929.
 4. W. Bone, H. Saunders, H. Tress, J. Iron a. Steel Inst., 137, 85, 1938.
 5. W. Bone, H. Saunders, N. Calvert, J. Rushbrooke, J. Iron a. Steel Inst.,
129, 33, 1934.
 6. E. Armstrong, T. Hilditch, Proc. Roy. Soc., 97 A, 265, 1920.
 7. O. Hahn, Z. physik. Chem., 44, 513, 1903; 48, 735, 1904.
 8. В. Neumann, G. Köhler, Z. Elektrochem., 34, 218, 1928.
 9. E. Eastman, R. Evans, J. Am. Chem. Soc., 44, 975, 1922; 46, 888, 1924.
 10. E. Eastman, P. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 50, 1106, 1928.
 11. P. Emmett, J. Shultz, J. Am. Chem. Soc., 51, 3249, 1929; 52, 1782, 1930; 52,
4268, 1930.
 12. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 2, 1371, 1931.
-

О ПАССИВНОСТИ ПЛАТИНЫ. I

Б. Эрлер

Представление о том, что пассивность металла обусловлена наличием окисной пленки на его поверхности было выдвинуто еще Фарадеем. Точка зрения Фарадея, согласно которой окисная пленка защищает поверхность металла от растворения, в настоящее время весьма распространена у исследователей, работающих над вопросами коррозии.

Защитное действие поверхностных окислов объясняют тем, что последние просто закрывают поверхность металла. Таким образом скорость растворения металла должна быть в первом приближении пропорциональна величине поверхности, свободной от окислов. В частности, для золота такое блокирующее действие поверхностных окислов принималось в ряде работ Шата и Вальтона [1]. Для платины представление о блокировании поверхности окислами выдвигалось в работе Гоара [2].

Зависимость между скоростью растворения металла и количеством окислов на его поверхности изучалась на ряде объектов; однако, к настоящему времени имеется сравнительно небольшое число надежных сведений в этой области. Это объясняется в значительной степени экспериментальными трудностями, связанными с определением тех небольших количеств кислорода, которые необходимо ввести на поверхность металла для создания пассивирующей пленки. Поскольку в ряде работ [3] было показано, что количества кислорода и водорода, адсорбируемые на гладком платиновом электроде, могут быть определены по поляризационным кривым с точностью до нескольких процентов от мономонослоя этих газов, было интересно исследовать зависимость скорости растворения платины от степени покрытия ее поверхности кислородом. Измерения такого рода описаны в настоящей статье.

Уже давно известно, что трудная растворимость платинового анода в кислотах связана с пассивированием его поверхности. Еще Маргулес [4] качественно показал, что при наложении на анод переменного тока пассивность платины понижается и платина начинает растворяться в заметных количествах в кислых растворах. Впоследствии это явление было изучено Руером [5], который показал, что растворение платинового анода идет в серной кислоте, если потенциал анода от значений выше обратимого кислородного периодически приводится к какому-либо более отрицательному значению, например 0,7 В против обратимого водородного потенциала. Руер показал, что роль переменного тока сводится к периодическому восстановлению и окислению поверхности платины. Он принимал, что катодный толчок этого тока снимает с поверхности пассивирующую пленку. Растворение платины в кислотах рассматривалось еще в ряде работ [6]; в последних, однако, не сделано каких-либо существенных добавлений к фактам, установленным Руером. Во всех перечисленных работах не была выяснена зависимость между количеством кислорода на поверхности металла и скоростью растворения.

Экспериментальная часть

Вначале измерения были произведены при одновременном наложении переменного и постоянного токов. Опыты велись в растворах $1N H_2SO_4$ и $1/2 N HCl$, которые для удаления загрязнений взбалтывались с большим платинированным электродом, насыщенным водородом.

Ячейка, применявшаяся нами, схематически изображена на рис. 1. Испытуемый электрод a в виде проволоки диаметром 1 мм и длиной 14,5 мм (поверхность $0,47 \text{ см}^2$) помещен в сосудике объемом около $0,6 \text{ см}^3$; его окружает цилиндр из платины b , через который осуществляется поляризация испытуемого электрода переменным током. Поляризация постоянным током производилась через электрод A , потенциал измерялся относительно водородного электрода B . Жидкость в ячейке отделяется внизу от остальной жидкости хорошо притертым стеклянным конусом E .

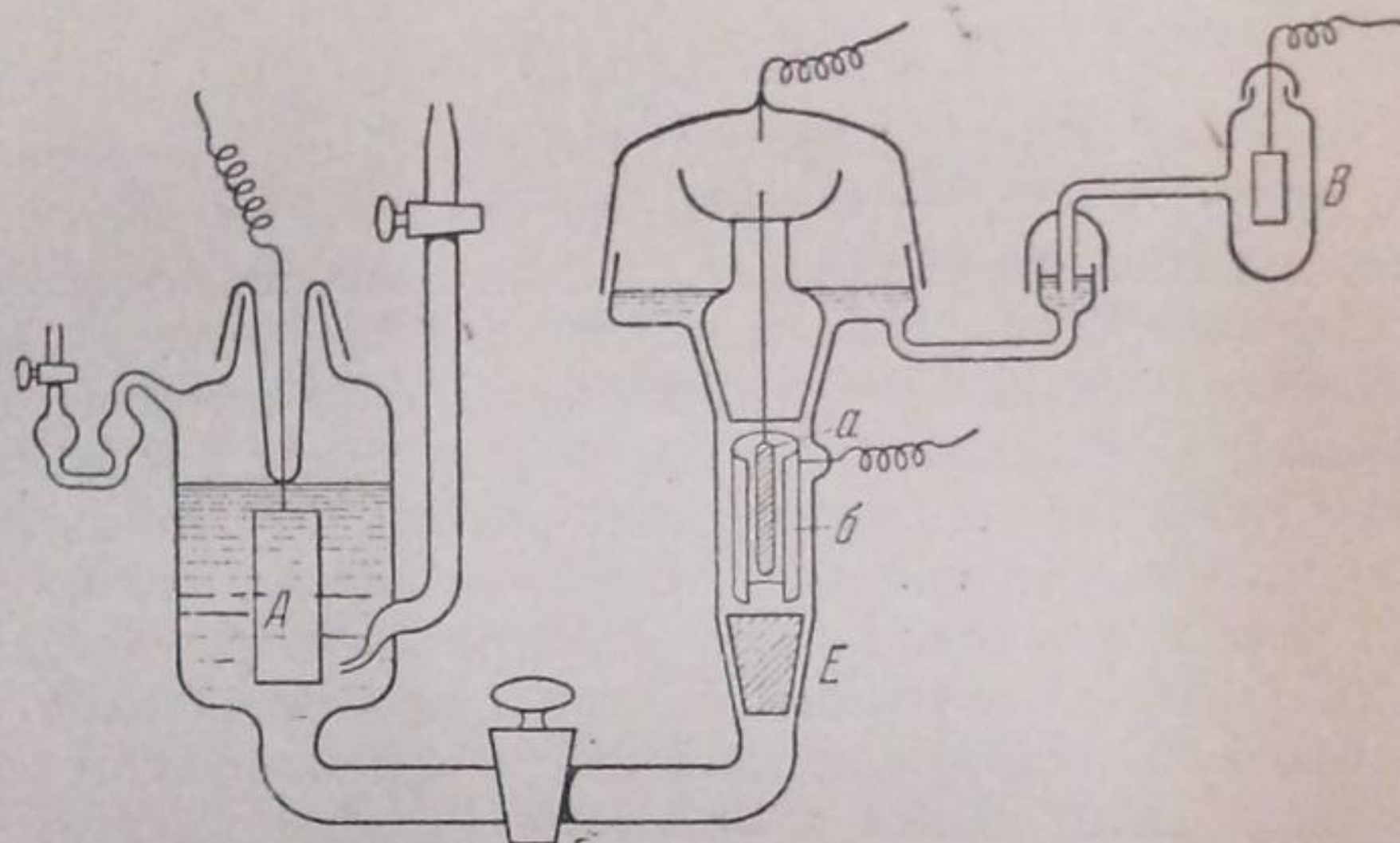


Рис. 1

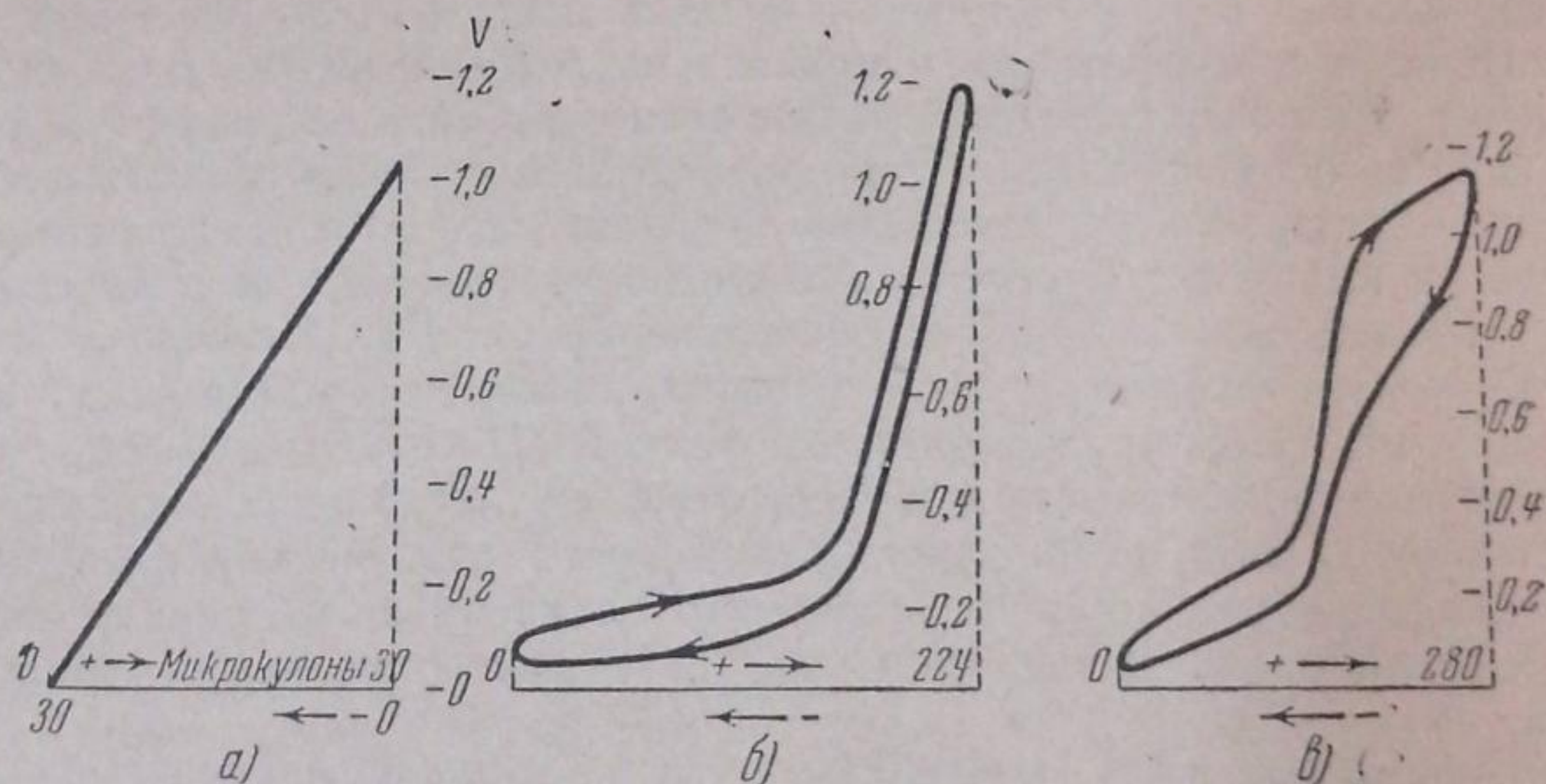


Рис. 2

Для исследования изменений потенциала электрода при одновременном наложении переменного и постоянного токов применялся катодный осциллограф. На одну пару пластин осциллографа накладывалась разность потенциалов между испытуемым электродом и обратимым водородным, увеличенная в 200 раз¹. На другую пару пластин накладывалось переменное синусоидальное напряжение той же частоты, что и переменный ток, пропускавшийся через электрод², но сдвинутое по фазе против последнего точно на 90° . Такой выбор сдвига фаз между поляризующим током и напряжением на второй паре пластин придает простой физический смысл фигурам Лисажу на экране осциллографа. Одна ось на экране дает потенциал электрода против обратимого водородного электрода, вторая (ось абсцисс в нашем случае) при этом условии, как легко понять, дает количество электричества, прошедшее через электрод от начала анодного или катод-

¹ Устройство усилителя было таким, что напряжение, подаваемое на усилитель и напряжение усиленное находились в фазе. Как легко понять из дальнейшего, это имеет существенное значение для описываемой здесь методики.

² В этой работе мы пользовались только током с частотой 50 герц.

ного толчка переменного тока. При анодном толчке ось абсцисс направлена вправо, отсчет количества электричества ведется от левого края фигурки; при катодном толчке имеет место обратное. При достижении стационарного состояния, что происходит, видимо, в доли секунды после включения переменного тока, зайчик на экране осциллографа движется все время по определенному замкнутому пути с частотой тока. Поэтому весь путь его виден на экране в форме замкнутой неподвижной кривой. Кривая эта и дает нам изменение потенциала электрода за 1 цикл с количеством электричества и с временем. При этом весь заряд, вводимый за полуцикл, эквивалентен расстоянию на оси абсцисс от крайнего левого до крайнего правого конца фигурки. Для снятия кривой на экран накладывали кальку и кривую обводили карандашом. Для иллюстрации приводим несколько таких кривых на рис. 2.

Рис. 2, а дает кривую для настоящего конденсатора емкостью 30 μF . При анодном толчке тока потенциал конденсатора, согласно кривой, возрастает от 0 до 1,0 V, при катодном — потенциал снова падает до нуля. Потенциал конденсатора линейно меняется с величиной введенного заряда, и поэтому кривая имеет форму прямой линии. Рис. 2, б дает кривую для платинового электрода в полуформальном растворе соляной кислоты. Последняя состоит из двух частей, верхней, соответствующей анодному толчку тока, и нижней, которая соответствует катодному толчку. Эти кривые совершенно аналогичны кривым анодной и катодной поляризации платины постоянным током, изученным в предыдущих работах [3]. На них наблюдается область потенциалов, где емкость велика (потенциал медленно меняется с зарядом) и где, как было доказано ранее, происходит адсорбция водорода, и затем область с малой емкостью, где происходит в основном только зарядка двойного слоя¹.

Кривая 2, в получена при поляризации платинового электрода переменным током в нормальной серной кислоте. Следует отметить, что загиб кривой у анодных потенциалов, соответствующий образованию окисной пленки, наблюдается для раствора серной кислоты (рис. 2, в) и не наблюдается для соляной (рис. 2, б). Фигуры эти, как мы

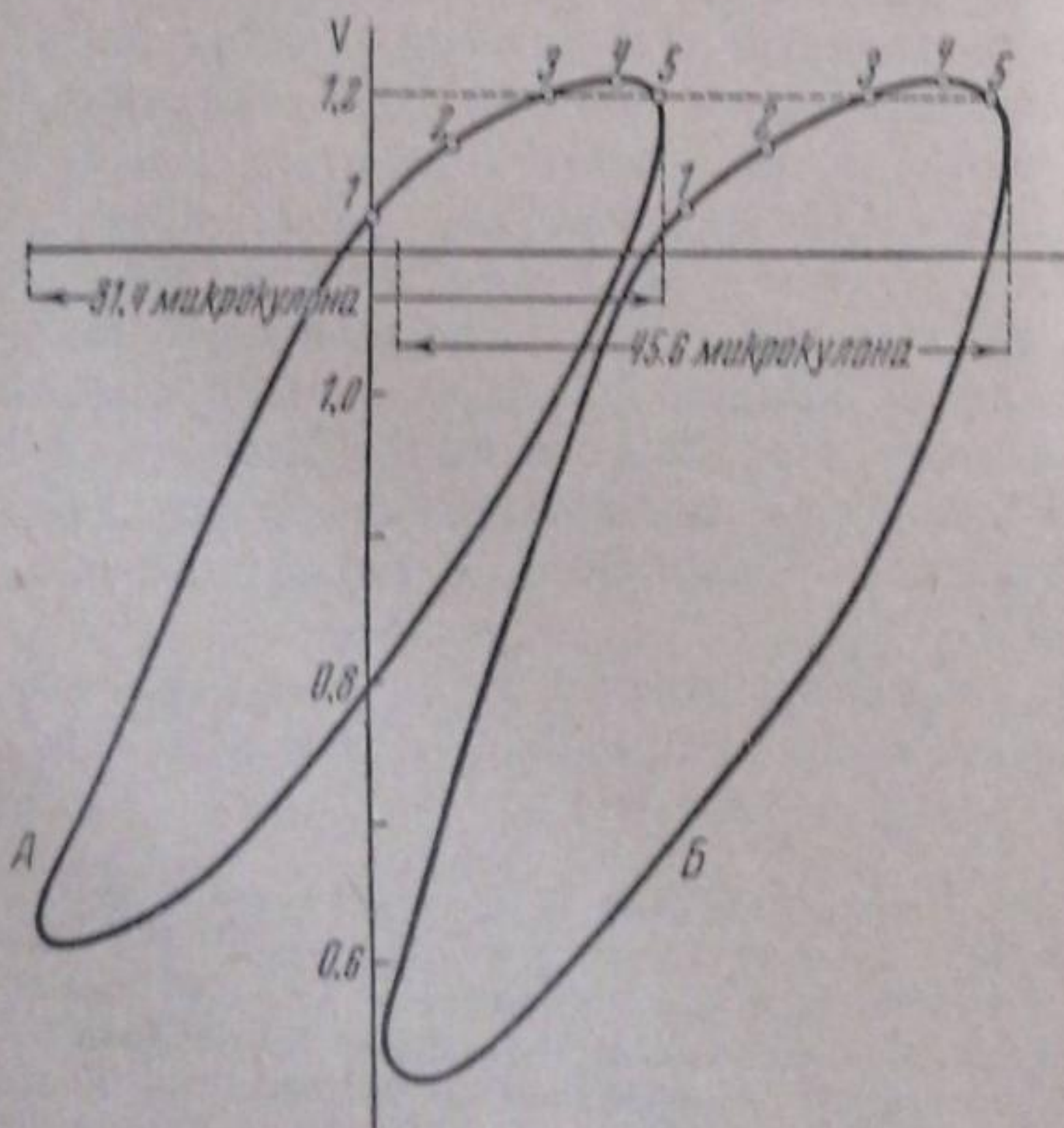


Рис. 4

упоминали, дают не только кривые „потенциал — количество электричества“ (прошедшего через электрод от начального анодного или катодного толчка), но и кривые „потенциал — время“ (отсчитанное от начала толчка). Поскольку абсцисса пропорциональна количеству электричества, меняющегося с временем по закону косинуса, то время меняется по абсциссе по закону арккосинуса.

Применение этого метода позволяет, таким образом, получить полную картину изменения потенциала с временем и с количеством введенного заряда в течение одного цикла переменного тока.

Результаты измерений при одновременном наложении переменного и постоянного тока. Если наложить на электрод, погруженный в раствор $1/2 \text{ NHCl}$, один переменный ток с таким расчетом, чтобы колебания потенциала электрода происхо-

¹ Кривая 2, б снята при наложении, кроме переменного, также слабого постоянного тока ($2 \cdot 10^{-6} \text{ A}$).

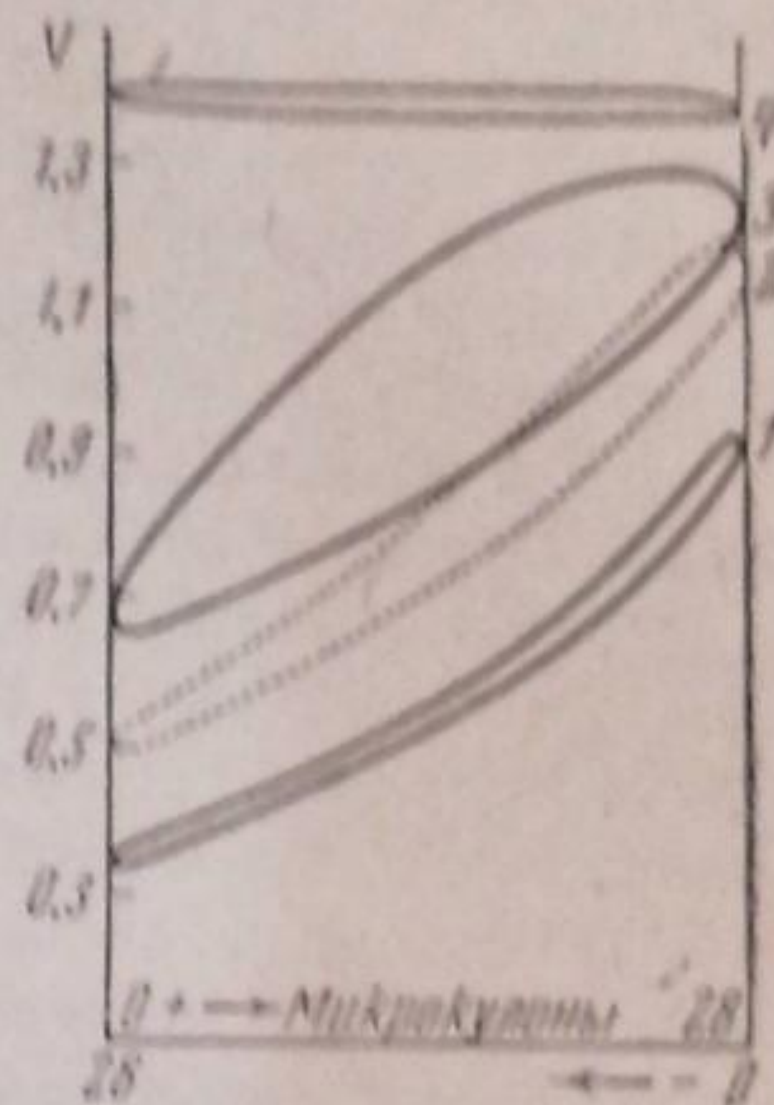


Рис. 3

Если затем увеличить силу постоянного тока, то кривая еще несколько сдвигается в анодную сторону и на анодной ветви появляется часть с заметно более пологим наклоном. Длина этой более пологой части возрастает, если дальше увеличивать силу постоянного тока. Кривая 2 соответствует постоянному току $30 \cdot 10^{-6}$ А; кривая 3 — $240 \cdot 10^{-6}$ А. Величина заряда, вводимого переменным током за полуцикл для кривых рис. 3, равна $28 \cdot 10^{-6}$ кулонов.

При достаточно большом постоянном токе фигурка становится неустойчивой, ее катодная ветвь начинает подползать к анодной, затем толчком сливается с ней в узкий горизонтальный эллипс, который быстро сдвигается в анодную сторону, где и останавливается примерно при потенциале 1,35 В (кривая 4, рис. 3).

Эти наблюдения естественно истолковать следующим образом: при небольшом постоянном токе весь вводимый этим током заряд расходуется на растворение платины, поскольку никакие другие процессы не могут происходить с заметной скоростью при тех значениях потенциалов, которые принимает электрод за один цикл. При достаточно большом постоянном токе анодный конец кривой достигает потенциала выделения хлора и постоянный ток начинает частично расходоваться на этот процесс. При этом хлор накапливается у поверхности платины, последняя постепенно превращается в хлорный электрод, обладающий большой емкостью, и тогда переменный ток уже не способен вызывать такие сильные колебания потенциала, какие происходили в отсутствие хлора. Поскольку активное состояние электрода безусловно зависит от периодического колебания потенциала, вызываемого переменным током, то потеря этих колебаний приводит к быстрой пассивации электрода, причем весь постоянный ток начинает расходоваться на выделение хлора и потенциал принимает высокое анодное значение.

Для доказательства того, что постоянный ток в этих опытах расходуется только на растворение платины, были произведены следующие измерения. Электрод с поверхностью $1,5 \text{ см}^2$, весом 80 мг подвешивался на платиновом крючке в растворе соляной кислоты, через который некоторое время пропускался азот. Затем через электрод в течение известного времени пропускали постоянный ток и переменный пятидесятипериодный ток и определяли потерю веса на микровесах. Результаты таких измерений приведены в табл. 1; в последнем столбце таблицы приводятся количества Pt, которые должны раствориться, если считать, что весь ток расходуется на образование четырехвалентных ионов.

Далее производились опыты по колориметрическому определению платины, перешедшей в раствор путем превращения K_2PtCl_6 в K_2PtJ_6 ¹.

¹ Для этого из хлорплатината калия (Кальбаума) был приготовлен стандартный раствор в $1/2 \text{ N}$ соляной кислоте, содержащий 1 мг четырехвалентной платины в 1 см^3 . Предварительно содержание платины в хлорплатинате было проверено весовым путем (разложение платината металлической ртутью, промывание, прокаливание и взвешивание полученной металлической платины). Далее из этого раствора готовилась серия пробирок, содержащих по 10 см^3 растворов с разной концентрацией хлорплатината; в одну пробирку помещали 10 см^3 раствора платины, получившегося в опыте по электрохимическому растворению. Во все пробирки добавлялось по 3 капли концентрированного раствора KJ и после установления окончательной окраски производилось колориметрирование.

Следует отметить, что окраска в стандартном растворе возникла гораздо медленнее, чем в испытуемых растворах. Так, в испытуемом растворе через 3 часа интенсивность окраски достигала уже 80—90% от своего конечного значения, в то время как в стандартных растворах за это время окраска едва достигала половины конечного значения. Это, вероятно, объясняется наличием в хлорплатинате калия каких-то примесей, тормозящих реакцию образования K_2PtJ_6 . Действительно, после однократной перекристаллизации хлорплатината скорость образования окраски для стандартного раствора возросла почти в $1 1/2$ раза, но была еще меньше, чем в растворе, приготовленном путем электрохимического растворения платины.

Таблица 1

Сила тока, mA		Время, мин.	Растворилось пла- тины, мг	Должно раствориться платины, мг
перемен- ного	постоян- ного			
7	2	9	0,65	0,56
7	1	19	0,67	0,58
3 ¹ / ₂	1	18 ¹ / ₄	0,62	0,57
7	3 ¹ / ₂	11	1,3	1,20

Определение платины в растворе колориметрическим путем в пределах точности этого определения, т. е. $\pm 5\%$, давало результаты, вполне совпадающие с весовым определением. Таким образом в условиях нашего опыта постоянный ток целиком расходуется на растворение платины, причем образуются главным образом четырехвалентные ионы последней.

На рис. 4 приведены две кривые для сравнительно больших сил постоянного тока ($A - 300 \cdot 10^{-6} \text{ A}$, $B - 460 \cdot 10^{-6} \text{ A}$). Кривые эти сняты при значительно большем усилении. На анодных частях таких кривых мы особенно ясно замечаем две части с различным наклоном. Поскольку растворение начинается только после передвижения верхних частей кривых за потенциал $1,1 \text{ V}$, то интересно проследить форму более пологих частей кривых, которые расположены выше этого потенциала.

Прежде всего нужно отметить, что форма эта близка к линейной. Как мы сейчас покажем, это свидетельствует о том, что платина растворяется с примерно равной скоростью по всему пологому участку. Даже некоторое уменьшение наклона кривой по мере продвижения к анодному концу не означает возрастания скорости растворения платины. Это уменьшение наклона вызывается понижением мгновенной силы переменного тока.

Примем, что на более крутой части кривой, лежащей ниже потенциала $1,1 \text{ V}$, платина не растворяется с заметной скоростью и на электроде не образуются окислы. Эти предположения оправдываются тем, что наклон этой части кривой везде одинаков и крутизна его примерно соответствует емкости двойного слоя. Далее примем, что при потенциалах, соответствующих более пологой части кривой, емкость двойного слоя сохраняет то же постоянное значение, что и в ниже лежащей части. По этим кривым она равна для поверхности нашего электрода $36 \mu\text{F}$. Теперь мы можем найти сумму скоростей растворения платины и скорости образования окислов в любой точке кривой. Для этого запишем, как должен изменяться во времени потенциал v электрода при поляризации его одновременно переменным током $a \sin \omega t$ и постоянным током i

$$dv = \frac{a \sin \omega t + i - w}{c} \cdot dt,$$

где c — емкость двойного слоя и w — интересующая нас сумма скоростей, выраженная в амперах.

Отсюда

$$w = (a \sin \omega t + i) \left(1 - c \frac{dv}{dQ}\right),$$

где Q — количество электричества, прошедшее от начала полуцикла переменного тока.

Определив с помощью наших кривых величину $\frac{dv}{dQ}$ для какой-либо точки, мы можем найти и w в этой точке. Мы произвели такие подсчеты

для ряда кривых, причем оказалось, что, несмотря на некоторое замедление скорости подъема потенциала в ростом последнего, величина w при этом почти не возрастает. Например, для точек 1, 2, 3, 4 и 5 кривой А рис. 4 были найдены соответственно следующие значения w : $2,4 \cdot 10^{-3}$; $3,2 \cdot 10^{-3}$; $3,3 \cdot 10^{-3}$; $2,4 \cdot 10^{-3}$; $1,9 \cdot 10^{-3}$. Таким образом w мало меняется от точки 1 к точке 3. Если подсчитать по кривой время, в течение которого происходит растворение, то оно окажется равным только $3,3 \cdot 10^{-3}$ сек., т. е. оно составляет 0,26 от времени, идущего на весь цикл. Поэтому фактическая средняя скорость растворения платины между точками 1 и 3 равна силе постоянного тока, деленной на 0,26, т. е. равна $1,2 \cdot 10^{-2}$ А. Последняя величина одного порядка с величиной w . Для кривой В в точках 1, 2, 3, 4 и 5 w оказалось равным соответственно $4,8 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,0 \cdot 10^{-3}$; $4,2 \cdot 10^{-3}$ А²; в этом случае фактическая средняя скорость растворения платины в интервале между точками 1 и 3 равна $1,8 \cdot 10^{-2}$ А. Поскольку величина средней скорости растворения одного порядка с величиной w , то заметное изменение скорости растворения в рассматриваемом интервале должно было сильно повлиять на w .

Если не делать маловероятных предположений, например о том, что скорость окисления падает с возрастанием потенциала, то постоянство w доказывает, что скорость растворения платины мало меняется с потенциалом на пологих частях кривых, т. е. в значительном интервале потенциалов.

Обсуждение результатов измерений в переменном токе. Поскольку в этих опытах получают ионы четырехвалентной платины, то можно было ожидать, что скорость растворения платины при увеличении потенциала на 0,1 В возрастет в десятки раз. Поэтому независимость скорости растворения платины от ее потенциала, обнаруженная в наших измерениях, кажется весьма удивительной. Естественно допустить, что ускорение растворения под влиянием возрастающего скачка потенциала между металлом и раствором компенсируется замедляющим влиянием кислорода, количество которого на поверхности возрастает при анодном полувцикле. Однако количество кислорода, адсорбируемого за 1 полувцикл, весьма невелико. Например, по кривой 1 рис. 4 оно эквивалентно 24 микрокулонам на 1 см², т. е. составляет $1/30$ от монослоя.

Изменение скорости растворения платины во много раз при покрытии $1/30$ ее поверхности кислородом трудно объяснить с точки зрения теории простого блокирования поверхности окислами. Большое влияние столь незначительных количеств кислорода можно было бы объяснить на основе представления о кроющей пленке, если бы уже к началу анодного полувцикла поверхность платины почти целиком была покрыта кислородом.

Кривые рис. 4 позволяют находить только изменение количества кислорода от начала до конца полувцикла, но не общее его количество на поверхности; однако, по измерениям в постоянном токе, описанным ниже, выяснилось, что общее количество кислорода на поверхности платины также невелико; в условиях опытов, соответствующих кривым рис. 4, оно не должно превосходить $1/2$ монослоя.

Таким образом мы имеем здесь, очевидно, значительно более эффективное замедляющее воздействие кислорода на скорость растворения металла, чем то, которое следовало ожидать на основе представлений о простом блокировании поверхности слоем окислов.

* Следует отметить, что точки 3 и 5 на кривых А и В соответствуют одинаковым потенциалам. Поэтому различие в величине w при переходе от точки 3 к 5 обусловлено, вероятно, изменением степени заполнения поверхности кислородом. Для кривых А и В это изменение порядка 0,01 монослоя кислорода.

Измерения в постоянном токе. Как мы указали, измерения в переменном токе не позволяют определить абсолютные количества кислорода, адсорбированного на поверхности платины. Это заставило нас произвести ряд измерений в постоянном токе, результаты которых мы здесь приводим.

Измерения производились в $1/2N$ растворе соляной кислоты. Перед началом опыта из раствора в ячейке удаляли кислород путем длительной катодной поляризации электрода б (рис. 1). При этом потенциал поляризуемого электрода б поддерживали на $0,1\text{ V}$ аноднее водородного; таким образом водород в раствор не выделялся. Испытуемый электрод время от времени вращали для перемешивания жидкости в ячейке.

Через несколько часов раствор в достаточной степени освобождался от кислорода и после этого потенциал электрода сохранял устойчиво любое значение в интервале от потенциалов, близких к водородному, до $+1\text{ V}$. Это позволяло снимать постоянным током обычные поляризационные кривые, подробно описанные в предыдущих работах [3]. Серия таких кривых для силы тока $2 \cdot 10^{-6}\text{ A}$ изображена на рис. 5. Мы видим, что анодная и катодная кривые имеют примерно одинаковую длину, если поляризовать электрод до потенциала $0,9\text{--}1,0\text{ V}$. Однако при поляризации до $1,1\text{ V}$ катодная кривая оказывается заметно короче анодной.

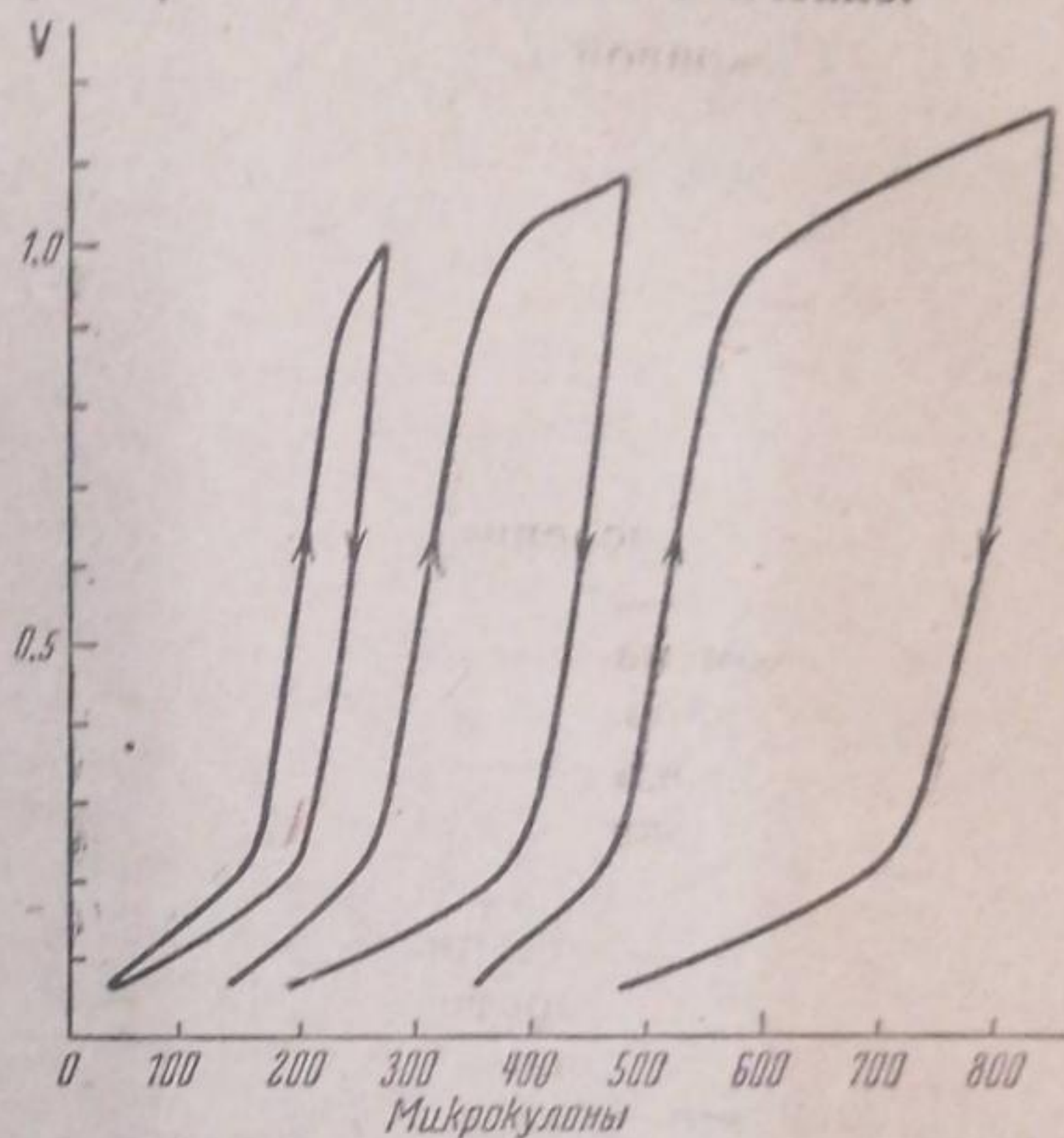


Рис. 5

Разность длин обеих кривых (под длиной здесь и дальше будет подразумеваться расстояние по оси абсцисс между перпендикулярами, опущенными на ось из начала и конца кривой) эквивалентна количеству платины, растворяющемуся при анодной поляризации¹.

Для того чтобы подтвердить, что в этих опытах разность длин катодной и анодной кривых эквивалентна количеству растворяющейся платины, были произведены следующие измерения.

Платиновый электрод с поверхностью 80 см^2 , весом $2,8\text{ г}$ подвешивался на платиновом крючке в $1/2N$ растворе соляной кислоты, через который пропускался азот. Затем он поляризовался, попеременно анодно и катодно, соответственно токами $0,83$ и $0,50 \cdot 10^{-3}\text{ A}$. Длительность катодной поляризации всегда составляла 10 сек. , длительность анодной выбиралась такой, чтобы потенциал электрода точно доводился до значения $1,2\text{ V}$. После проведения достаточного количества циклов определялась потеря веса электрода и количество платины в растворе колориметрическим путем. Оба определения совпадали в пределах точности анализа. Например, после 71 цикла растворилось платины по весу $0,24\text{ мг}$, колориметрически $-0,22\text{ мг}$, а по току должно было раствориться $0,21\text{ мг}$, если считать всю растворившуюся платину четырехвалентной.

При поляризации до $1,2\text{ V}$ разность длин обеих кривых еще более возрастает. Здесь нужно отметить следующие факты. Растворение со значительной скоростью начинается при потенциалах выше 1 V .

¹ Для нахождения этой разности необходимо несколько раз проходить весь цикл, т. е. поляризовать электрод от начального катодного потенциала, который во всех случаях равнялся $0,06\text{ V}$ до соответствующего анодного, затем обратно и т. д., пока не получится разность длин, устойчиво сохраняющихся при нескольких циклах, что обычно и происходит на 2—3-й цикл. Приведенные здесь кривые являются именно такими конечными кривыми, снятыми после нескольких циклов. При первом цикле разность длин получается несколько бо́льшая. Причина этого явления пока неясна.

Количество платины, растворяющееся за время изменения потенциала от 1 до 1,1 V, примерно равно половине от количества платины, растворяющейся за время изменения потенциала от 1 до 1,2 V (на растворение платины израсходовано в обоих случаях соответственно 55 и 130 микрокулонов). Из этого следует, что после достижения потенциала в 1 V при одном поляризационном опыте скорость растворения платины не зависит от дальнейшего изменения потенциала в сравнительно широком интервале потенциалов. Последнее согласуется с наблюдениями в переменном токе. Эти измерения были повторены примерно с тем же результатом при нескольких силах тока от 0,5 до $8 \cdot 10^{-6}$ А. Соответствующих кривых мы не приводим.

Наконец, следует отметить линейную форму кривых анодной поляризации после анодного загиба, что свидетельствует о линейном законе изменения количества адсорбированного кислорода с потенциалом в интервале одного поляризационного опыта.

Таблица 2

Сила анодного тока А $\times 10^6$	Скорость растворения А $\times 10^6$
0,5	0,23
1,0	0,5
2,0	0,86
4,0	1,3
8,0	2,5

Существенные наблюдения были сделаны, кроме того, над зависимостью между скоростью растворения платины и плотностью анодного тока. Для этого были сняты анодные и катодные кривые между потенциалом 0,06 и 1,2 V при силах тока 0,5; 1; 2; 4 и $8 \cdot 10^{-6}$ А, т. е. при изменении силы поляризующего тока в 16 раз. Для вычисления скорости растворения платины разность длин анодной и катодной кривых делится на время, прошедшее на изменение потенциала от 1 до 1,2 V. Скорость растворения в этом интервале сил тока возрастает с силой тока, как это видно из табл. 2.

Основной интерес представляет сопоставление абсолютных количеств кислорода, адсорбируемых на поверхности при разных плотностях тока, со скоростями растворения, наблюдаемыми при соответствующих плотностях тока. Для этого электрод поляризовался анодно силами тока $0,2 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $18 \cdot 10^{-6}$ и $200 \cdot 10^{-6}$ А, точно до потенциала 1,2 V, и затем немедленно снималась катодная кривая. Катодная кривая во всех случаях снималась током $2 \cdot 10^{-6}$ А¹. Серия кривых катодной поляризации, полученных таким образом, приведена на рис. 6. Мы видим, что после анодной поляризации на катодной кривой получают два изменения по сравнению с анодной кривой: наклон кривой после потенциала 0,9 V делается более пологим и кривая удлиняется в области катодных потенциалов.

Наиболее заметное изменение формы катодных кривых, снятых с электрода после анодной поляризации его токами различной плотности, заключается в изменении длины задержки, начинающейся при потенциале 0,9 V, так как в остальных кривых 1, 2 и 3 мало отличаются друг от друга. Поэтому естественно полагать, что различная скорость растворения, наблюдаемая на соответствующих анодных кривых, связана

¹ Здесь могут возникнуть сомнения, не связана ли длина катодной кривой в известной степени с количеством платины, которая может за время катодной поляризации перейти обратно из раствора на поверхность.

Заранее можно ожидать, что небольшие количества платины, растворяющиеся во время этих опытов, должны сравнительно быстро диффундировать от электрода, вследствие относительно больших концентраций у поверхности в момент растворения и, очевидно, значительно медленнее диффундировать обратно; экспериментально мы проверяли это следующим образом: электрод подвергнули ряду анодных и катодных толчков, после которых растворялось количество платины, эквивалентное примерно 300—400 микрокулонам. После этого электрод доводили определенной силой тока до 1,2 V и снимали катодные кривые силой тока $1 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$ А. Почти точно одинаковая длина всех кривых доказывает малое влияние процессов, связанных с диффузией на эти измерения.

именно с тем изменением состояния поверхности, которое характеризуется этой задержкой. Если условно определять величину задержки по количеству электричества, расходуемому на изменение потенциала от 1,2 до 0,3V, то окажется, что при переходе от кривой 1 к кривой 2 это количество равно 20 микрокулонам, а от кривой 2 к кривой 3 оно составляет 30 микрокулонов.

Скорости растворения платины на анодных кривых, соответствующих катодным кривым 1, 2 и 3, рассчитанные, как упоминалось выше, составляют $0,12 \cdot 10^{-6}$, $0,9 \cdot 10^{-6}$ и $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ A}^1$. Следовательно, при уменьшении длины задержки на катодной кривой на 30 микрокулонов скорость растворения возрастает в 7,5 раз; при дальнейшем уменьшении этой задержки на 20 микрокулонов скорость растворения возрастает еще в 6,2 раза.

Таким образом можно констатировать, что между количеством атомов кислорода, снимаемых до потенциала 0,3 V, и скоростью растворения существует примерно экспоненциальная зависимость по крайней мере при изменении скорости растворения в 50 раз (от $0,12 \cdot 10^{-6}$ до $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ A}$).

Что касается абсолютного количества кислорода, успевающего адсорбироваться при потенциале 1,2 V после достижения этого потенциала токами различной силы, то его можно легко определить по разности длин соответствующих катодных кривых, рис. 6, и анодной кривой, снятой от 0,06 V примерно до 0,7—0,8 V² (последняя дает нам количество водорода и заряд двойного слоя — кривая 5, рис. 6). Это количество для кривой 1, соответствующей наиболее окисленному электроду, равно 0,56 монослоя в расчете на видимую поверхность.

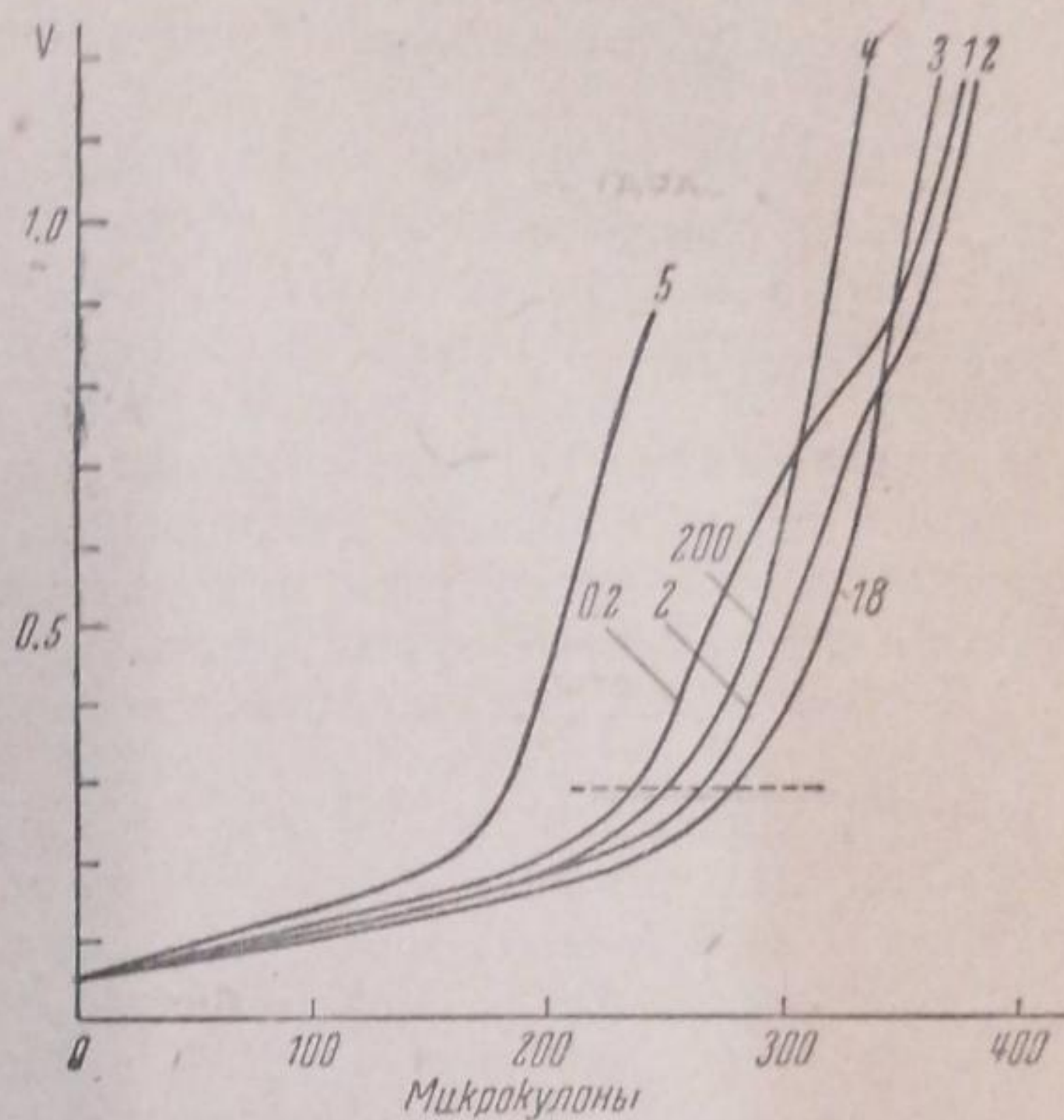


Рис. 6

Обсуждение результатов и выводы

Можно констатировать, что при анодной поляризации платины постоянным током в соляной кислоте потенциал ее линейно растет с временем, причем скорость растворения в условиях одного поляризационного опыта остается постоянной при значительном изменении анодного

¹ Для плотности тока $18 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ поляризационные кривые трудно снять с достаточной точностью, так как вся анодная кривая проходит за 19 сек. Здесь скорость была оценена таким образом, что определялось время, необходимое для изменения потенциала от начала анодной кривой (0,06V) до 1,2V, затем направление тока менялось и определялось время обратного хода. Устойчивая разность составляла около 2,5 сек. Затем отдельно определялось время, необходимое для достижения потенциала 1,0V, которое оказалось равным 11 сек. Скорость растворения после этого определялась как обычно.

² Задержка на катодных кривых при потенциале 0,9V может обуславливаться и кислородом и хлором, адсорбированными на электроде. Однако, измерения, произведенные при изучении платинированного электрода, показали, что адсорбция хлора на платине при потенциалах ниже 1,2V не происходит. С другой стороны, положение этой задержки на приведенных здесь кривых совпадает с тем, которое наблюдается для катодных кривых, например в серной кислоте, когда задержка вызывается безусловно адсорбированным кислородом. Поэтому задержка на наших кривых, вероятно, обусловлена именно кислородом, а не хлором.

потенциала. Примерно то же наблюдается и в переменном токе. Следовало ожидать, что между скоростью растворения и потенциалом электрода существует экспоненциальная зависимость. Наблюдаемую на опыте независимость скорости растворения от потенциала естественно всего объяснить изменением свойств поверхности платины в течение одного опыта в результате адсорбции на ней кислорода. Поскольку количество кислорода, адсорбируемого при анодной поляризации, линейно меняется с потенциалом в условиях одного поляризационного опыта, то в первом приближении можно принять, что скорость растворения экспоненциально меняется с изменением заполнения поверхности кислородом.

С другой стороны, было показано, что катодные кривые, снятые с электродов, обладающих небольшой скоростью растворения имеют задержку при потенциале 0,9 V, причем оказалось, что скорость растворения меняется примерно по экспоненциальному закону с длиной этой задержки по крайней мере в узком интервале скоростей растворения (при изменении скорости растворения в 50 раз). Эти данные являются прямым доказательством экспоненциальной зависимости между скоростью растворения и покрытием поверхности кислородом для определенного интервала скоростей растворения.

Сопоставляя измерения в постоянном и переменном токах, мы замечаем, что скорость растворения платины, например для кривой Б рис. 4, примерно в 300 раз превосходит скорость растворения для опытов с постоянным током, когда сила последнего составляла $18 \mu\text{A}$. При таком большом увеличении скорости растворения величина обнаженной от окислов поверхности может возрасти, очевидно, только в 2 раза, так как уже в опыте с постоянным током покрыто примерно $1/2$ поверхности. Таким образом различные факты, установленные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что скорость растворения платины резко увеличивается с уменьшением количества адсорбированного на ней кислорода, причем можно считать доказанным в первом приближении, что увеличение это происходит не по линейному, а по экспоненциальному закону. Следовательно, мы имеем здесь значительно более эффективное воздействие кислорода на скорость растворения металла, чем то, которое можно было ожидать на основе представления о блокировании поверхности платины окислами, так как в последнем случае скорость растворения менялась бы линейно с изменением покрытия поверхности кислородом¹.

Истолкование этих результатов может базироваться, очевидно, или на изменениях строения скачка потенциала на границе металл — раствор, вызываемых адсорбированным кислородом, или на представлении о весьма сильной неоднородности поверхности, получающейся после электрохимического восстановления. В последнем случае придется принять определенный характер неоднородности, при котором распределение поверхностных атомов металла по прочности их связи с поверхностью происходит по логарифмическому закону. Выбор между этими истолкованиями будет возможен после дальнейшего исследования.

¹ Можно еще допустить, что небольшие количества кислорода, которые пассивируют металл, локализируются именно на тех участках поверхности, с которых может идти растворение, и закрывают их, а остальная, большая часть поверхности, хотя и свободна от кислорода, но растворение на ней не происходит. Однако А. Н. Фрумкин выдвинул аргумент, заставляющий считать, что кислород, адсорбируемый на Pt, распределяется равномерно по всей ее поверхности. В работах Шлыгина и Фрумкина было показано, что адсорбция кислорода сопровождается вытеснением ионов из двойного слоя, причем между количеством адсорбированного кислорода и уменьшением количества ионов в двойном слое наблюдается линейная зависимость, начиная с первых незначительных порций кислорода. Это было бы невозможно, если бы кислород распределялся по поверхности неравномерно.

Считаю приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкин^у за ценные замечания, сделанные им при просмотре настоящей статьи.

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

Поступило в редакцию
22 февраля 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Shutt a. Walton, Trans. Farad. Soc., 28, 740, 1932; 29, 1209, 1933; 30, 914, 1934.
2. Hoar, Proc. Roy. Soc., A 142, 628, 1933.
3. Б. Эршлер, Acta Physicochimica URSS, 7, 327, 1937; Б. Эршлер, Г. Деборни и А. Фрумкин, Изв. АН СССР, 1065, 1937; Б. Эршлер, Журнал физич. химии, 13, 1092, 1939.
4. Margules, Ann. Phys., 65, 629, 1898.
5. Ruer, Z. physik. Chem., 44, 81, 1903; Z. Elektrochem., 9, 235, 1903; 41, 661, 1905; 14, 309, 633, 1908.
6. A. Brochet, J. Petit, Ann. Chim. Phys., 3, 433, 1904; W. J. Müller, Z. physik. Chem., 48, 577, 1904; Thiel, Z. Elektrochem., 14; 204, 1903; Grube, Z. Elektrochem., 35, 709, 1929; 37, 307, 1931.

ЗАВИСИМОСТЬ ЕМКОСТИ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА ОТ ЧАСТОТЫ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ С ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Т. Борисова и М. Проскурнин

Целью настоящей работы являлось установление зависимости между емкостью Hg-электрода и частотой переменного тока, применяемого для измерения.

Работы Тона¹ показали существование такой зависимости, причем этими исследованиями было установлено, что для растворов, не содержащих ионов ртути, она выражается следующим уравнением:

$$C\sqrt{\omega} = \text{const.}$$

В виду того, что столь сильная зависимость емкости от частоты для ртутного электрода представляется мало вероятной (и само измерение при высоких частотах сопряжено с неточностями), нами была поставлена работа по определению такой зависимости иным методом, аналогичным описанному в другой нашей работе².

Емкость двойного слоя при высоких частотах представляет для переменного тока очень малое кажущееся сопротивление, выражающееся уравнением $R_c = \frac{1}{\omega C}$ и при частоте, например, 12 500 герц, до которой доходил Тон, оно достигает для поверхности ртути, равной 5 см², приблизительно 0,1 Ω. При таких условиях эта емкостная составляющая делается малой по сравнению с омическим сопротивлением раствора, и измерения становятся ненадежными. Нам удалось, приняв соответствующие предосторожности, дойти приблизительно до частоты в 3500 герц. Для увеличения максимально возможной частоты измерения были уменьшены сопротивление, самоиндукция и взаимоиנדукция проводов, служащих для подведения токов высокой частоты. Влияние сопротивления раствора можно было уменьшить, приближая к поверхности ртути электрод (зонд) *F* (рис. 1), с которого подавалось напряжение на вход усилителя.

Опыт показал, что при расстояниях, меньших 0,5 мм, измерения становятся затруднительными; кроме того, при малых расстояниях возникает опасность искажения поля под влиянием зонда. Зонд представлял в наших опытах горизонтальный отрезок платиновой проволоки диаметром 0,2 мм. Расстояние между зондом и поверхностью ртути измерялось с помощью катетометра или отсчитывалось по микрометрическому винту, соединенному с зондом. Зная расстояние зонда от поверхности ртути и удельное сопротивление раствора, можно было вычислить омическую поправку. Введение этой поправки рационально лишь в том случае, когда она не превышает величины кажущегося сопротивления емкости. В качестве источника тока был применен ламповый генератор с самовозбуждением, собранный по пушпульной схеме. Настройка этого генератора произво-

¹ Тон, С. R., 200, 54, 1935.

² Т. Борисова и М. Проскурнин, Acta Physicochimica URSS, 4, 819, 1936.

дилась путем изменения самоиндукции и подбора емкости. Частота выбиралась кратной 50 периодам и определялась по осциллографу из фигуры Лиссажу, применяя для развертки 50-периодный городской ток. Нам пришлось заменить ограничивающую емкость сопротивлением, так как в случае применения емкости облегчается прохождение гармоник, имеющих в генерируемом токе, и искажается форма кривой.

В некоторых наших опытах с большими амплитудами переменного тока наблюдалось появление в приборе на поверхности ртути капиллярных волн, затрудняющих измерение.

Поэтому на данном этапе работы были взяты малые амплитуды питающего переменного тока, порядка 1 мV.

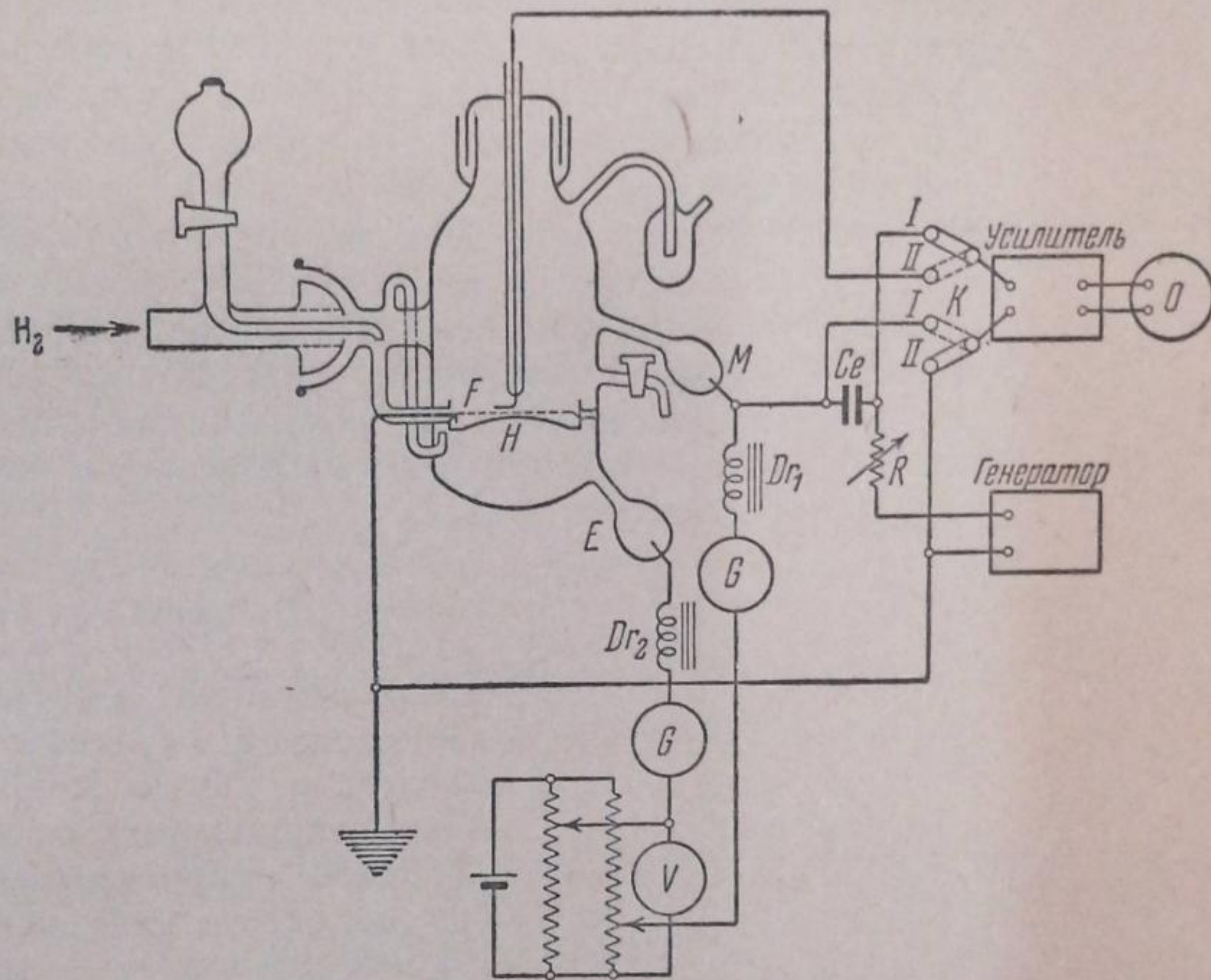


Рис. 1

На рис. 1 изображена схема установки. Переменная составляющая тока проходила через ограничивающее сопротивление R , эталон емкости C_E , далее через вспомогательный электрод M , через раствор и поверхность ртути обратно к генератору. Падение напряжения переменного тока на эталоне емкости и на поверхности ртутного электрода могло быть измерено с помощью осциллографа O . Комбинированный переключатель K позволял подавать на усилитель измеряемую амплитуду либо с обкладок эталонного конденсатора, либо с вонда F и ртутного электрода H . При таком сравнении сила переменного тока остается постоянной, так как сопротивление цепи не изменяется и следовательно, отношение амплитуд на ртути и на эталоне обратно пропорционально их емкостям. Для повышения точности отсчетов эталон C_E был взят большой емкости, сравнимой с емкостью двойного слоя. Он представлял собой магазин емкостей до 200 μF . Конденсаторы безиндукционного типа имели бумажную изоляцию. Для постоянной поляризации служил электрод M , для измерения величины поляризации — нормальный каломельный электрод E . Цепи постоянной и переменной поляризации были разделены дросселями Dr_1 и Dr_2 . В виду малой чувствительности применяемого нами прецизионного катодного осциллографа (Mazda 7H), потребовалось очень большое усиление, порядка миллиона. Нами был применен четырехкаскадный усилитель на сопротивлениях. Первые два каскада были собраны на высококачественных пентодах (Mazda AC/S2 Pen) с питанием от аккумуляторных батарей. Третий каскад имел два пентода CO 187, из которых один служил усилителем, другой — инвертером для поворачивания фазы на 180° . Последний каскад был собран по пушпульной схеме и давал неискаженную амплитуду до 1300 V.

Нами были сняты кривые емкости ртутного электрода в 1 N KCl при частотах от 50 до 3500 герц. Измерения показали наличие небольшой дисперсии. Из кривых, представленных на рис. 2, видно, что заметно изменяется емкость только в „пике“, недалеко от максимума электро-

капиллярной кривой, и в области анодной поляризации. Во всяком случае это падение емкости ни в какой части кривой не достигает таких больших значений, какие следуют из теории Тона. Так, из наших данных получается, что при повышении частоты от 50 до 3500 герц, т. е. в 70 раз, емкость падает в области поляризации от $-1,0$ V до $-1,2$ V в 1,07 раза, максимум в 1,47 раза при потенциале $-0,45$ V. Из других данных полу-



Рис. 2

чаются еще меньшие значения дисперсии. В виду отсутствия заметной дисперсии, можно предположить, что кажущееся сопротивление двойного слоя имеет почти чисто емкостный характер, т. е. фаза напряжения должна быть сдвинута против силы тока на 90° . Так как при введении омической поправки требуется знать, под каким углом складывать векторы омической составляющей кажущегося сопротивления двойного слоя, необходимо было уточнить вопрос о сдвиге фаз. Поэтому был измерен¹ сдвиг фаз напряжения против силы тока на ртутном электроде при применении 50-периодного тока, и эти углы найдены близкими к 90° . Для этих измерений был применен компенсатор переменного тока системы проф. Нестеренко, позволяющий измерить величину как емкостной, так и омической составляющей переменной поляризации, и из их отношения вычислить тангенс угла сдвига фаз.

Выводы

1. Были измерены емкости ртутного электрода в 1 N растворе KCl при частотах от 50 до 3500 герц.

2. При поляризациях от $-1,0$ до $-1,2$ V было получено небольшое снижение емкости с увеличением частоты. Такое изменение лежит в пределах ошибок измерения. Образование двойного слоя в этой области протекает, следовательно, достаточно быстро.

В области максимума электрокапиллярной кривой наблюдается заметная дисперсия емкости, что нахо-

дится в связи с перестройкой двойного слоя и изменением знака заряда ионов, образующих его внешнюю обкладку. Процесс этот, вероятно, протекает с конечной скоростью.

3. Изменение емкости с частотой во всяком случае далеко не достигает тех значений, которые предполагал и наблюдал Тон.

Считаем приятным долгом выразить благодарность акад. А. Фрумкину за его ценное руководство и интерес, проявленный к нашей работе.

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

Поступило в редакцию
8 января 1940 г.

¹ Дипломная работа П. М. Нассонова, не опубликована.

ИЗУЧЕНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦЕ РТУТЬ/РАСТВОР МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЕМКОСТИ. СЖАТИЕ И РАСШИРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ [1]

А. Городецкая

Детальное изучение тонких слоев органических веществ на границе ртуть/раствор, как и на границе вода/воздух, не может быть осуществлено без сжатия и расширения этих слоев. Построение прибора, соответствующего „корыту Лэнгмюра“, встречает в этом случае большие экспериментальные трудности, связанные с тем, что вследствие несмачивания стекла ртутью органическое вещество проникает в щель между стеклом и ртутью.

Прибор, употреблявшийся нами, изображен на рис. 1. Он состоит из стеклянного цилиндра с притертым к нему поршнем *a*. Смачивание стекла ртутью достигалось тем, что нижняя половина цилиндра и конца поршня покрывалась тонким слоем платины, хорошо удерживающимся на матовой поверхности стекла¹ (заштрихованная часть *b*)

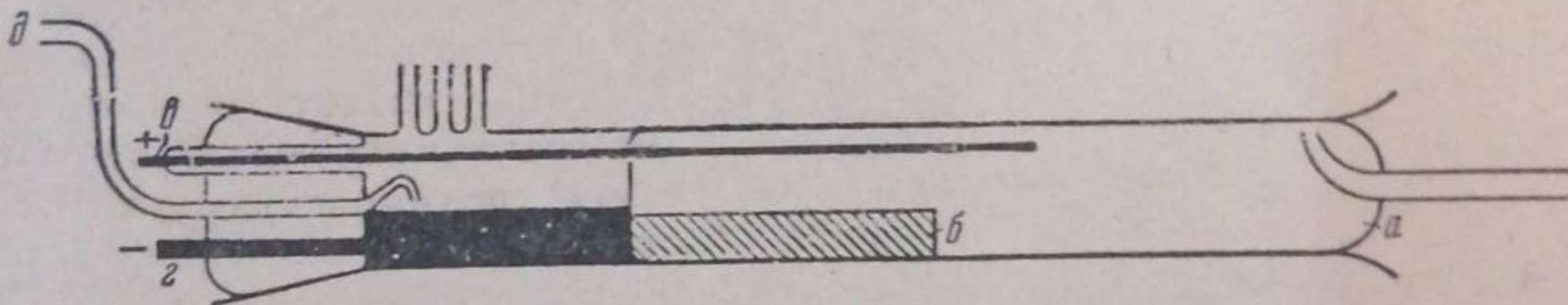


Рис. 1

(рис. 1). Анодом для поляризации постоянным током служила толстая платиновая проволока *в*, конец которой проходил в отверстие в поршне и не затруднял его движения. Уровень ртути в сосуде и поляризация ее поддерживалась через трубку *г*, заполненную ртутью и соединенную с резервуаром для ртути, имевшим постоянный уровень. Измерение потенциала производилось с помощью сифона *д*, ведущего к вспомогательному электроду. Через два из трех верхних отверстий производилось добавление раствора (заполнявшего целиком всю верхнюю половину прибора) и нанесение органического вещества; в третье отверстие вставлялся платиновый электродик, ведущий к катодному вольтметру. Измерение емкости производилось по схеме, предложенной Проскурниным и Борисовой [2].

Органическое вещество растворялось в очищенном этиловом спирте и наносилось на ртуть с помощью микропипетки, состоящей из стеклянного цилиндрического капилляра, раздутого на конце в стеклянный шарик. Верхняя часть пипетки и шарик заполнялись ртутью; затягивание раствора достигалось охлаждением ртути, нанесение же вещества производилось прикосновением открытого конца капилляра к ртути, поляризованной до потенциала, соответствующего наилучшему растеканию органического вещества, и нагреванием шарика, заполненного ртутью. Сжатие или расширение слоя производилось передвижением поршня, позволявшим изменять величину поверхности ртути более чем в 3 раза (от 7,2 до 25,5 см²). Все измерения производились в 1 *N* растворе Na₂SO₄, подкисленном H₂SO₄ до 0,002 *N*. Ртутный электрод сравнения был покрыт тем же электролитом, насыщенным Hg₂SO₄.

Опыт показал, что на незаряженной поверхности ртути (при потенциале на 0,8 V катоднее электрода сравнения) все взятые нами органи-

¹ Платинирование (трехкратное) производилось раствором следующего состава: 1 объем 20% раствора PtCl₄ + 4 объема 20% раствора солянокислого гидразина в 10% NH₃.

ческие вещества: миристиновая и олеиновая кислоты, цетиловый спирт, этил-пальмитат, α -бромстеариновая кислота не дают воспроизводимых значений емкости при сжатии и расширении слоя. Наши дальнейшие измерения производились при потенциале ртути в 1 V против электрода сравнения. При этом потенциале (как и при потенциале 0,8 V), непосредственно после нанесения слоя, получается емкость, равная $2 \mu\text{F}$; при повторном же растяжении и сжатии значение ее резко возрастает, но после двух или трех повторных растяжений и сжатий слоя значения емкости, получаемой при сжатии и расширении, начинают хорошо совпадать.

Результаты измерений, произведенных с миристиновой кислотой в 5 отдельных опытах, приведены на рис. 2, на котором показана зависимость величины емкости (ординаты) от степени заполнения поверхности ртути миристиновой кислотой. Как видно из кривой, минимальная емкость, полученная нами при указанном способе нанесения вещества, составляет $5 \mu\text{F}$ при $12 \cdot 10^{-10}$ моль/см². В первой части нашей работы [1] мы получали значительно меньшую емкость ($1 \mu\text{F}$), натирая поверхность ртути твердым кристаллом кислоты, и уменьшали это значение до $0,46 \mu\text{F}$ при сжатии такого слоя. Но, как было указано, эти значения не являются устойчивыми и возрастают при стоянии.

Как было указано в первой части, емкость порядка $1 \mu\text{F}$ как раз соответствует толщине конденсированного монослоя.

Пока не удалось полностью выяснить соотношения между строением слоев, полученных сжатием и „натиранием“ поверхности ртути твердой кислотой. Учитывая способность жирных кислот образовывать на границе ртуть/раствор сплошные полимолекулярные слои толщиной в несколько десятков молекул, как это наблюдалось на примере олеиновой кислоты [1], можно предположить, что конденсированные монослои устойчивы только в равновесии с островками полислоев, имеющих уже значительную толщину, и могут быть поэтому получены только в присутствии значительного избытка вещества. Действительно, нанося количество миристиновой кислоты, соответствующее $2,7 \cdot 10^{-8}$ моль/см², нам удалось получить емкость, равную $1,8 \mu\text{F}$; в случае же цетилового спирта количество, равное $1,3 \cdot 10^{-8}$ моль/см², дает $1 \mu\text{F}$. При этом можно было заметить отдельные кристаллики вещества, плавающие на ртути. Величина получаемой емкости, очевидно, указывает на то, что остальная часть поверхности занята слоем, близким к конденсированному. При уменьшении общего количества вещества на единицу поверхности пятнышки полислоев дезагрегируются в частицы коллоидных размеров, одновременно утоньшаясь. При этом падает давление монослоя, который находится в равновесии с ними, пока при достаточном расширении слоя пятна полислоев не исчезнут совершенно и емкость начинает резко возрастать. Этот последний интервал наблюдается, по видимому, уже при заполнении поверхности, соответствующем $4 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

Предположение о существовании островков коллоидных размеров находится в согласии с данными (полученными из электрокапиллярных измерений [3]) о постепенном переходе монослоя в полислой на границе раствор жирной кислоты/ртуть в случае приближения к насыщению раствора. На основе более простых схем, применяющих обычные законы двухфазного поверхностного равновесия к слоям жирных кислот, не удалось дать удовлетворительного объяснения наблюдающимся явлениям.

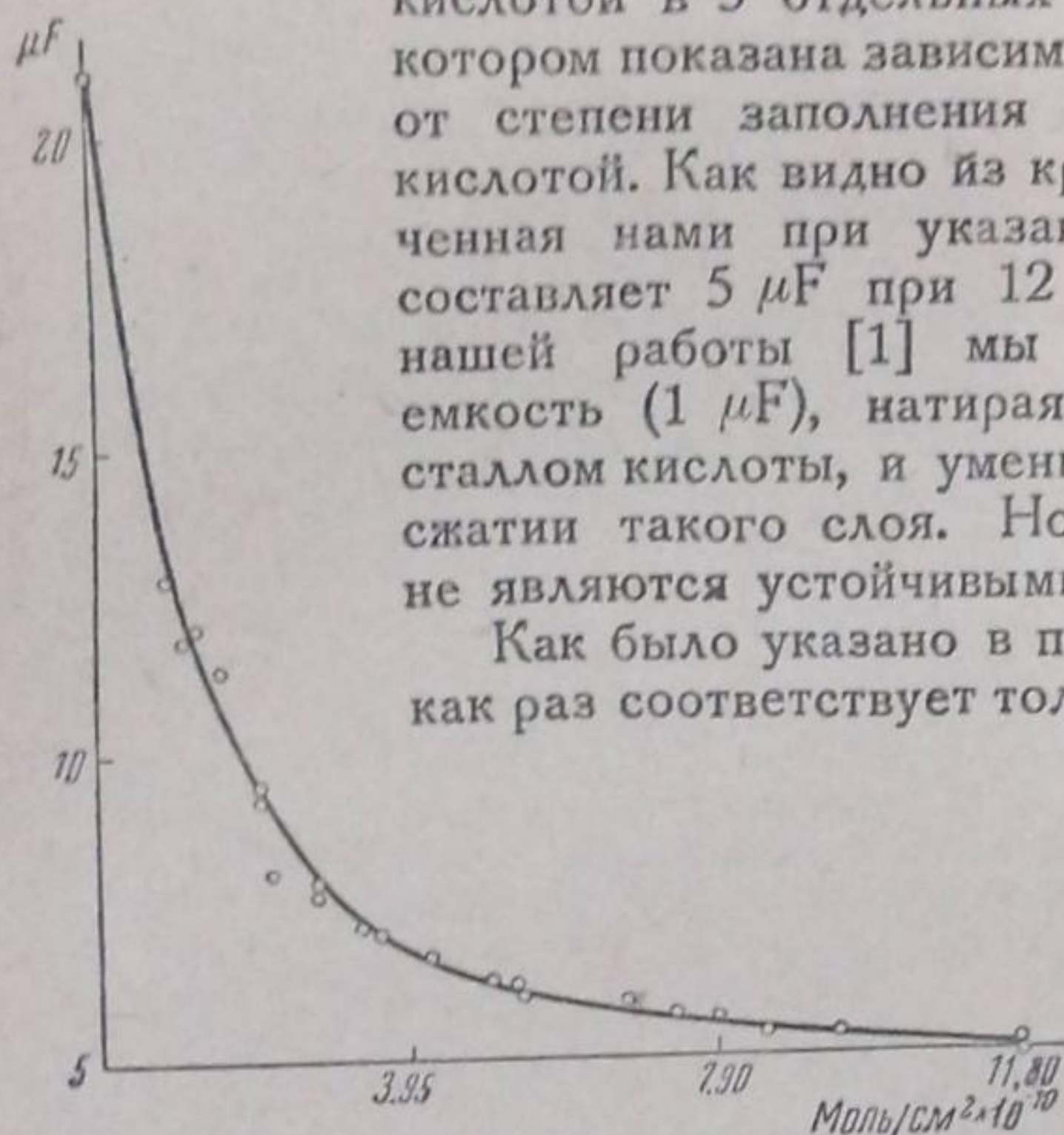


Рис. 2

Можно было бы пробовать объяснить полученные в этой работе результаты, предположив, что при „натирации“ поверхности образуются сплошные полислои, которым и соответствуют низкие значения емкости, монослой же всегда обладает значениями емкости порядка $5 \mu\text{F}$. Однако, не говоря уже о совпадении величины $1 \mu\text{F}$ с емкостью, вычисленной для монослоя, этому противоречит и то обстоятельство, что непосредственно после нанесения монослоя, как уже было указано, получаются емкости порядка $2 \mu\text{F}$.

В дальнейшем представляло бы интерес детально исследовать строение слоев, образованных такими количествами кислоты, которые соответствуют нескольким монослоям.

Выводы

Сконструирован прибор для сжатия и расширения тонких слоев органических веществ на границе ртуть/раствор.

Опыты с миристиновой кислотой и сопоставление их с результатами, полученными в первой части работы, показали, что образование конденсированного слоя кислоты на границе ртуть/раствор возможно лишь в присутствии большого избытка вещества.

В заключение считаю необходимым выразить благодарность А. Н. Фрумкину, по инициативе которого была предпринята настоящая работа.

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

Поступило в редакцию
15 декабря 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Городецкая и А. Фрумкин, ДАН СССР, 18, 649, 1938.
2. Т. Борисова, М. Проскурнин, Acta Physicochimica URSS, 4, 819, 1936.
3. А. Фрумкин, А. Городецкая, П. Чугунов, Acta Physicochimica URSS, 1, 12, 1934.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АЦЕТОНА

И. Годнев, А. Паюхина, А. Свердлин

Методы, недавно разработанные американскими исследователями, позволяют достаточно быстро производить вычисление термодинамических функций многих многоатомных газов в области сравнительно высоких температур. В настоящей статье приводятся вычисленные нами данные для энтропии, теплоемкости и свободной энергии ацетона.

В 1935 г. Эдиноф и Астон [1] вывели общую формулу, с помощью которой можно найти классическое значение суммы состояний, а следовательно, и термодинамические функции многоатомных молекул, группы которых обладают внутренним вращением. Общая формула Эдинофа и Астона [1] в частном случае дает эмпирическую формулу Хальфорда [2]. Для вращательной суммы состояний Эдиноф и Астон получили выражение:

$$Q_{rot} = \frac{(2\pi kT)^{\frac{s}{2}}}{h^s \sigma} \int_{\alpha_s}^{\beta_s} \dots \int_{\alpha_1}^{\beta_1} [R]^{\frac{1}{2}} dx_1 \dots dx_s, \quad (1)$$

где s — число вращательных степеней свободы; $[R]$ — детерминант, составленный из коэффициентов, определяющих вращательную энергию, и σ — число симметрии молекулы.

Кассель [3] значительно упростил метод Эдинофа и Астона, разработав общий способ определения детерминанта $[R]$ без вычисления всех коэффициентов, определяющих кинетическую энергию. Метод Касселя сделал возможным быстрое вычисление термодинамических функций многих многоатомных газов, например углеводородов (Кассель [4, 5]). В случае молекулы, имеющей r симметричных волчков, вращательная сумма состояний, как показал Кассель, дается формулой:

$$Q_{rot} = \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{\frac{r+3}{2}} \frac{8\pi^2}{\sigma} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} [R]^{\frac{1}{2}} dx_1 \dots dx_r, \quad (2)$$

где $[R]$ представляет детерминант третьего порядка, умноженный на произведение моментов инерции волчков относительно их осей вращения:

$$[R] = K_1 \dots K_r \begin{vmatrix} \{yy\} + \{zz\} - \{\lambda\lambda\} & -\{xy\} - \{\lambda\mu\} & -\{xz\} - \{\lambda\nu\} \\ -\{xy\} - \{\lambda\mu\} & \{xx\} + \{zz\} - \{\mu\mu\} & -\{yz\} - \{\mu\nu\} \\ -\{xz\} - \{\lambda\nu\} & -\{yz\} - \{\mu\nu\} & \{xx\} + \{yy\} - \{\nu\nu\} \end{vmatrix} \quad (3)$$

Величины $\{xx\}$, $\{yy\}$, $\{\mu\nu\}$ и т. д., входящие в детерминант, определяются формулами:

$$\left. \begin{aligned} \{xx\} &= \sum m_i x_i^2 & \{xy\} &= \sum m_i x_i y_i \\ \{yy\} &= \sum m_i y_i^2 & \{xz\} &= \sum m_i x_i z_i \\ \{zz\} &= \sum m_i z_i^2 & \{yz\} &= \sum m_i y_i z_i \\ \{\lambda\mu\} &= \sum K_i \lambda_i \mu_i \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где λ , μ , ν — косинусы углов, образованных осью вращения волчка с осями координат.

К 1937 г. выяснилось, что при вычислении термодинамических функций следует принимать во внимание наличие тормозящего потенциала. Питцер [6] составил таблицы для определения термодинамических функций в случае несвободного вращения и вычислил $S_{298,1}$ и другие термодинамические величины для ряда углеводородов [7, 8]. В 1938 г. Шуман и Астон [9] произвели вычисление энтропии и свободной энергии ацетона при нескольких температурах и показали, что допущение тормозящего потенциала $V=1000$ кал/моль хорошо определяет равновесные данные для реакции диссоциации изопропилового спирта на ацетон и водород. Представляет интерес составить таблицы энтропии, теплоемкости и свободной энергии ацетона в широком интервале температур.

При вычислении термодинамических функций нами был применен метод Питцера.

Для вычисления энтропии мы имеем:

$$S = S_{tr} + S_{rot} + S_{vib}, \quad (5)$$

где S_{tr} — энтропия поступательного движения, определяемая выражением

$$S_{tr} = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln M - 2,300, \quad (6)$$

и S_{vib} — энтропия, соответствующая колебательному движению. Последняя может быть вычислена по формуле:

$$S_{vib} = \sum S\left(\frac{\theta}{T}\right). \quad (7)$$

Здесь $S\left(\frac{\theta}{T}\right)$ представляет функцию Эйнштейна для одной степени свободы.

В случае вращения с тормозящим потенциалом

$$S_{rot} = S_r + R \sum \left[-0,767 + \frac{1}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln J \cdot 10^{40} - \ln n \right] - (S_f - S). \quad (8)$$

В этой формуле S_r — вращательная энтропия твердой молекулы; J — приведенный момент инерции; n — число симметрии волчка. Для вычисления S_r следует написать:

$$S_r = R \cdot \ln \left\{ Q_r \cdot e^{\frac{3}{2}} \right\}, \quad (9)$$

где Q_r — вращательная сумма состояний твердой молекулы:

$$Q_r = \frac{8\pi^2}{\sigma_1} \cdot \frac{(2\pi kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} (A \cdot B \cdot C)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

а σ_1 — число симметрии остова.

Моменты инерции A, B, C вычисляются по величинам $\{xx\}, \{yy\}, \{zz\}$, определяемым формулами (4):

$$\left. \begin{aligned} A &= \{zz\} + \{yy\} \\ B &= \{xx\} + \{zz\} \\ C &= \{xx\} + \{yy\} \end{aligned} \right\}, \quad (11)$$

Величина $(S_f - S)$ может быть найдена по таблицам Питцера [6].

Свободная энергия при постоянном давлении, деленная на абсолютную температуру, определяется выражением:

$$\frac{F - E_0}{T} = \frac{5}{2} R - S_{tr} - R \ln Q_r + \sum \left(\frac{F}{T}\right)_{Pits} + \sum \frac{F}{T} \left(\frac{\theta}{T}\right), \quad (12)$$

где $\frac{5}{2} R - S_{tr}$ соответствует поступательному движению молекулы;

$R \ln Q_r$ — вращению твердой молекулы; $\sum \frac{F}{T} \left(\frac{\theta}{T}\right)$ — колебаниям атомов

и $\sum \left(\frac{F}{T}\right)_{Pits}$ — вращению волчков. Последняя величина, как показал Питцер, дается формулой:

$$\sum \left(\frac{F}{T}\right)_{Pits} = -R \sum \left(-1,267 + \frac{1}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln J \cdot 10^{40} - \ln n\right) + \sum \left(\frac{F-F_f}{T}\right). \quad (13)$$

Для теплоемкости C_p мы имеем:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (14)$$

или

$$C_p = \frac{5}{2} R + \frac{3}{2} R + \sum C_v \left(\frac{\theta}{T}\right) + \sum C_i = \\ = 4R + \sum C_i + \sum C_v \left(\frac{\theta}{T}\right). \quad (15)$$

В формуле (15) слагаемое $\frac{3}{2} R$ получается за счет вращения твердой молекулы; величина C_i представляет теплоемкость, обусловленную вну-

тренним вращением; она определяется по таблицам Питцера. Наконец, выражение $\sum C_v \left(\frac{\theta}{T}\right)$ соответствует колебательной части теплоемкости.

Молекулу ацетона можно представить состоящей из остова и двух вращающихся групп CH_3 . Нами приняты следующие основные расстояния:

$$D = (\text{C} - \text{C}) = 1,54 \text{ \AA}; \quad d = (\text{C} - \text{H}) = 1,10 \text{ \AA}; \\ D_1 = (\text{C} - \text{O}) = 1,24 \text{ \AA}.$$

Величина $D = (\text{C} - \text{C})$ взята по данным Паулинга и Броквея [10]. Для d взято среднее между величиной, приводимой указанными авторами ($d = 1,09 \text{ \AA}$), и значением $1,11 \text{ \AA}$, которое было использовано Касселем и др. Значение D_1 как и в работе Шумана и Астона, принято в виде среднего для ацетальдегида и фосгена [11]. Основные углы нами вычислены, предполагая, что атом углерода находится в центре тяжести пра-

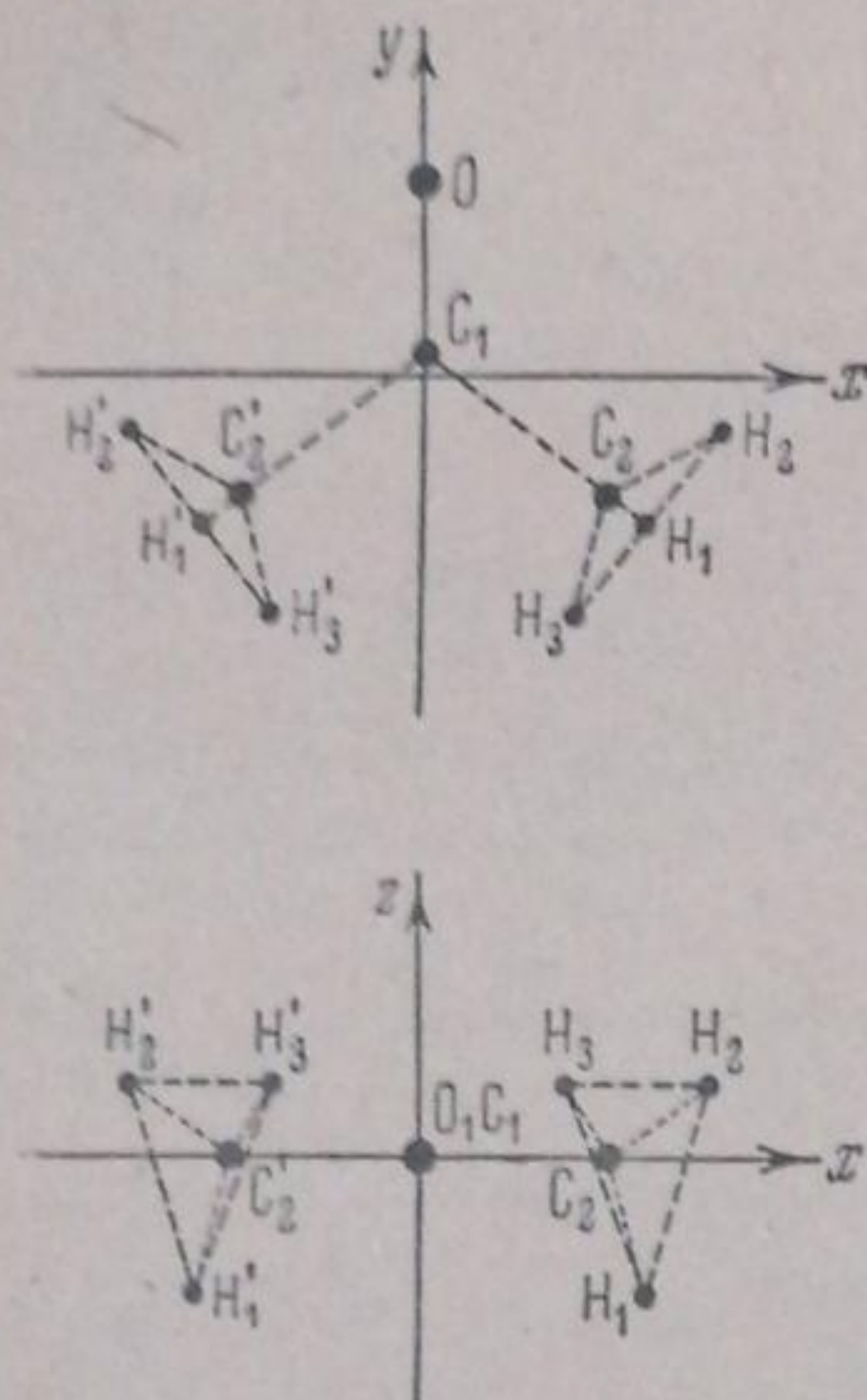


Рис. 1

вильного тетраэдра. В этом случае получается $\cos \angle (\text{C} - \text{C} - \text{C}) = -\frac{1}{3}$. Поместив начало координат в центре тяжести молекулы с осью y , делящей угол $\angle (\text{C} - \text{C} - \text{C})$ пополам, и осью x , лежащей в плоскости $(\text{C} - \text{C} - \text{C})$ (рис. 1), мы будем иметь:

$$\cos \angle (yOC) = \frac{\sqrt{3}}{3}; \quad \cos \angle (\text{HCH}) = -\frac{1}{3}.$$

На рис. 1 представлены проекции атомов ацетона на плоскости $хоу$ и $хоз$. Координаты атомов для случая, когда проекция среднего атома лежит на оси волчка, представлены нами в табл. 1, где b означает координату y центра тяжести.

Для координат центра тяжести по известным формулам получается:

$$a = c = 0 \\ b = \frac{2\sqrt{3} D \left(\frac{M}{3} + m\right) + \frac{2}{3} \sqrt{3} md - M_1 \cdot D_1}{M_1 + 3M + 6m}. \quad (16)$$

Таблица 1

Атом	x	y	z
O	0	$-D_1 - b$	0
C ₁	0	$-b$	0
C ₂	$D \frac{\sqrt{6}}{3}$	$D \frac{\sqrt{3}}{3} - b$	0
C ₂ '	$-D \frac{\sqrt{6}}{3}$	$D \frac{\sqrt{3}}{3} - b$	0
H ₁	$(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{6}}{3}$	$(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{3}}{3} - b$	$-\frac{2\sqrt{2}}{3} d$
H ₁ '	$-(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{6}}{3}$	$(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{3}}{3} - b$	$-\frac{2\sqrt{2}}{3} d$
H ₂	$(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{6}}{3} + \frac{\sqrt{2}}{3} d$	$(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{3}}{3} - \frac{2}{3} d - b$	$\frac{\sqrt{2}}{3} d$
H ₂ '	$-\left[(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{6}}{3} + \frac{\sqrt{2}}{3} d \right]$	$(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{3}}{3} - \frac{2}{3} d - b$	$\frac{\sqrt{2}}{3} d$
H ₃	$(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{6}}{3} - \frac{\sqrt{2}}{3} d$	$(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{3}}{3} + \frac{2}{3} d - b$	$\frac{\sqrt{2}}{3} d$
H ₃ '	$-\left[(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{6}}{3} - \frac{\sqrt{2}}{3} d \right]$	$(D + \frac{d}{3}) \frac{\sqrt{3}}{3} + \frac{2}{3} d - b$	$\frac{\sqrt{2}}{3} d$

Подставляя эти значения в выражения (4), мы будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} \{xx\} &= \frac{4}{3} MD^2 + 4mD^2 + \frac{8}{3} mDd + \frac{4}{3} md^2 \\ \{yy\} &= M_1 D_1^2 + \frac{2}{3} MD^2 + 2mD^2 + \frac{4}{3} mDd + \\ &\quad + 2md^2 - b^2(3M + M_1 + 6m) \\ \{zz\} &= \frac{8}{3} md^2 \end{aligned} \right\}, \quad (17)$$

где M , M_1 и m означают соответственно массы атомов углерода, кислорода и водорода. Величины $\{xy\} = \{xz\} = \{yz\} = 0$.

Детерминант $[R]$ для ацетона принимает вид:

$$\begin{aligned} [R] &= K^2 \begin{vmatrix} \{yy\} + \{zz\} - \frac{4}{3} K & 0 & 0 \\ 0 & \{xx\} + \{zz\} - \frac{2}{3} K & 0 \\ 0 & 0 & \{xx\} + \{yy\} \end{vmatrix} = \\ &= K^2 \left[\{yy\} + \{zz\} - \frac{4}{3} K \right] \left[\{xx\} + \{zz\} - \frac{2}{3} K \right] [\{xx\} + \{yy\}]. \end{aligned} \quad (18)$$

Величина K , равная $\frac{8}{3} md^2$, представляет момент инерции группы CH_3 относительно оси вращения.

Для применения таблиц Питцера требуется знать приведенные моменты инерции, учитывающие замену суммы состояний, вычисленной для свободного вращения волчков, произведением суммы состояний твердой молекулы на выражение Питцера. Следовательно, для вычисления произведения половинных степеней приведенных моментов инерции нужно

$[R]_1^{\frac{1}{2}}$, вычисленный для свободного вращения по методу Касселя [3], разделить на $[R]_2^{\frac{1}{2}}$ твердой молекулы, т. е. на $(A \cdot B \cdot C)^{\frac{1}{2}}$. Для ацетона получается:

$$J_{\text{прив}}^{\frac{1}{2}} \cdot J_{\text{прив}}^{\frac{1}{2}} = J_{\text{прив}} = \frac{[R]_1^{\frac{1}{2}}}{[R]_2^{\frac{1}{2}}} =$$

$$= \frac{K \left[\{yy\} + \{zz\} - \frac{4}{3} K \right]^{\frac{1}{2}} \left[\{xx\} + \{zz\} - \frac{2}{3} K \right]^{\frac{1}{2}} [\{xx\} + \{yy\}]^{\frac{1}{2}}}{[\{yy\} + \{zz\}]^{\frac{1}{2}} [\{xx\} + \{zz\}]^{\frac{1}{2}} \cdot [\{xx\} + \{yy\}]^{\frac{1}{2}}}, \quad (19)$$

$$J_{\text{прив}} = \sqrt{\frac{J_{11} \cdot J_{22} \cdot J_{33}}{A \cdot B \cdot C}}, \quad (20)$$

где J_{11} , J_{22} , J_{33} — диагональные члены детерминанта (18). Эти величины, а также моменты инерции A , B , C даны в табл. 2.

Таблица 2

$A \cdot 10^{40}$	91,06
$B \cdot 10^{40}$	93,99
$C \cdot 10^{40}$	174,33
$J_{11} \cdot 10^{40}$	83,91
$J_{22} \cdot 10^{40}$	90,41
$J_{33} \cdot 10^{40}$	174,33

По данным табл. 2 и формуле (20) для $J_{\text{прив}}$ получается $5,05 \cdot 10^{-40}$ г · см². Частоты колебаний приняты нами такими же, как это было сделано Шуманом и Астоном [9] по данным Дадью и Кольрауша и Трумпи. Эти частоты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Частота	2950	1715	1432	1220	1070	950	780	528	376
Число частот	6	1	4	2	1	4	1	2	1

Таблица 4

$T^{\circ} \text{K}$	Энтропия S кал/град · моль					Свободная энергия $-\frac{F-E_0}{T}$	Теплоемкость C_p кал/град · моль		
	S_{tr}	S_{vib}	S_r	S_{int}	S		C_{vib}	C_{int}	C_p
298,1	38,105	3,202	22,873	6,536	70,72	57,53	7,482	2,952	18,38
300	38,136	3,244	22,892	6,554	70,83	57,62	7,574	2,944	18,47
400	39,565	6,007	23,749	7,350	76,67	61,67	12,134	2,606	22,69
500	40,674	9,177	24,414	7,928	82,19	65,20	16,213	2,401	26,56
600	41,579	12,440	24,957	8,346	87,32	68,55	19,678	2,308	29,93
700	42,345	15,680	25,417	8,690	92,13	71,53	22,625	2,220	32,79
800	43,009	18,677	25,815	8,984	96,49	74,40	25,126	2,192	35,27
900	43,594	22,157	26,211	9,242	101,20	77,23	27,336	2,152	37,44
1000	44,117	24,961	26,480	9,468	105,03	79,72	28,965	2,122	39,04
1100	44,590	27,799	26,763	9,662	108,81	82,18	30,755	2,108	40,81
1200	45,023	30,618	27,023	9,842	112,51	84,61	32,241	2,096	42,29
1300	45,420	33,139	27,262	10,004	115,83	86,84	33,562	2,088	43,60
1400	45,788	35,677	27,483	10,154	119,10	88,93	34,416	2,080	44,44
1500	46,131	38,110	27,688	10,294	122,22	91,10	35,330	2,074	45,35

Число симметрии n для одной группы CH_3 равно 3, $\sigma_1 = 2$.

Результаты вычислений термодинамических функций приведены в табл. 4. Энтропия спина не включена в данные таблицы. Значения констант взяты по Intern. Crit. Tabl. [12]. Тормозящий потенциал по данным Шумана и Астона составляет 1000 кал/моль.

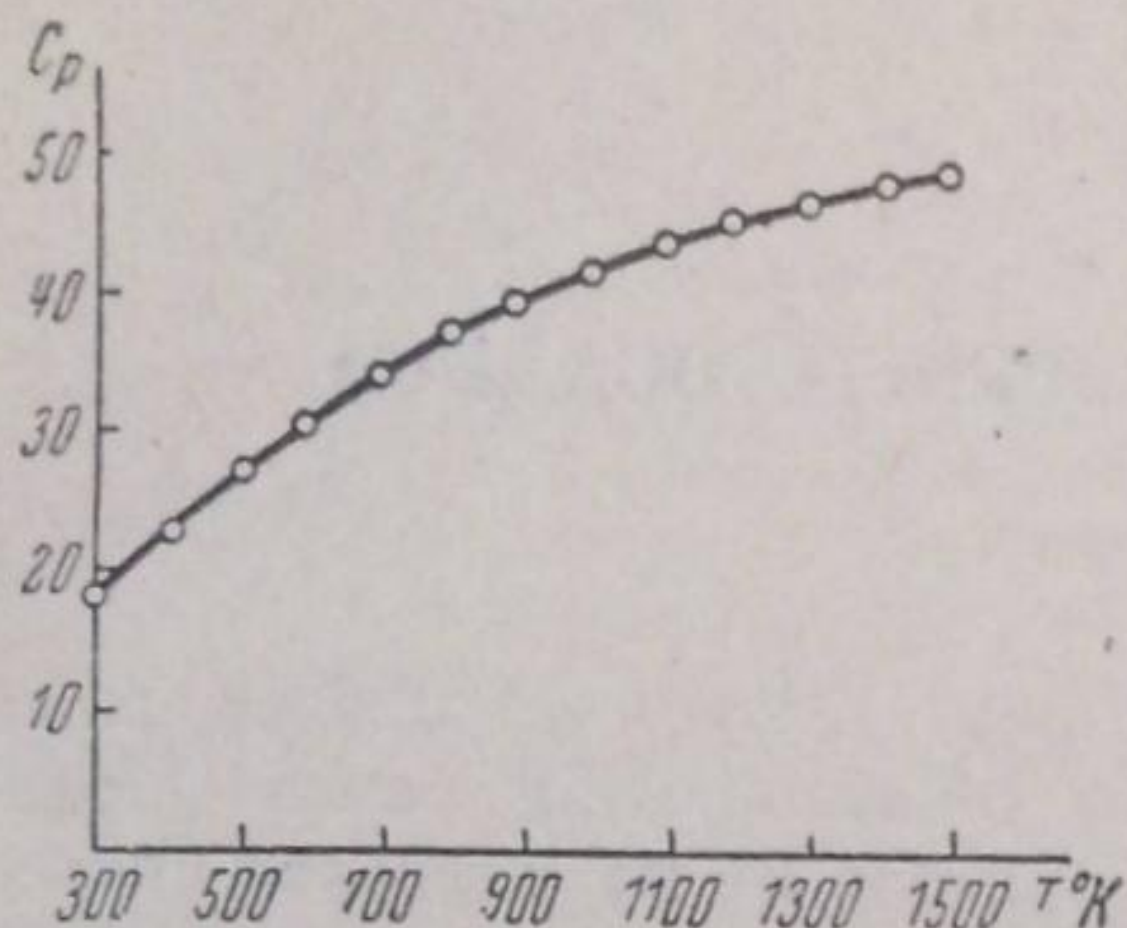


Рис. 2. Молекулярная теплоемкость ацетона C_p кал/град · моль

Таблица 5

$t^\circ\text{C}$	$\frac{C_p \text{ кал}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$ по Реньо	$\frac{C_p \text{ кал}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$ вычисленное
26—110	20,14	20,15
130—230	23,91	24,7

Энтропия и свободная энергия ацетона согласуются с данными Шумана и Астона [9]. Так, при $329,3^\circ\text{K}$, по данным последних авторов, энтропия составляет 72,65 кал/град · моль, тогда как по нашим данным получается 72,56 кал/град · моль. При температуре 400°K и 500°K Шуман и Астон получили 76,73 кал/град · моль и 82,23 кал/град · моль, что соответствует нашим значениям 76,67 кал/град · моль и 82,19 кал/град · моль. Зависимость теплоемкости ацетона от температуры представлена на рис. 2.

Представляет интерес сравнить вычисленные значения теплоемкости с экспериментальными данными. В табл. 5 произведено такое сравнение с опытными данными Реньо [13]. Как видно из табл. 5, получается удовлетворительное совпадение.

Иваново
Химико-технологический
институт

Поступило в редакцию
27 января 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Eidinoff a. Aston, J. Chem. Phys., 3, 379, 1935.
- Halford, J. Chem. Phys., 2, 694 1934.
- Kassel, J. Chem. Phys., 4, 276, 1936.
- Kassel, J. Chem. Phys., 4, 435, 1936.
- Kassel, J. Chem. Phys., 4, 493, 1936.
- Pitzer, J. Chem. Phys., 5, 469, 1937.
- Pitzer, J. Chem. Phys., 5, 473, 1937.
- Pitzer, J. Chem. Phys., 5, 752, 1937.
- Schumann a. Aston, J. Chem. Phys., 6, 485, 1938.
- Pauling a. Brockway, J. Am. Chem. Soc., 59, 1223, 1937.
- Brockway, Rev. Mod. Phys., 8, 231, 1936.
- Int. Crit. Tabl., I, 18.
- Regnault, Int. Crit. Tabl., V, 81.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

С. Г. Демиденко

Благодаря измененному изотопному составу, некоторые атмосферные осадки дают воду другой плотности, чем обыкновенная речная вода. Этот важный для метеорологии вопрос до сих пор не подвергался систематическому изучению. Определение полного изотопного состава позволяет находить закономерности, не обнаруживаемые при измерении одних лишь плотностей, как это было ясно показано в работах Бродского и сотрудников [2, 3], посвященных изотопному составу снега и вод арктических морей. Кроме этих работ, полный изотопный анализ одного образца атмосферных осадков был сделан лишь Додем [1], однако, небезупречным методом.

В настоящей работе сделана попытка начать систематическое изучение полного изотопного состава разных атмосферных осадков. До сих пор было проанализировано 18 проб разных типичных осадков.

Методика

Метод изотопного анализа был подробно описан в предыдущих работах [2, 3]. Вопрос о наблюдавшихся раньше отклонениях от воспроизводимости отсчетов был подвергнут дополнительному изучению. Для уменьшения опасности изменения изотопного состава воды при ее перегонках с отбрасыванием крайних фракций перегонка велась так, что количества (небольшие) первой отбрасываемой фракции и остатка относились как 3:1; простой расчет показывает, что при этом отношении лучше всего компенсируется фракционирование изотопов при перегонке обыкновенной воды. Было установлено, что свежепропаренная стеклянная посуда, куда поступает проба для окончательных измерений, должна быть предварительно сполоснута чистой водой для удаления пленки про-

Таблица 1

Синтетические воды

Состав смеси				Δd		Δd_x		Δd_y	
A	B	C	D	вычислен.	набл.	вычислен.	набл.	вычислен.	набл.
—	1,950	—	54,440	+3,1	+3,1	0	+0,4	+3,1	+2,7
—	1,984	2,107	52,717	+6,1	+5,7	+3,0	+1,8	+3,1	+3,9
10,000	—	—	43,988	-2,6	-2,9	-2,6	-3,9	0	+1,0

A — «легкая вода» от рекомбинации газов при электролизе первой четверти объема обыкновенной воды. Эта операция была повторена ($\Delta d = -14,6$; $\Delta d_x = -14,2$; $\Delta d_y = -0,4$).

B — вода из фракционной колонки, обогащенная тяжелым кислородом и освобожденная от избыточного дейтерия ($\Delta d = +87,4$; $\Delta d_x = 0$).

C — электролитическая тяжелая вода ($\Delta d = +84,8$; $\Delta d_x = +82,0$; $\Delta d_y = +2,8$).

D — стандартная вода.

дуктов выщелачивания стекла, во избежание существенных ошибок. В обработанной таким образом посуде из простого стекла показатель преломления воды изменяется за 24 часа лишь на $2 \cdot 10^{-7}$ ед. Эти изменения уменьшаются в 4—5 раз для посуды из иенского стекла или пайрекса и равны нулю в кварцевой посуде.

Рекомендуемые некоторыми авторами обезгаживание и вакуумная перегонка проб перед измерениями могут быть источником серьезных ошибок. Обезгаживание уменьшает показатель преломления воды на $8 \cdot 10^{-7}$ ед. При соприкосновении с воздухом (в кюветке интерферометра) уже через час почти восстанавливается состояние насыщения. Значительно медленнее это происходит в узкой трубке с поплавком. Таким образом обезгаживание может вести к трудно контролируемым различиям в плотностях (до 2 γ) и в показателях преломления. Наоборот, свежеперегнанная в соприкосновении с воздухом вода даст с первого же момента вполне стабильные значения этих величин.

Как было указано Бродским и сотрудниками [2], максимальная ошибка измерения общей разности Δd плотностей пробы и стандарта равна 0,4 γ . Для долей ее Δd_x и Δd_y , зависящих от изменений в содержании D и O^{18} , ошибка равна 1,2—1,3 γ . Для проверки этой оценки ошибок были приготовлены и анализированы 3 синтетических воды с изотопным составом, близким к составу природных вод. Результаты, представленные в табл. 1, подтверждают указанную оценку точности анализов.

Результаты измерений

Приведенные в табл. 2 и 3 результаты анализов представляют средние значения 2—3 и более измерений каждого образца. В примечаниях к таблицам даны некоторые пояснения о характере проб. Величины Δd_x и Δd_y округлены до 0,5 γ . В качестве стандарта применялась та же вода р. Днепра, что и в прежних работах.

Таблица 2

Твердые осадки

№ образца	Род осадка	Δd	Δd_x	Δd_y
1	Иней	-3,1	-3	0
2	Крупа снежная	-0,5	+1	-1,5
3	Снег	-1,8	-2,5	+0,5
4	"	-1,7	-2	0
5	"	-1,0	-2	+1
6	"	-2,0	-2	0
7	"	-2,0	-2	0
8	Снежные сосульки	-1,7	-1,5	-0,5
9	Лед р. Днепра	0	0	0

1. Осел ночью, собран с деревьев 9/I 1938 г. в 11 час.; пасмурная погода; $t = -5^\circ$.
2. Зерна 2—3 мм, до и после снегопада ясная погода; $t = +2^\circ$. Собрана 7/III 1938 г. в 13 час.
3. Мелкий, шел в течение суток, собран в конце снегопада 16/I 1938 г.; $t = 0^\circ$.
4. Слежавшийся из середины снежной кучи после 2 дней оттепели; собран 14/I 1938 г.
5. Частично растаявший; собран 3/II 1938 г.; $t = -2^\circ$.
6. Мелкий, первая половина снегопада, продолжавшегося 16 час.; сплошная облачность.
7. Остаток старой снеговой кучи в тенистом месте; пасмурная погода; собран 3/III 1938 г.; $t = +1^\circ$.
8. С северной стороны крыши (медленное таяние); взято во время оттепели 27/I 1938 г.
9. Середина слоя в 12 см, ноздреватое строение, частично стаявший, взят 1/II 1938 г.

Для снега, в согласии с прежними, несколько менее точными измерениями [3], была найдена пониженная на 1—2 γ плотность воды. Учитывая точность анализов, можно достоверно установить сильно пониженное (порядка 10%) содержание дейтерия и приблизительно нормальное содер-

жание O^{18} в нем. В более резко выраженной форме этот результат повторяется для инея, но не для снежной крупы, состав которой приближается к составу дождя.

Таблица 3

Дожди и атмосферная влага

№ образца	Род осадка	Δd	Δd_z	Δd_y
10	Дождь средней силы, начало	+1,5	0	+1,5
11	" мелкий, начало . . .	+0,5	0	+0,5
12	" " 2-я половина	0	+1	-1
13	" морозящий 1-я половина	+0,5	+1	+1,5
14	Дождь морозящий, 2-я половина	+1,7	0	+1,5
15	Дождь ливень, средняя проба	0	0	0
16	" грозовой " "	0	0	0
17	" очень мелкий короткий	+1,7	0	+1,5
18	Влага зимой	0	0	0
19	" летом	0	0	0

10. Проба собрана за первые 10 мин. 26/IV 1938 г.

11, 12. Предшествующие два дня похолодание по всей стране и ветры.

13, 14. Дождь шел весь день 1/VI 1938 г. (обложной).

15. Сильный дождь продолжался 1 час; собран в 21 час 15/VI 1938 г.

16. Сильный дождь продолжался 1 час; собран в 14 час. 17/VI 1938 г.

17. Продолжительность дождя 10 мин.; густые крупные тучи; собран 20/VI 1938 г.

18. Собрана 8 и 9/III 1938 г. (за 26 час.) над $CaCl_2$; погода пасмурная с туманами; температура около -3° .

19. Собрана за 3 дня 5—7/VI 1938 г. над $CaCl_2$; погода жаркая, временами дожди.

В противоположность измерениям других авторов [1, 5], нашедших пониженную и сильно колеблющуюся плотность воды атмосферной влаги, зимняя и летняя пробы последней имели, по нашим данным, нормальный изотопный состав. Возможно, что это расхождение зависит от того, что в двух упомянутых работах вода получалась вымораживанием; в этой работе влага собиралась хлористым кальцием и затем испарялась из него.

Для большинства проб дождя был найден нормальный изотопный состав; однако, в двух случаях (пробы 10 и 14) была найдена повышенная плотность за счет O^{18} при нормальном содержании дейтерия. В одном случае была обнаружена зависимость изотопного состава от момента взятия пробы, наблюдавшаяся также и другими авторами [4, 7]. Вопрос об изотопном составе дождя нуждается в более тщательном изучении его связи с метеорологическими условиями при выпадении дождя.

Количество исследованных проб недостаточно для того, чтобы можно было сейчас высказывать определенные предположения о причинах разного изотопного состава атмосферных осадков. Отсутствие симпатности в изменении содержания обоих тяжелых изотопов и разный изотопный состав воды из снега, дождя и влаги подтверждают заключение прежней работы о непригодности всех сделанных до сих пор попыток объяснить эти различия.

При образовании дождя и снега могут происходить различные явления, приводящие к изменению изотопного состава: конденсация капель воды и снежинок из облаков, их рост за счет перегонки от малых частиц

к большим, испарение при падении осадка, замерзание дождевых капель и таяние снежинок и пр. Все эти факторы, однако, ни в коей мере не объясняют упомянутого отсутствия симбатности в изменении содержания D и O¹⁸. Следует также иметь в виду, что одного лишь простого вымерзания недостаточно для объяснения пониженной плотности снеговой воды, как это легко видеть из состава проб 2 и 9 и из ряда неудачных попыток существенного фракционирования изотопов при вымораживании воды (см., однако, [6]).

Выводы

1. Исследован изотопный состав ряда проб типичных атмосферных осадков.
2. Снеговая вода и иней имеют сильно пониженное содержание дейтерия при приблизительно нормальном содержании тяжелого кислорода.
3. Атмосферная влага и дождь имеют нормальный изотопный состав за исключением двух проб дождя с повышенным содержанием O¹⁸. Снежная крупа имеет также изотопный состав, близкий к нормальному.
4. Эти данные противоречат сделанным до сих пор попыткам объяснения различного изотопного состава атмосферных осадков, основанным на измерении одних лишь плотностей.

В заключение выражаю свою благодарность акад. А. И. Бродскому за предложение темы и руководство в работе.

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

Поступило в редакцию
2 декабря 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dole, J. Chem. Phys., 4, 778, 1936.
2. А. И. Бродский, Н. П. Радченко и Б. Л. Смоленская, Журнал физич. химии, 13, 1494, 1939.
3. А. И. Бродский, О. К. Скарре, Е. И. Донцова и М. М. Слуцкая, Журнал физич. химии, 10, 731, 1937.
4. M. Harada, T. Titani, Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 236, 1935.
5. K. Okabe, T. Titani, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 11, 1937.
6. H. J. Emeleus, T. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell, H. V. Briscoe, J. Chem. Soc., London, 1207, 1934.
7. Р. В. Тейс, ДАН СССР, 23, 673, 1939.

СЖИМАЕМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

П. Прозоров

За последнее десятилетие сжимаемость водных растворов сильных электролитов неоднократно привлекала к себе внимание физиков и химиков. Этот интерес обусловлен, с одной стороны, тем, что с развитием точных ультразвуковых методов появилась возможность сравнительно просто и весьма точно определять сжимаемость растворов; с другой стороны, — успехами теории электролитов Дебая, которая в отношении сжимаемости дает определенные закономерности. Так как теория растворов Дебая применима к разбавленным растворам сильных электролитов, то большинство наиболее поздних исследований по сжимаемости растворов относится главным образом к водным растворам сильных электролитов при концентрациях, для которых оправдывается теория Дебая. Растворы неэлектролитов и растворы сильных электролитов больших концентраций привлекли к себе внимание экспериментаторов в меньшей степени.

Предлагаемая работа является частью исследования по сжимаемости водных растворов сильных и слабых электролитов и неэлектролитов. Она имеет своей целью дополнить имеющийся в литературе экспериментальный материал по сжимаемости водных растворов сильных электролитов главным образом данными для больших концентраций.

Здесь излагаются данные о зависимости адиабатической сжимаемости водных растворов сильных электролитов от концентрации, для широкого интервала концентраций, включая область насыщения.

Методика эксперимента

Для изучения сжимаемости водных растворов сильных электролитов нами был выбран метод ультразвукового интерферометра. Схема ультразвукового интерферометра представлена на рис. 1.

В основных своих чертах интерферометр не отличается от тех конструкций, которые ранее употребляли другие исследователи, но имеет перед ними некоторые преимущества в отношении простоты. Ультразвуковой интерферометр был снабжен калориметром, в котором исследуемая жидкость охлаждалась (в случае измерения при температурах ниже комнатных) электрической печкой для обогрева исследуемой жидкости. Печь надевалась на цилиндр интерферометра, в котором помещалась исследуемая жидкость. Калориметром и печкой обеспечивалась одинаковая температура по всему объему исследуемой жидкости, что проверялось термопарой, которая одновременно служила для измерения температуры исследуемой жидкости. В случае температур, значительно отличающихся от комнатных (от 80 до 90° С и от -40 до -60° С), по высоте столба исследуемой жидкости имел место незначительный градиент температуры, не превышавший 0,1° С на 1 см. С помощью этого прибора была исследована температурная зависимость скорости звука в некоторых органических жидкостях и в воде для широкого температурного интервала [1].

В опытах с растворами детали интерферометра, кварц, отсчетное устройство и пр. остались теми же, что и в прежней работе. Сохранился также и порядок измерений, описанный в этой работе.

Для устранения окисления металлических частей прибора, соприкасающихся с исследуемым веществом, внутренние стенки интерферометра — отражатель, примыкающая к нему часть микровинта, которая погружалась в жидкость, и фольга — покрывались тонким слоем парафина (рис. 1, 5). На фольге толщина парафинового слоя достигала 0,3 мм, на отражающей плоскости микровинта — 1 мм. Вместо парафина, при измерениях

для высоких температур, употреблялся кислотоупорный лак. Наличие парафиновой или другой прослойки на отражателе и на фольге, которая одновременно служила дном интерферометра и верхним электродом кварца, не оказывало влияния на фиксацию стоячих волн. Приведенные ниже экспериментальные данные по растворам, относящиеся к комнатным температурам, были получены при условии, когда изолирующим веществом служил парафин. Все измерения проделаны с употреблявшимся ранее кварцем на частоте $5 \cdot 10^5$ кол/сек.

Таким образом прибор и детали установки, с которыми проведено исследование сжимаемости растворов, предварительно были детально испытаны и, как показывают результаты опытов, удовлетворяли необходимым требованиям.

Применявшийся нами ультразвуковой интерферометр был приспособлен для измерения скорости ультразвука в жидкостях, в кислотах, в растворах электролитов и неэлектролитов, в зависимости от концентрации и от температуры в широком интервале температур.

Плотность растворов нами определялась только лишь в отдельных случаях для контроля, так как для всех исследованных нами растворов зависимость плотности от концентрации хорошо изучена. Для измерения плотности употреблялись ареометры.

Соли NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃, Na₂SO₃, CdSO₄, K₂SO₄ были взяты марки „Кальбаум“, остальные — рыночные, с этикеткой „химически чистые“. Контрольные опыты, проведенные с менее чистой (продажной) солью NaCl, показали, что скорость звука для этого раствора и для раствора NaCl марки „Кальбаум“ совпадает во всей области концентрации.

Методом ультразвукового интерферометра скорость звука, как функция концентрации, изучена для водных растворов солей NaCl, NaNO₃, KCl, KNO₃, KBr, Na₂SO₃, Na₂SO₄, MgSO₄, CuSO₄, ZnSO₄, K₂SO₄, CdSO₄ в интервале концентраций от нуля до концентраций, соответствующих насыщенному раствору. Для насыщения растворов NaCl и KNO₃ получены результаты, характеризующие температурную зависимость скорости звука.

Результаты опытов

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2. Здесь g — весовая концентрация соли в процентах — число грамм соли к числу грамм раствора; V — скорость звука в м/сек; d — плотность раствора; s — число молей соли в литре раствора; E — модуль упругости в системе CGS; β — коэффициент адиабатической сжимаемости раствора в обратных атмосферах; β_0 — соответствующая величина для воды; $\Phi(k_2)$ — кажущаяся молярная адиабатическая сжимаемость.

Экспериментальные данные по сжимаемости Фрейера [2] охватывают широкий интервал концентраций и относятся к водным растворам галогидных солей Na и K. Данные Салая [3] относятся к разбавленным водным растворам LiCl, KCl, NaCl, KBr, MgSO₄, ZnSO₄, CdSO₄, Al₂(SO₄)₃ и охватывают интервал концентраций от нуля до 0,2 N. Данные Бахема [4] относятся к водным растворам солей NaCl, KBr, BaCl₂, Na₂CO₃, MgSO₄, K₃Fe(CN)₆, K₄Fe(CN)₆, охватывая интервал концентраций от нуля до 1 N. Наиболее полными являются данные Пасынского [5]. Он исследовал восемь галогидных солей Na и K, две соли Li и хлорные соли Be, Mg и Ba. Однако эти данные не охватывают области больших концентраций.

На рис. 2 представлена графически зависимость скорости ультразвука от концентрации. По оси ординат отложена скорость звука в м/сек, по оси абсцисс — концентрации в молях на литр раствора. На рисунке даны только те кривые, которые наиболее сильно отличаются по углам наклона.

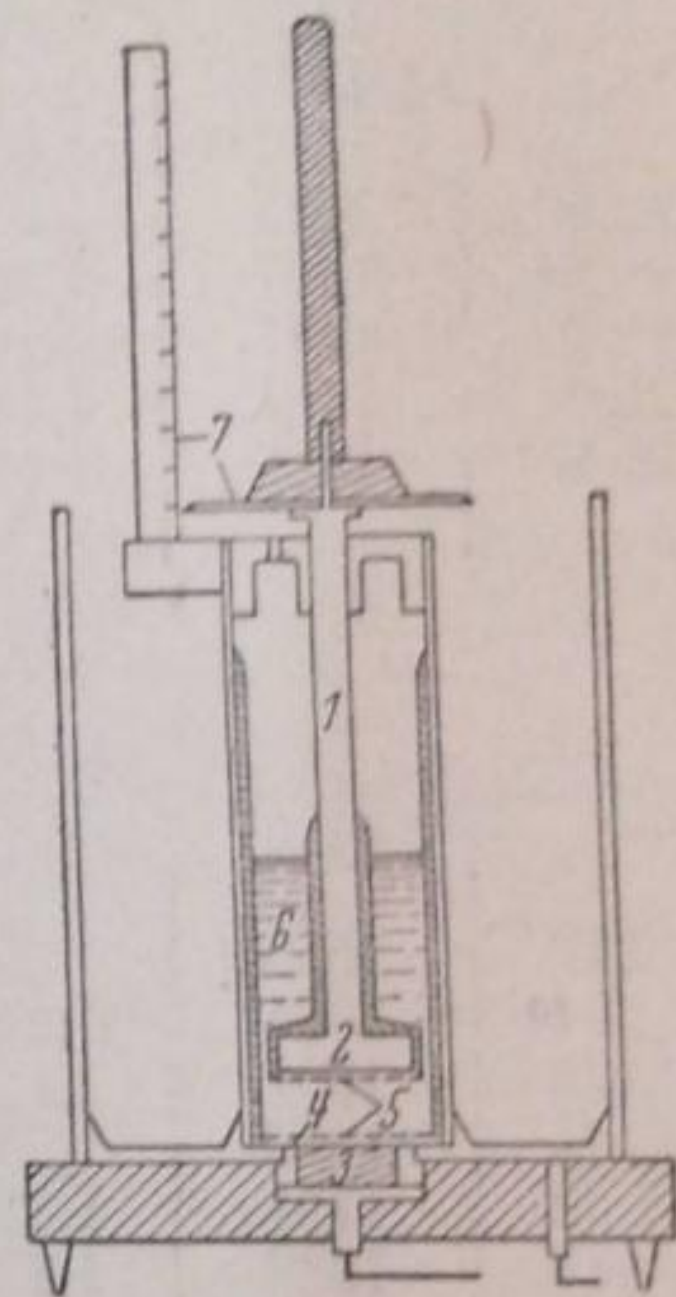


Рис. 1. Схема ультразвукового интерферометра: 1 — микровинт; 2 — отражатель; 3 — пьезокварцевая пластинка; 4 — фольга, служившая верхним электродом кварца; 5 — изолирующий слой; 6 — исследуемая жидкость; 7 — отсчетное устройство

Таблица 1

g	v	d	c	$E \cdot 10^{-7}$	$\beta \cdot 10^3$	$\frac{\beta_0 - \beta}{c}$	\sqrt{c}	$\Phi(k_2) \cdot 10^3$
-----	-----	-----	-----	-------------------	--------------------	-----------------------------	------------	------------------------

NaCl; $t_{on} = 20^\circ \text{C}$

0	1484	0,9982	0	2198	46,08			
3,595	1526	1,0260	0,631	2390	42,38	5,86	0,794	5,08
3,920	1532	1,0282	0,689	2413	41,08	5,95	0,830	5,06
6,620	1564	1,0455	1,184	2557	39,61	5,45	1,086	4,55
7,680	1577	1,0535	1,383	2620	38,66	5,39	1,175	4,45
10,90	1612	1,078	2,009	2802	36,15	4,98	1,417	4,15
14,54	1657	1,107	2,753	3040	33,32	4,63	1,659	3,58
19,37	1718	1,141	3,650	3368	30,07	4,26	1,944	3,27
23,09	1761	1,172	4,628	3634	27,87	3,94	2,150	2,95
26,47	1809	1,199	5,428	3923	25,82	3,72	2,30	2,69

NaNO₃; $t_{on} = 20^\circ \text{C}$

9,12	1550	1,060	1,136	2547	39,77	5,58	1,065	7,83
16,17	1601	1,112	2,115	2850	35,54	4,97	1,454	3,27
23,20	1641	1,167	3,185	3143	32,23	4,37	1,785	2,85
33,42	1716	1,255	4,933	3696	27,40	3,79	2,221	2,686
41,30	1781	1,329	6,456	4216	24,02	3,43	2,54	1,857
46,80	1838	1,384	7,619	4675	21,66	3,21	2,76	1,883

KCl; $t_{on} = 20^\circ \text{C}$

3,47	1510	1,020	0,475	2326	43,55	5,34	0,688	3,86
6,094	1531	1,037	0,848	2437	41,56	5,31	0,919	3,91
9,21	1553	1,058	1,307	2552	39,69	4,88	1,143	3,48
14,63	1599	1,094	2,141	2797	36,21	4,61	1,464	3,31
20,18	1637	1,133	3,066	3036	33,36	4,15	1,750	2,42
25,41	1669	1,170	4,003	3260	31,08	3,75	2,001	2,29

KNO₃; $t_{on} = 20^\circ \text{C}$

1,96	1494	1,012	0,196	2256	44,90	6,02	0,443	3,90
4,77	1509	1,029	0,485	2343	43,23	5,88	0,708	3,86
9,10	1526	1,058	0,952	2464	41,11	5,21	0,995	3,37
13,80	1549	1,089	1,509	2613	38,76	4,85	1,257	3,03
17,80	1566	1,117	1,966	2739	36,98	4,62	1,508	2,35
21,26	1574	1,141	2,398	2826	35,84	4,29	1,632	2,30

KBr; $t_{on} = 20^\circ \text{C}$

9,10	1505	1,068	0,817	2420	41,85	5,18	0,904	3,34
23,11	1538	1,188	2,306	2810	36,04	4,40	1,519	2,64
33,37	1566	1,300	3,644	3188	31,77	3,94	1,908	2,25
39,39	1582	1,365	4,517	3417	29,64	3,65	2,125	1,88

Рис. 2 показывает, что в отдельных случаях экспериментальные точки не укладываются на плавную кривую, что следует объяснить ошибками наших измерений. Этих ошибок не лишены и данные других авторов, например Пасынского. Наибольший разброс точек, соответствующих нашим экспериментальным данным, достигает 0,5—0,4%. Средняя ошибка наших измерений составляет 0,2%. В пределах этих ошибок отличаются между собой наши данные и данные Фрейера для раствора КВг. Для раствора NaCl наши данные более точно совпадают с данными других авторов. Рис. 2 показывает, что скорость звука почти линейно возрастает с концентрацией до концентрации насыщенного раствора. Такая картина имеет место для всех исследованных нами растворов солей. Углы наклона прямых особенно резко отличаются у электролитов различного типа, но и в пределах одного типа имеется также сильное различие в углах наклона.

Коэффициент адиабатической сжимаемости был рассчитан нами из данных для плотности и скорости звука по формуле

$$v = \frac{1}{\beta d} \quad (1)$$

Значения коэффициента для всех растворов помещены в табл. 1 и 2. На рис. 3 представлена зависимость коэффициента сжимаемости насыщенных водных растворов NaCl и KNO₃ от температуры. При оси ординат отложена сжимаемость в обратных атмосферах, по оси абсцисс — температура в 0° С. Кривые рис. 3 построены по экспериментальным данным для скорости звука, измеренной нами на том же приборе, и по табличным данным для плотности. Из рис. 3 видно, что коэффициент сжимаемости одного и того же раствора соли, при одной и той же концентрации, слабо изменяется с температурой. При этом нет большой разницы в характере изменения сжимаемости раствора с температурой, соответствующей разным насыщениям.

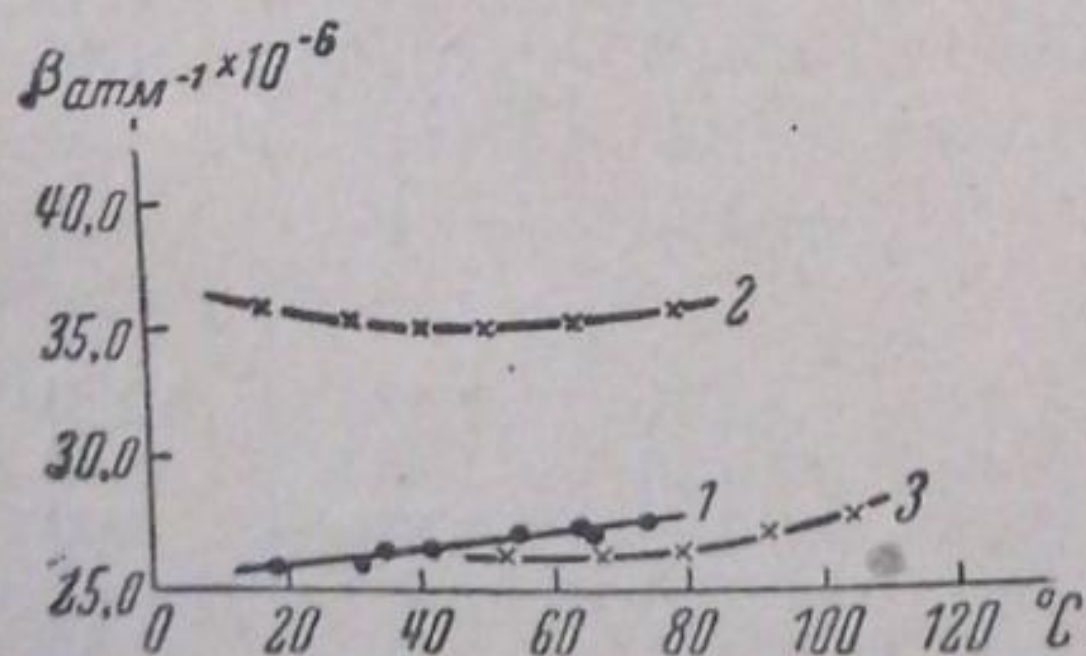


Рис. 3. Кривые зависимости сжимаемости от температуры для насыщенных водных растворов солей: 1 — NaCl при 18° С; 2 — KNO₃ при 17° С; 3 — KNO₃ при 52° С

Обсуждение результатов

Обработка цифровых данных, помещенных в табл. 1 и 2, показывает, что коэффициент адиабатической сжимаемости для всех водных растворов солей, исследованных нами, с достаточной точностью подчиняется уравнению

$$\beta = \beta_0 - ac + \delta c^{3/2} \quad (2)$$

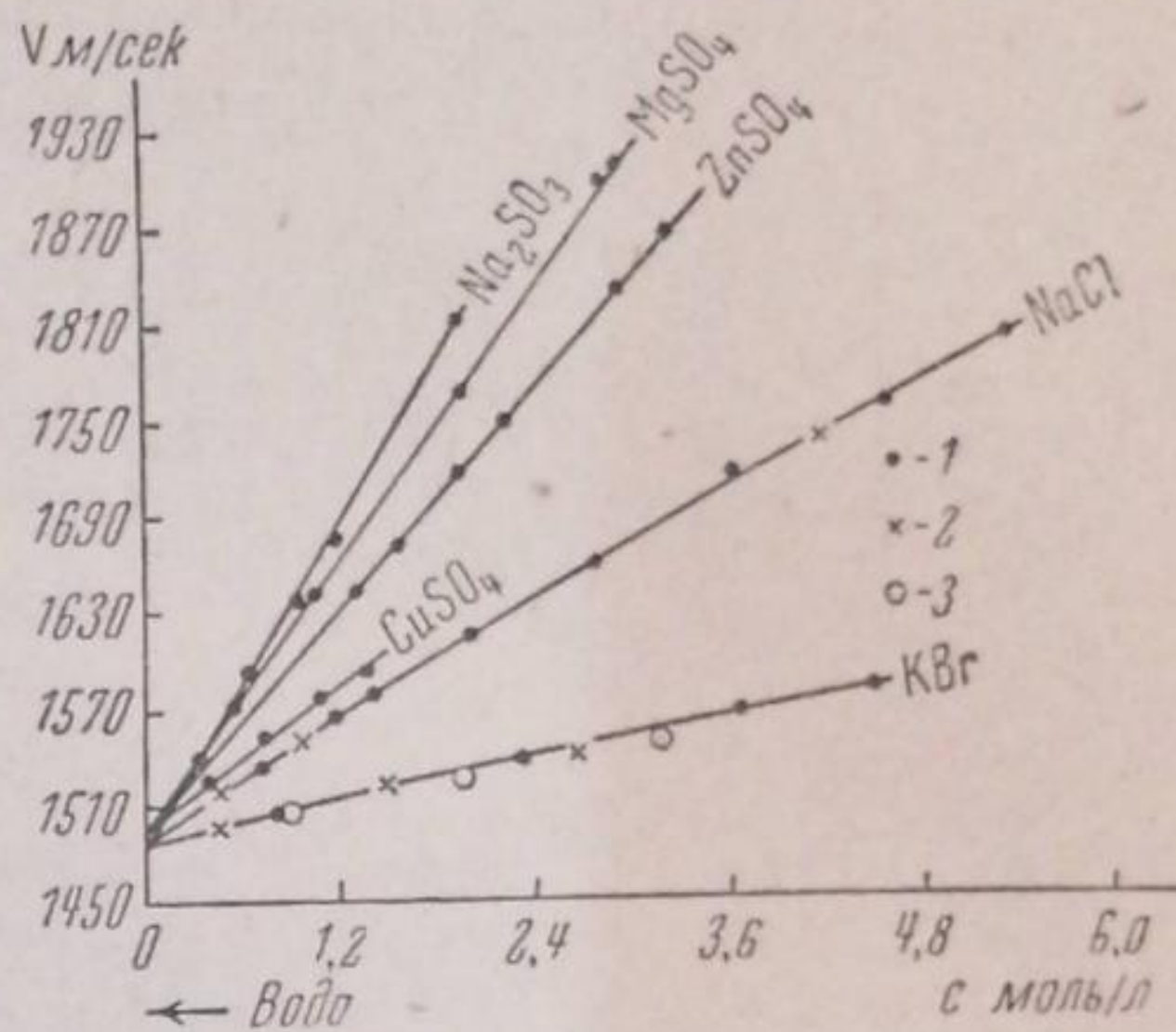


Рис. 2. Кривые зависимости скорости ультразвука от концентрации для водных растворов солей.

Экспериментальные данные: 1 — автора; 2 — А. Г. Пасынского, 3 — Фрейера, относящиеся к $t = 20^\circ \text{C}$

Таблица 2

g	σ	d	c	$E \cdot 10^{-7}$	$\beta \cdot 10^6$	$\frac{\beta_0 - \beta}{c}$	\sqrt{c}	$\Phi(k_2) \cdot 10^3$
$\text{Na}_2\text{SO}_3; t_{\text{он}} = 19^\circ \text{C}$								
0	1481	0,9982	0	2189	46,27			
4,04	1539	1,029	0,330	2438	41,55	14,30	0,574	12,14
7,45	1592	1,070	0,632	2711	37,36	14,10	0,795	13,42
10,74	1634	1,103	0,940	2945	34,40	12,64	0,969	11,86
13,06	1673	1,128	1,193	3157	32,08	11,91	1,091	11,36
20,0	1810	1,195	1,895	3918	25,85	10,80	1,376	9,70
$\text{Na}_2\text{SO}_4; t_{\text{он}} = 20^\circ \text{C}$								
0	1484	0,9982	0	2198	46,09			
5,81	1553	1,051	0,430	2535	39,96	14,30	0,658	10,61
6,49	1563	1,059	0,484	2587	39,18	14,60	0,699	9,44
6,64	1568	1,062	0,496	2611	38,79	14,70	0,708	9,20
12,45	1634	1,114	0,976	2974	34,06	11,37	1,000	4,60
15,61	1674	1,144	1,256	3205	31,60	10,00	1,140	3,54
$\text{MgSO}_4; t_{\text{он}} = 24^\circ \text{C}$								
0	1494	0,9973	0	2226	45,50			
5,713	1568	1,056	0,504	2595	39,00	12,87	0,710	13,0
10,78	1636	1,112	0,996	2976	34,03	11,56	0,997	11,26
19,40	1765	1,211	1,951	3772	26,80	9,61	1,397	7,92
26,46	1903	1,301	2,860	4711	21,50	8,21	1,720	7,70
27,21	1910	1,309	2,958	4775	21,21	8,40	1,690	7,49
$\text{CuSO}_4; t_{\text{он}} = 24^\circ \text{C}$								
5,82	1525	1,060	0,386	2466	41,07	11,41	0,620	11,28
10,67	1551	1,115	0,745	2683	37,75	10,40	0,863	10,18
14,78	1575	1,166	1,079	2892	35,02	9,80	1,040	9,45
18,29	1590	1,209	1,385	3041	33,14	8,90	1,176	8,65
$\text{ZnSO}_4; t_{\text{он}} = 24^\circ \text{C}$								
17,45	1642	1,195	1,292	3222	31,44	10,91	1,136	10,40
20,18	1668	1,230	1,538	3422	29,60	10,30	1,240	9,40
24,10	1714	1,285	1,930	3805	26,62	9,80	1,389	9,40
26,93	1748	1,330	2,218	4064	24,92	9,40	1,489	8,71
33,33	1831	1,430	2,951	4795	21,12	8,30	1,718	7,54
36,20	1870	1,460	3,273	5106	19,83	7,90	1,810	7,16
$\text{CdSO}_4; t_{\text{он}} = 24^\circ \text{C}$								
9,11	1516	1,088	0,477	2500	40,52	10,40	0,690	9,42
16,70	1540	1,180	0,945	2799	36,19	9,87	0,972	9,03
39,81	1643	1,541	2,883	4159	24,35	7,36	1,700	6,07
$\text{K}_2\text{SO}_4; t_{\text{он}} = 24^\circ \text{C}$								
1,960	1513	1,013	0,114	2319	43,68	16,00	0,338	13,28
3,846	1531	1,029	0,227	2412	41,99	15,50	0,472	13,48
5,660	1550	1,045	0,339	2511	40,34	15,22	0,580	13,34
7,407	1560	1,060	0,451	2580	39,25	13,90	0,671	12,12
9,803	1576	1,078	0,606	2678	37,82	12,81	0,778	12,05

Постоянные коэффициенты этого уравнения нами были определены графически. Цифровые данные для коэффициента сжимаемости, помещенные в табл. 1 и 2, могут быть заменены уравнениями:

$$\begin{array}{l} \text{NaCl} \\ \text{NaNO}_3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{NaCl} \\ \text{NaNO}_3 \end{array}} \right\} \beta = \beta_0 - 7,05c + 1,41c \\ \text{KCl} \\ \text{KBr} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{KCl} \\ \text{KBr} \end{array}} \right\} \beta = \beta_0 - 6,30c + 1,25c^{3/2} \\ \text{KNO}_3 \quad \beta = \beta_0 - 6,65c + 1,43c^{3/2} \\ \text{MgSO}_4 \quad \beta = \beta_0 - 16,2c + 4,7c^{3/2} \\ \text{ZnSO}_4 \quad \beta = \beta_0 - 16,0c + 4,5c^{3/2} \\ \text{CuSO}_4 \quad \beta = \beta_0 - 14,1c + 4,3c^{3/2} \\ \text{CdSO}_4 \quad \beta = \beta_0 - 12,6c + 3,1c^{3/2} \\ \text{Na}_2\text{SO}_3 \quad \beta = \beta_0 - 16,95c + 4,5c^{3/2} \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 \quad \beta = \beta_0 - 21,1c + 9,7c^{3/2} \\ \text{K}_2\text{SO}_4 \quad \beta = \beta_0 - 20,5c + 9,8c^{3/2}$$

Из полученных данных следует, что коэффициент α пропорционален числу зарядов, выпущенных при диссоциации соли на ионы, а коэффициент δ — этой величине в степени $3/2$.

Наиболее сильное отклонение от этих пропорциональностей имеет место для растворов K_2SO_4 и Na_2SO_4 .

В последнем столбце табл. 1 и 2 помещены значения кажущихся молярных сжимаемостей. Рассмотрение этих данных показывает, что кажущаяся молярная сжимаемость для всех исследованных нами растворов подчиняется закону квадратного корня из концентрации. Исследования ряда авторов показывают [4, 6], что теория сильных электролитов Дебая дает для кажущейся молярной сжимаемости ту же закономерность.

Исходя из представления об электростатическом давлении иона на молекулы растворителя, Дебай [7] показал, что коэффициент α в уравнении (2) должен быть пропорционален валентности иона в степени $3/2$. Эти выводы Дебая также находятся в качественном соответствии с нашими и другими экспериментальными данными. Однако теоретическое значение для коэффициента α получается в 6—7 раз меньше экспериментального.

Выводы

1. Методом ультразвукового интерферометра исследована адиабатическая сжимаемость 12 водных растворов сильных электролитов.
2. Для насыщенного водного раствора NaCl и для двух насыщенных, при различных температурах, водных растворов KNO_3 исследована температурная зависимость адиабатической сжимаемости в интервале температур от комнатной до 105°C .
3. Показано, что полученные экспериментальные данные для сжимаемости подчиняются уравнению $\beta = \beta_1 - \alpha c + \delta c^{3/2}$.

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. А. С. Предводителю за советы и указания, которыми я пользовался при выполнении этой работы.

Москва
НИИФ МГУ
Лаборатория молекулярных
и тепловых явлений

Поступило в редакцию
22 декабря 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Прозоров, В. Ноздрев, ЖЭТФ, 9, вып. 5, 1939.
 2. E. Freyer, J. Am. Chem. Soc., 53, 1313, 1931.
 3. A. Szalay, Z. Phys., 35, 639, 1934.
 4. Ch. Vachem, Z. Phys., В 101, 541, 1936.
 5. А. Пасынский, Журнал физич. химии, 11, 606, 1938.
 6. F. Gucker, Chem. Rev., 13, 111, 1933.
 7. P. Debye, Festschrift H. Zangger, II Teil, 1935.
-