

К-14038 П266182/73  
~~266182~~

# ВІСНИК ХАРКІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ



№ 73

ХІМІЯ  
ВИПУСК 2



ВИДАВНИЦТВО ХАРКІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

1971

73 коп.

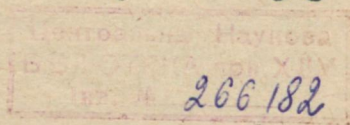


# ВІСНИК ХАРКІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

№ 73

ХІМІЯ  
ВИПУСК 2

К. 14038



ВИДАВНИЦТВО

ХАРКІВСЬКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО ЧЕРВОНОГО ПРАПОРА  
ДЕРЖАВНОГО УНІВЕРСИТЕТУ імені О. М. ГОРЬКОГО  
Харків 1971

Друкується за рішенням Вченої ради хімічного факультету (протокол № 14 від 16.XII 1969 р.).

Збірник містить статті, присвячені дослідженню розчинів електродитів у неводних і змішаних середовищах, кінетики електродних процесів, визначенню констант іонізації, іонному обміну. Розглядається комплексоутворення в полімерах і квантовомеханічний розрахунок деяких систем.

---

Редакційна колегія:

проф. Л. П. Адамович, доц. В. П. Корнієнко, проф. В. Ф. Лаврушин, ст. наук. співроб. В. О. Подолянко (відп. секретар), доц. В. С. Чорний, проф. О. М. Шкодін (відп. редактор).

Адреса редакційної колегії: Харків-77, пл. Держинського, 4, Харківський державний університет, хімічний факультет.

---

88011-5

Бібліотека Н. Ш. Шкодіна

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТАЦІЇ ХЛОРИСТОГО ВОДНЮ У СУМІШАХ ЕТАНОЛУ З БЕНЗОЛОМ

Т. А. Бережна, В. В. Александров

Метод вимірювання стандартних електрорушійних сил воднево-срібного ланцюга  $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}(\text{I})$  при різних температурах [1, 2] дає можливість кількісного розрахунку термодинамічних характеристик сольватації  $\Delta G_c$ ,  $\Delta H_c$  та  $\Delta S_c$  іонів хлористоводневої кислоти. Застосування цього методу при дослідженні розчинів хлористого водню в сумішах етанолу з бензолом, де вміст бензолу становить 3,3; 6,8; 39,6 мол. %, в інтервалі температур 10—55°С дозволило виявити закономірності зміни термодинамічних характеристик сольватації іонів  $\text{HCl}$  під впливом температури і складу розчинника.

Ентропія і теплота сольватації іонів  $\text{HCl}$  з підвищенням температури практично не змінюються; при зміні складу суміші етанол — бензол та поступовому зростанні вмісту бензолу до 39,6 мол. % (діелектрична проникність падає при цьому від 24,3 до 11) спостерігається досить різка зміна ентропії (рис. 1); теплота сольватації змінюється при цьому на 20 ккал. Збільшення екзотермічності теплот сольватації проти чистого спирту пояснюється порушенням структури та послабленням міжмолекулярних зв'язків молекул спирту під впливом введеного бензолу. Зміна складу і температури практично однаково впливає на величину  $\Delta G_c$  іонів  $\text{HCl}$  (табл. 1).

Зроблена спроба оцінити також термодинамічні характери-

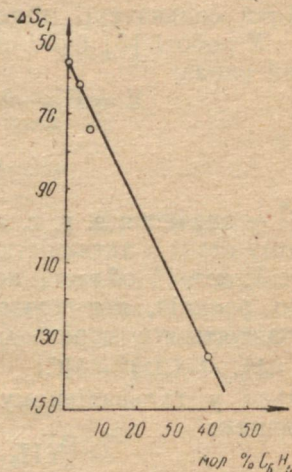


Рис. 1. Залежність змінивання ентропії сольватації іонів хлористого водню від складу суміші етанол — бензол при 25°С.

Енергії сольватації іонів  $\text{HCl} - \Delta G_c$  ккал/г·моль у воді, етанолі та у сумішах етанолу з бензолом

Розчинник $t^\circ \text{C}$	Вода	Етанол	Суміші етанолу з бензолом		
			3,3 мол. % $\text{C}_6\text{H}_6$	6,8 мол. % $\text{C}_6\text{H}_6$	39,6 мол. % $\text{C}_6\text{H}_6$
10	338,73	—	—	—	330,86
15	338,56	—	—	—	330,06
20	338,38	—	331,53	—	329,47
25	338,20	331,38	331,22	—	328,80
30	338,02	—	330,96	—	328,12
35	337,83	330,75	330,64	330,51	327,50
40	337,64	—	330,30	330,16	326,87
45	337,46	330,18	330,00	329,78	—
50	337,26	—	329,72	329,39	—
55	337,07	329,55	329,29	329,06	—

стики сольватації молекул  $\text{HCl}$  у досліджуваних розчинниках.

У роботі [3] було показано, що е. р. с. ланцюга (1) має такий вираз:

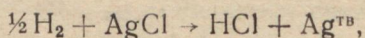
$$E = E_0^* - \theta \lg(1 - \alpha) \gamma_{\text{HCl}} - \theta \lg m_{\text{HCl}}, \quad (1)$$

де

$$E_0^* = E_{0i} + \theta p K_a, \quad (2)$$

$E_0^*$  — значення е. р. с. ланцюга (1) в гіпотетичному стандартному стані з активністю молекул, що дорівнює 1.

У деякій області концентрацій при  $\alpha < 1$  можна вважати, що реакція, яка проходить в гальванічному елементі, супроводжується утворенням не тільки іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{Cl}^-$ , а й  $\text{HCl}$  з  $\text{H}_{aq}^+ + \text{Cl}_{aq}^- \rightarrow \text{HCl}_{aq}$ . Тоді сумарну реакцію, яка відбувається у гальванічному елементі, можна передати таким рівнянням:



а роботу утворення моля недисоційованого  $\text{HCl}$  і твердого  $\text{Ag}$  з твердого  $\text{AgCl}$  та газоподібного водню при проходженні через розчин одного Фарадея електрики —  $zE_0^*F$ . Ця робота характеризує різницю у взаємодії молекул розчинників з недисоційованими молекулами  $\text{HCl}$ . Таким чином, змінювання енергії сольватації молекул можна записати так:

$$zF(E_{0M_1}^* - E_{0M_2}^*) = \Delta A_{\text{мол.}} \quad (3)$$

Для визначення ентропії сольватації молекул у досліджуваних розчинниках треба знати температурний коефіцієнт  $E_0^*$ .

Ентропію молекул у розчині визначають з допомогою рівняння:

$$\Delta S_{\text{мол HCl}}^{\text{p-p}} = zF \left( \frac{\partial E_0^*}{\partial T} \right) + S_{\text{AgCl}}^{\text{TB}} + \frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^{\text{газ}} - S_{\text{Ag}}^{\text{TB}} \quad (4)$$

Відповідно для ентропії сольватації маємо:

$$\Delta S_{\text{HCl}}^{\text{сольв.}} = zF \left( \frac{\partial E_0^*}{\partial T} \right) - S_{\text{HCl}}^{\text{газ}} + S_{\text{AgCl}}^{\text{TB}} + \frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^{\text{газ}} - S_{\text{Ag}}^{\text{TB}} + 2,3R \lg \frac{22,4 \cdot T}{V \cdot 273} \quad (5)$$

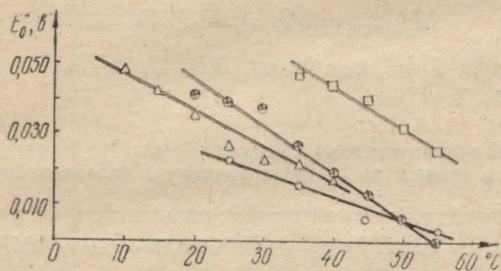
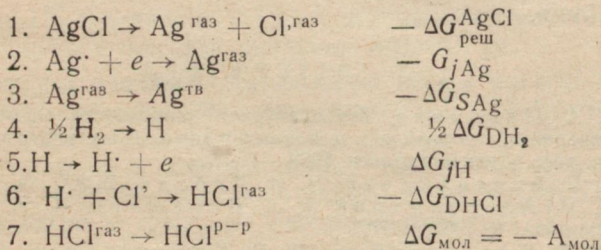


Рис. 2. Залежність  $E_0^*$  від температури в етанолі і в сумішах етанолу з бензолом:

○ — етанол; ⊕ — суміш, що містить 3,3 мол. % бензолу; ⊖ — суміш, що містить 6,8 мол. % бензолу; △ — суміш, що містить 39,6 мол. % бензолу.

На рис. 2 показана залежність величини  $E_0^*$  від температури в етанолі та сумішах етанолу з бензолом.

Для встановлення зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу сольватації молекул використовують цикл, подібний до того, який розглядається і при визначенні  $\Delta G_c$ -іонів. Припустимо, що 1 моль недисоційованого HCl утворюється з твердого AgCl та  $\frac{1}{2}\text{H}_2$  таким чином:



Величини енергій дисоціації, сублімації, іонізації взяті з [4].  
Роботу реакції у гальванічному елементі можна прирівня-

ти до суми робіт окремих стадій:

$$\Delta G_{\text{реакц.}} = -E_0^* zF = \Sigma \Delta G; \quad (6)$$

$$-\Delta G_{\text{мол}} = zFE_0^* - \Delta G_{\text{реш}}^{\text{AgCl}} + (\Delta G_{\text{jH}} - \Delta G_{\text{jAg}}) + \left( \frac{1}{2} \Delta G_{\text{DH}_2} - \Delta G_{\text{DHCl}} \right) - \Delta G_{\text{SAg}}. \quad (7)$$

Теплоти сольватації молекул визначають з такого відношення:

$$\Delta H_{\text{с мол}} = \Delta G_{\text{с мол}} + T \Delta S_{\text{с мол}}. \quad (8)$$

Розраховані при 25°C величини  $\Delta G_{\text{с мол}}$ ,  $\Delta H_{\text{с мол}}$  і  $\Delta S_{\text{с мол}}$  наводяться в табл. 2.

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики сольватації молекул хлористого водню в етанолі та сумішах етанолу з бензолом

Розчинник	$\Delta S_{\text{с}}^{\text{мол}}$ е.о	$-\Delta G_{\text{с}}^{\text{мол}}$ ккал/г·моль	$-\Delta H_{\text{с}}^{\text{мол}}$ ккал/г·моль
Етанол	- 29	1,48	10,12
Етанол 96,7 мол. % + Бензол 3,3 мол. %	- 41	1,85	14,07
Етанол 60,4 мол. % + Бензол 39,6 мол. %	- 36	1,67	12,40

Ентропії сольватації молекул HCl негативні і в 2—3 рази менші за абсолютним значенням ентропій сольватації іонів. Вони незначно змінюються залежно від складу розчинника. Величини  $\Delta G_{\text{с}}$  молекул на відміну від  $\Delta G_{\text{с}}$  іонів дуже малі і становлять 1—2 ккал, що приблизно на 330 ккал менше, ніж для іонів.

Із наведених даних відносно малих змін енергій сольватації молекул при зміні складу розчинника виходить, що причиною послаблення дисоціації HCl на іони є зменшення енергії сольватації іонів.

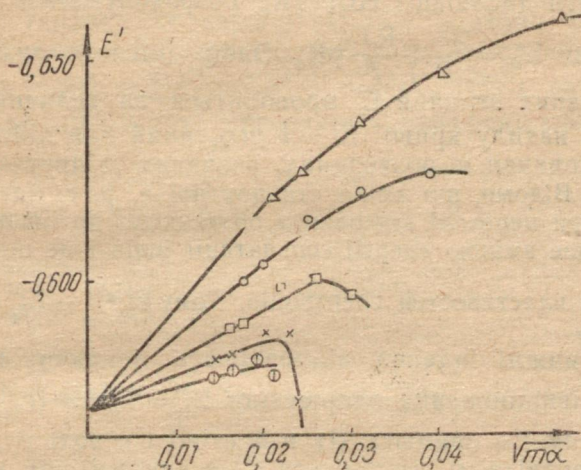
#### ЛІТЕРАТУРА

1. С. А. Панькова. Температурная зависимость термодинамических свойств хлористого водорода в неводных и смешанных растворителях. Автореф. канд. дисс. Днепропетровск, 1969.
2. В. В. Александров, В. И. Лебедь. ЖФХ, 39, 942, 1965.
3. В. В. Александров, Т. А. Бережная, Л. К. Осипенко. «Электрохимия», 6, 1462, 1970.
4. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, 1968.

# ПРО ТЕМПЕРАТУРНУ ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛЬВАТАЦІЇ ІОНІВ НСІ В АЦЕТОНІ

Л. С. Сухорукова, В. В. Александров

Робота є продовженням досліджень по визначенню стандартної е. р. с. ланцюга  $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$  (I) в ацетоні [1,



Визначення стандартної е. р. с. ланцюга скляний електрод  $|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$  для температури 25° С.

2]. Очистка розчинника, приготування електродів та методика вимірювань описані в [1].

Було виміряно е. р. с. ланцюга скляний електрод  $|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$  (II) в розчинах НСІ в ацетоні та у воді при інтервалі концентрацій  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{мол}}{1000}$ , температурі від 15 до 40° С (через 5°). На підставі цих даних шляхом екстраполяції визначено стандартні е. р. с. для вказаних температур.

У зв'язку з неповною дисоціацією НСІ в ацетоні та відсутністю даних про константи його дисоціації для екстраполяційного визначення стандартних е. р. с., що відповідають стану повної дисоціації в одномолярному ідеальному розчині, використовувався метод, описаний одним з нас в [3]. Суть цього методу полягає в тому, що невідомій величині  $E_0^*$  в рівнянні

для е. р. с. ланцюга (I)  $E = E_0^* - \frac{RT}{zF} \ln(1 - \alpha) - \frac{RT}{zF} \ln m$  надаються певні значення, за якими розраховуються набори

$\alpha_i$  і відповідно  $E'_i = E + \frac{2RT}{zF} \ln m\alpha_i$ . Екстраполяцією цих величин ( $E'$ ) на нульове значення  $\sqrt{m\alpha_i}$  визначається  $E_{0i}$  — стандартна е. р. с. У роботі [3] також показано, що всі криві  $E' - \sqrt{m\alpha_i}$  прямують до значення  $E_{0i}$  при нескінченному розведенні. Приклад екстраполяції для температури 25° подано на рисунку.

Константи дисоціації HCl  $pK_a$  розраховувались за співвідношенням  $E_0^* = E_{0i} + \frac{RT}{F} pK_a$ . Вибір дійсного значення  $E_0^*$  з ряду заданих величин  $E_0^*$  проводиться за величиною тангенса кута нахилу кривої  $E_i - \sqrt{m\alpha_i}$ , який для дійсного значення  $E_0^*$  повинен в розведених розчинах відповідати теорії Дебая. Відомо, що зміна стандартної е. р. с. ланцюга без переносу при переході від одного розчинника до іншого визначається лише зміною енергії сольватації іонів і не повинна залежати від властивостей електродів. Тому  $E_{0I}^{H_2O} - E_{0I}^M = E_{0II}^{H_2O} - E_{0II}^M$ , де нижні індекси відповідають ланцюгу (I) і (II). З цього співвідношення одержуємо:  $E_{0I}^M = E_{0I}^{H_2O} - (E_{0II}^{H_2O} - E_{0II}^M)$ . За значенням  $E_{0i}$  ланцюга (I) в ацетоні і в воді були знайдені стандартні е. р. с. ланцюга (I) в ацетоні при всіх температурах. Обчислені таким методом  $E_{0i}$  і  $pK_a$  HCl у досліджуваному інтервалі температур подані в табл. 1.

Таблиця 1

$t^\circ$	15	20	25	30	35	40
$-E_{0I}, \text{ в}$	0,2825	0,2960	0,3031	0,3131	0,3241	0,3347
$-E_{0I}^*, \text{ в}$	0,0400	0,0433	0,0394	0,0404	0,0414	0,0453
$pK_a$	4,24	4,35	4,47	4,53	4,61	4,66

Як бачимо,  $pK_a$  з підвищенням температури зростає. У загальному випадку вплив температури на константи дисоціації різний. Відомі з цього питання роботи стосуються водних розчинів [4, 5]. Автори цих робіт розглядають залежність від температури константи дисоціації, головним чином, з електростатичної точки зору. На нашу думку, вплив температури на константу дисоціації можна розглядати подібно до того, як розглядається вплив розчинника, за М. А. Ізмайловим [6], на енергію іонів та недисоційованих молекул. Зміна  $pK_a$  зумовлю-

ється зміною енергії сольватації іонів і молекул. У даному випадку  $E_0^*$ , тобто енергія сольватації молекул, практично не залежить від температури, а змінюється  $E_{0i}$ , що характеризує енергію сольватації іонів. Оскільки  $E_{0i}$  спадає з підвищенням температури, то константа дисоціації також зменшується, а  $pK_a$  підвищується.

За даними про стандартну е. р. с. ланцюга (I), одержаними при різних температурах, були обчислені ентропії, енергії і теплоти сольватації HCl в ацетоні. Визначали ці величини так: енергії сольватації встановлювали із співвідношення  $-\Delta G_c = \sum A_x^M = \sum A_x^{H_2O} - zF(E_0^{H_2O} - E_0^M)$  ентропії сольватації за допомогою графічного диференціювання кривої  $-\Delta G_c = f(T)$ ,  $\Delta S_c = \frac{\partial \Delta G_c}{\partial T}$ , теплоти сольватації — із співвідношення  $\Delta H_c = \Delta G_c + T\Delta S_c$ . Значення  $\Delta G_c$ ,  $\Delta S_c$ ,  $\Delta H_c$ , енергій пересольватації  $\Delta \sum A_x$ ,  $\lg \gamma_0 = \frac{\Delta \sum A_x}{2 \cdot 2,3RT}$  при різних температурах показані в табл. 2.

Таблиця 2

$t^\circ$	$\Delta \sum A_x^{ккал}$	$\lg \gamma_0$	$-\Delta G_{c2, моль}^{ккал}$	$-\Delta S_c^{e.o.}$	$-\Delta H_c \frac{ккал}{2, моль}$
15	11,78	4,47	326,73	66	345,79
20	12,03	4,48	326,35	68	346,26
25	12,12	4,44	326,08	69	346,64
30	12,28	4,43	325,74	70	346,95
35	12,45	4,42	325,38	70	346,94
40	12,61	4,40	325,03	70	346,94

З наведених даних виходить, що ентропія іонів в ацетоні менша, ніж у воді і зменшується з підвищенням температури швидше, що характерно і для інших розчинників: спиртів [7, 8], мурашиної кислоти [8].

Енергії сольватації в ацетоні зменшуються із зростанням температури. Це можна пояснити зниженням діелектричної проникненості при збільшенні температури.

Теплоти сольватації при підвищенні температури збільшуються — становляться екзотермічнішими, тобто ацетон поводить себе як типовий розчинник, за класифікацією К. П. Міщенко [9]. Значення теплот сольватації в ньому близькі до відповідних значень у воді та спиртах.

Енергії пересольватації з підвищенням температури зростають, значить енергія сольватації HCl в ацетоні зменшується шорше, ніж в воді.

## ЛІТЕРАТУРА

1. В. В. Александров, Л. С. Гуляева. ЖФХ, 43, 1116, 1969.
2. В. В. Александров, Л. С. Гуляева. II Всесоюзная конференция по теории растворов. Тезисы докладов. Алма-Ата, 1968.
3. В. В. Александров, Т. А. Бережная, Л. К. Осипенко. «Электрохимия», 4, 1008, 1968.
4. E. I. King. Acid-Base Equilibria, Pergamon Press, (1965).
5. Б. С. Смоляков. Константы ионизации бензойной, сульфаниловой и метаниловой кислот и 2-, 6-динитрофенола при повышенных температурах. Изд-во Института неорганической химии Сибирского отделения АН СССР, Новосибирск, 1968.
6. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Изд-во Харьковск. ун-та, Харьков, 1959.
7. В. В. Александров, В. И. Лебедь, Т. М. Шихова, С. А. Панькова, Л. А. Борисенко. Труды I конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам, М., 1968.
8. В. В. Александров, Т. А. Бережная, Л. С. Гуляева, С. А. Панькова, Т. М. Шихова. 8-ая Украинская Республиканская конференция по физической химии. Тезисы докладов. Киев, 1968.
9. К. П. Мищенко. Сб. «Водородная связь». «Наука», М., 1964.

### ПРО ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА СКЛАДУ РОЗЧИННИКА НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НСІ У СУМІШАХ АЦЕТОНУ З ВОДОЮ

*Л. С. Сухорукова, В. В. Александров*

У роботі досліджувались е.р.с. ланцюга  $Pt(H_2)|HCl|AgCl, Ag(I)$  в розчинах  $HCl$  у воді і в сумішах води з ацетоном (2, 3 і 5 мол. % ацетону) в інтервалі температур  $5-45^\circ C$  (через  $5^\circ$ ), а також е.р.с. ланцюга скляний електрод  $|HCl|AgCl, Ag(II)$  в сумішах ацетону з водою (0,35 М, 0,5 М, 0,7 М, 0,9 М, 1,0 М та 1,4 М води на 1000 мл розчину) при температурі  $25^\circ C$ . За цими даними обчислювались стандартні е.р.с. ланцюга (I) у вказаних сумішах для досліджуваного інтервалу температур. Значення стандартної е.р.с. ланцюга (I) в сумішах води з ацетоном при різних температурах подані в табл. 1.

Таблиця 1

$t^\circ$	5	10	15	20	25	30	35	40	45
2 мол. %	0,2308	0,2280	0,2250	0,2224	0,2189	0,2147	0,2113	0,2067	0,2025
3 мол. %	0,2285	0,2258	0,2228	0,2200	0,2169	0,2120	0,2083	0,2043	0,1998
5 мол. %	0,2237	0,2206	0,2174	0,2142	0,2102	0,2059	0,2020	0,1974	0,1932

Використовуючи значення стандартної е.р.с. ланцюга (I) в воді та сумішах, з допомогою рівнянь  $\Delta\Sigma A_x = nF(E_0^{H_2O} -$

$-E_0^M$ ) і  $\lg \gamma_0 = \frac{\Delta \Sigma A_x}{2 \cdot 2,3RT}$  розраховували величини енергій пересольватації для всіх досліджуваних температур. Ці дані представлені в табл. 2.

Таблиця 2

$t^\circ$	$\Delta \Sigma A_x, \text{ ккал}$			$\lg \gamma_{0\pm}$		
	2 мол. % ацетону	3 мол. %	5 мол. %	2 мол. %	3 мол. %	5 мол. %
5	0,072	0,125	0,235	0,028	0,019	0,092
10	0,076	0,127	0,247	0,029	0,049	0,095
15	0,081	0,132	0,256	0,031	0,050	0,097
20	0,072	0,127	0,261	0,027	0,047	0,097
25	0,081	0,127	0,281	0,030	0,047	0,103
30	0,104	0,166	0,307	0,038	0,060	0,111
35	0,106	0,175	0,321	0,038	0,062	0,114
40	0,122	0,178	0,337	0,043	0,062	0,117
45	0,131	0,194	0,346	0,030	0,067	0,118

Дані про енергію гідратації іонів дали змогу обчислити енергії сольватації цих іонів у вказаних сумішах при різних температурах, а величини  $-\left(\frac{\partial \Delta G_c}{\partial T}\right) = \Delta S_c$  ентропії сольватації. Теплоти сольватації визначались за співвідношенням  $\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c$ . Ці значення відбиті у табл. 3.

Таблиця 3

$t^\circ$	$-\Delta G_c \frac{\text{ккал}}{2 \cdot \text{моль}}$	$-\Delta S_c^{e,0}$	$-\Delta H_c \frac{\text{ккал}}{2 \cdot \text{моль}}$	$-\Delta G_c$	$-\Delta S_c$	$-\Delta H_c$	$-\Delta G_c$	$-\Delta S_c$	$-\Delta H_c$
	2 мол. % ацетону			3 мол. %			5 мол. %		
5	338,83	35	348,56	338,78	35	348,51	338,66	36	348,67
10	338,65	35	348,55	338,60	35	348,50	338,48	36	348,67
15	338,48	35	348,48	338,43	35	348,51	338,30	36	348,67
20	338,31	36	348,86	338,25	36	348,80	338,12	37	348,96
25	338,12	37	349,14	338,07	37	349,10	337,92	38	349,25
30	337,92	38	349,43	337,86	38	349,36	337,71	39	349,53
35	337,72	39	349,73	337,66	39	349,67	337,51	40	349,83
40	337,52	39	349,73	337,46	39	349,67	337,30	40	349,82
45	337,33	39	349,73	337,27	39	349,67	337,11	40	349,83

Як свідчать дані, ентропія сольватації іонів HCl у всіх сумішах при досліджених температурах має негативне значення. З підвищенням температури ці значення стають більш негативними. На рис. 1 показана залежність  $\Delta S_c$  від складу змішаного розчинника. Суміші ацетону з водою відрізняються від

сумішей спиртів з водою, для яких на кривих  $\Delta S_c$  — склад розчинника в області малих вмістів неелектролітів спостерігається явно виражений максимум [1]. Через максимум в області невеликих добавок неелектролітів до води проходить ентропія і для NaJ в сумішах ацетону з водою [2]. Однак, за відомими даними, для HCl в сумішах ацетону з водою такого максимуму не спостерігається [3]. У зв'язку з цим ми і розпочали вивчен-

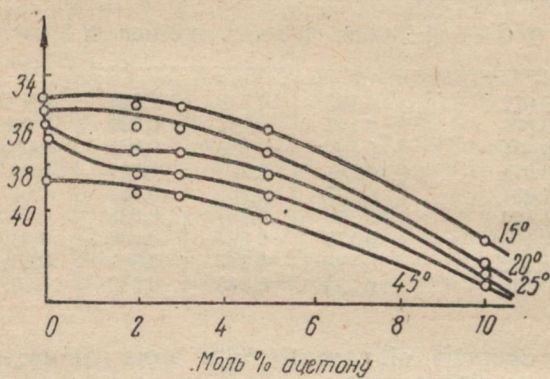


Рис. 1. Залежність ентропії сольватації HCl від складу сумішей при різних температурах.

ня впливу невеликих добавок ацетону на термодинамічні властивості розчинів ацетону в воді.

У літературі висловлюється передбачення, що наявність екстремумів на кривих  $\Delta S_c$  — склад розчинника, коли маємо суміші з гідроксилвмісними розчинниками, зумовлена зміцнюючою дією неелектролітів на структуру води у певному інтервалі концентрацій. Одержані нами дані доводять, що ацетон не проявляє такої дії. Невеликі добавки ацетону до води справляють стабілізуючий вплив на структуру води, а дальше збільшення вмісту ацетону руйнує її структуру.

Енергії сольватації зменшуються з підвищенням температури і збільшенням вмісту ацетону.

Якщо зростає температура і збільшується вміст неводного розчинника в суміші, за К. П. Міщенко [4], теплоти сольватації повинні ставати екзотермічнішими. Це підтверджують і наші дані.

Крім того, ми досліджували вплив малих добавок води на е. р. с. ланцюга (II) в ацетоні при температурі 25° С. У табл. 4 наводяться результати цих досліджень. Значення стандартних е. р. с. подано в перерахунку на стандартну е. р. с. ланцюга (I) за формулою  $E_{0I}^M = E_{0I}^{H_2O} - (E_{0II}^{H_2O} - E_{0II}^M)$ . Метод розрахунку стандартної е. р. с. розглянуто нами в [5].

Таблиця 4

	Аце- тон	0,35 М H <sub>2</sub> O	0,5 М	0,7 М	0,9 М	1,0 М	1,4 М
$-E_{O_2}$ , в	0,3031	0,3011	0,2971	0,2811	0,2211	0,2161	0,1891
pK <sub>a</sub>	4,47	4,47	4,44	4,37	3,83	3,71	3,44

На рис. 2 показано залежність  $E - \lg m_{HCl}$  для вивчених до-  
бавок води до ацетону. Як бачимо, перші добавки води мало

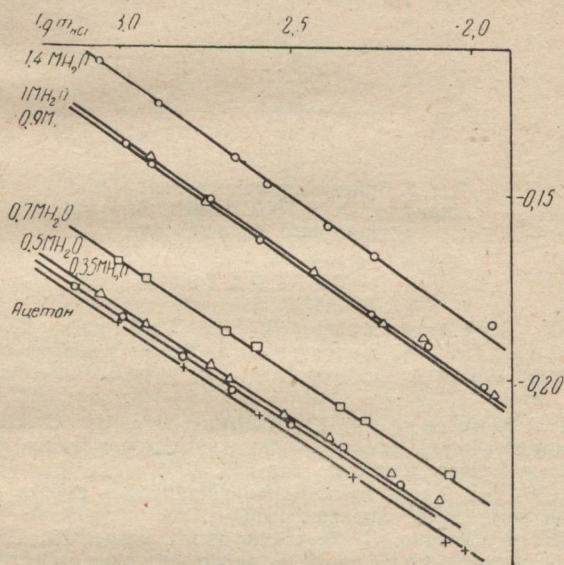


Рис. 2. Концентраційна залежність е.р.с. ланцюга скляний електрод |HCl|AgCl, Ag від  $\lg m_{HCl}$  у ацетоні та з добавками води до ацетону.

впливають на е.р.с. ланцюга (II). Найбільш різко змінюється е.р.с. ланцюга при добавках до 1,0 М води, коли ж кількість води в суміші збільшується й далі, е.р.с. змінюється менше. На рис. 3 відбита залежність величин стандартної е.р.с. ланцюга (I) від концентрації доданої води. Зміна стандартної е.р.с. аналогічна зміні е.р.с. ланцюга (II). Значний вплив малих добавок води на термодинамічні властивості HCl пояснюється специфічною взаємодією протону з водою — обмінною реакцією між іоном ліонію та водою з утворенням іону гідроксонію. На відміну від спиртів перші добавки води мало

впливають на стандартну е.р.с. Мабуть, це можна пояснити тим, що заміна молекул неводного розчинника на воду приводить, з одного боку, до зменшення активності іонів, з другого, збільшення дисоціації — до її підвищення.

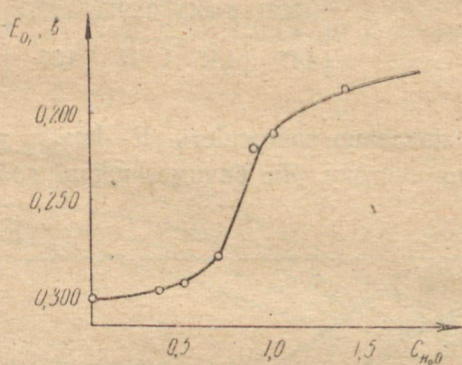


Рис. 3. Залежність стандартної е.р.с. ланцюга  $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$  від концентрації доданої води.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. В. В. Александров, В. И. Лебедь, Т. М. Шихова, С. А. Панькова, Л. А. Борисенко. Труды I конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам. М., 1968.
2. В. В. Александров, Т. М. Шихова. II Всесоюзная конференция по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам. Тезисы докладов. Харьков, 1968.
3. Нгуен Тхе Хыу. Кислотность растворов в смесях ацетона с водой. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1966.
4. К. П. Мищенко. В сб. «Водородная связь», М., 1964.
5. Л. С. Сухорукова, В. В. Александров. «Вестник Харьковск. ун-та», вып. 2, 1971.

## ВИЗНАЧЕННЯ ЧИСЕЛ СОЛЬВАТАЦІЇ АЦЕТАТУ НАТРІЮ В ОЦТОВОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ

К. Ф. Іванова, О. Т. Хименко

Визначено координаційне число іона натрію і сумарне число первинної та вторинної сольватації ацетату натрію в оцтовокислих розчинах. Для визначення координаційного числа катіона використано метод модельних сольватів Дракіна, Курмалієвої, Карапетьянца [1], що ґрунтується на припущеннях про відповідність складу твердих кристалосольватів і рідких сольватів іонів у розчині та про донорно-акцепторний меха-

нізм взаємодії між іонами і електродонорними атомами молекул розчинника у первинному сольваті [2, 3]. Звідси виходить, що взаємодія іонів металів з навколишніми молекулами розчинника, які містять у собі кисень, схожа з взаємодією цих іонів у гідратах. Ефективний радіус молекули нашого розчинника — оцтової кислоти — розрахований з густини ( $2,83 \text{ \AA}$ ), не так уже й відрізняється від ефективного радіуса молекули

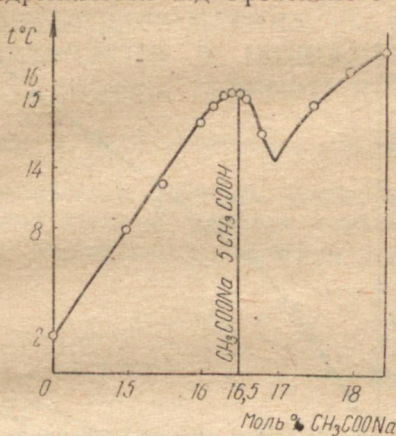


Рис. 1. Діаграма плавкості системи ацетат натрію — оцтова кислота.

води, одержаного з тих самих даних ( $1,98 \text{ \AA}$ ), щоб координаційне число змінилося через просторові утруднення.

Для встановлення складу сольватів ацетату натрію в оцтовій кислоті ми використали термічний аналіз. Методику роботи описано в [4] з застосуванням калориметричного термометра, шкала якого — від  $10$  до  $60^\circ \text{C}$ , а жовна поділка дорівнює  $0,2^\circ$ . Частина діаграми плавкості дослідженої системи від  $14$  до  $18,5$  мол. % солі показано на рис. 1. Максимум відповідає  $1,65$  мол. % ацетату натрію (топиться конгруентно при  $15,6^\circ \text{C}$ ), тобто склад найбагатшого на розчинник кристалосольвату  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 5\text{CH}_3\text{COOH}$ . Це дає змогу приписати іонові натрію у розчині координаційне число 6, припускаючи, що взаємодія молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та іона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  з іоном натрію майже однакова. Справді, в теорії кристалічного поля нейтральні ліганди взаємодіють з іонами металів майже так само, як негативні іони [5].

Ми виміряли також густину оцтовокислих розчинів ацетату натрію при  $25^\circ \text{C}$  в інтервалі моляльних концентрацій  $0,025$ — $2,7$  та розраховали уявні об'єми ацетату натрію, концентраційна залежність яких відбита на рис. 2. Вона виражена двома прямими з різними кутами нахилу, які перетинаються, коли

$c=0,5$ , що відповідає співвідношенню  $\text{CH}_3\text{COONa}:\text{CH}_3\text{COOH}=1:32$ . Васлов [6] вважає, що при концентрації, яка відповідає точці зламу на кривій залежності  $\Phi-V\sqrt{c}$ , закінчується формування вторинної гідратної сфери. Його висновки підтверджено вимірами спіну-луни [7]. Аналіз наших даних дає сумарне значення первинної й вторинної сольватації ацетату натрію, що дорівнює 32.

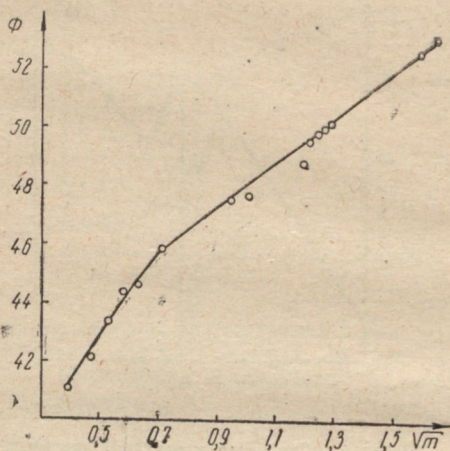


Рис. 2. Залежність уявних мольних об'ємів ацетату натрію в оцтовокислих розчинах від  $V\sqrt{c}$ .

При молярних концентраціях 0,1558—2,6890 уявні моляльні об'єми солі відповідають формулі Месона:

$$\Phi = 38,87 + 8,31\sqrt{c},$$

коефіцієнти якої визначено способом найменших квадратів (дисперсія першого — 0,27, другого — 0,17, їхні коваріації — 0,20, ступенів свободи — 10).

Із цих коефіцієнтів і густини розчину одержуємо коефіцієнти формули Рута для густини:

$$\rho = 1,04365 + 4,146 \cdot 10^{-2}c - 8,67 \cdot 10^{-3}c^{3/2}.$$

#### ЛІТЕРАТУРА

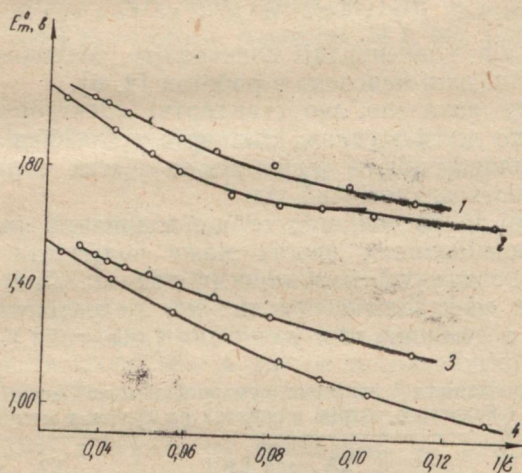
1. С. И. Дракин, Р. Х. Курмалиева, М. Х. Карапетьянц. «Теоретическая и экспериментальная химия», 2, № 1, 52. (1968).
2. В. А. Михайлов, С. И. Дракин. «Изв. Сиб. отд. АН СССР», № 6, 44 (1960).
3. Н. Е. Измайлов, Ю. А. Кругляк. ДАН СССР, 134, 1599, (1966).

4. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин. «Изв. сект. физ.-хим. анализа АН СССР», 19, 256, (1949).  
 5. Л. Орел. Введение в химию переходных металлов. «Мир», М., 1964.  
 6. F. Vaslow. J. Phys. Chem., 70, 2286, (1966).  
 7. П. А. Загорец. Исследование сольватации и структуры растворов электролитов. Автореф. докт. дисс. М., 1969.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ В ІЗОДИЕЛЕКТРИЧНИХ РОЗЧИННИКАХ ОДНІЄЇ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ

І. М. В'юнник, В. О. Подолянко, О. М. Шкодін

Дослідження властивостей розчинів електролітів у спиртах-розчинниках однієї хімічної природи становить науковий і практичний інтерес. Молекулярна взаємодія у спиртах визна-



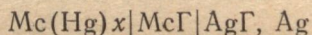
Залежність  $E_m^0$  від  $1/\epsilon$  для ланцюга  $\text{Li}(\text{Hg})_x|\text{LiCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$   
 1 — в сумішах метанол — деканол, 2 — в ряду аліфатичних спиртів;  
 для ланцюга  $\text{Na}(\text{Hg})_x|\text{NaJ}|\text{AgJ}, \text{Ag}$   
 3 — в сумішах метанол — деканол, 4 — в ряду аліфатичних спиртів.

чається водневим зв'язком і силами ван-дер-Ваальса [1, 2, 3].  
 Із збільшенням молекулярної ваги спирту інтенсивність водневого зв'язку зменшується, в той час коли загальна енергія міжмолекулярної взаємодії збільшується внаслідок зростання енергії дисперсійної взаємодії. Це визначає фізичні властивості спиртів і значно впливає на властивості розчинів електролітів

[4, 5]. Зміна властивостей розчинів залежно від величини, оберненої діелектричній проникності, в цих розчинниках відбувається нелінійно.

В електростатичних теоріях залежність властивостей розчинів електролітів від розчинника виражається через його діелектричну проникність, а в деяких випадках через в'язкість. Але, як показано в багаточисленних роботах, властивості розчинів електролітів залежать також і від хімічної природи розчинника, що показано дослідженням розчинів в іодіелектричних сумішах розчинників різної хімічної природи.

У своєму дослідженні ми хотіли порівняти термодинамічні властивості розчинів хлористого літію і йодистого натрію в іодіелектричних розчинниках однієї хімічної природи: в спиртах аліфатичного ряду і в сумішах, що їх утворюють крайні члени цього ряду. Розчини вказаних солей досліджувались методом електрорушійних сил ланцюгів без перенесення типу:



в залежності від концентрації електроліту. Методика експерименту і первинні дані наведено в роботах [4, 6].

На рисунку показано, що стандартні електрорушійні сили одних і тих же досліджуваних ланцюгів у сумішах метилового спирту з дециловим діють вище, ніж в чистих спиртах, проте залежності мають аналогічний хід.

У літературі [7] є дані про те, що додавання нижчих спиртів до малоасоційованих вищих може полегшити асоціацію останніх, що погоджується з нашими даними. Енергії сольватації указаних електролітів при тих же діелектричних проникностях більші в сумішах, ніж у спиртах (див. табл.).

**Діелектрична проникність і значення сумарної хімічної енергії сольватації хлористого літію і йодистого натрію в спиртах і в сумішах метанол — деканол**

$\epsilon$		$\Sigma A_x$ для LiCl		$\Sigma A_x$ для NaI	
спирту	суміші спиртів	спирт	суміш спиртів	спирт	суміш спиртів
32,65	30,0	187,4	187,8	152,5	150,9
24,3	27,0	184,4	187,2	148,9	150,5
20,1	25,1	183,1	186,9	—	149,9
17,7	22,9	181,7	186,2	146,2	149,7
14,7	19,9	180,2	185,7	144,8	148,9
12,5	17,7	179,4	184,5	142,6	148,4
11,1	15,3	179,1	183,8	141,6	147,4
9,85	12,7	178,7	182,5	140,0	146,1
7,7	10,4	177,9	181,0	137,0	144,7
—	9,6	—	179,6	—	143,5

З наведених даних видно, що властивості розчинів електролітів визначаються не лише діелектричною проникністю розчинника і його хімічною природою, але і асоціативними властивостями розчинника.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. З. Голик, А. Ф. Скрышевский, И. И. Адаменко. Ж. структ. хим., 8, № 6, 1015, (1967).
2. В. И. Малышев, М. В. Шишкина. ДАН СССР, 66, 833 (1949); Ж. exper. и теор. физики, 20, 533, (1950).
3. И. И. Адаменко, И. О. Чернявская. Укр. физ. ж., 11, 336, (1966).
4. А. М. Шкодин, В. А. Подолянко. Известия вузов СССР. Химия и химическая технология, 12, вып. 3, 245 (1969); Укр. хим. ж., 36, 449, (1970).
5. А. М. Шкодин, В. А. Подолянко. Вестник ХГУ, серия химическая, вып. 1, 22, (1970).
6. А. М. Шкодин, И. Н. Вьюнник, Н. О. Бутенко. Укр. хим. ж., 36, 570, (1970).
7. И. В. Персианова, В. В. Тарасов. Научные доклады высшей школы. Химия и химическая технология, № 2, 240, (1959).

### ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ЛІТІЄВИХ СОЛЕЙ В АЛІФАТИЧНИХ СПИРТАХ

*Н. Д. Волкова, Л. П. Садівнича, О. М. Шкодин*

Явище обернення ряду електропровідності лужногалогідних солей, встановлене в нашій лабораторії [1], показало, що у спиртах з більшим вмістом вуглецевих атомів катіони лужних металів частково або повністю десольватуються. Залежно від їх рухливості у цих розчинниках створюється такий ряд:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ . Тому цікаво в'яснити на прикладі інших солей, а саме літєвих, як впливають на електропровідність природа і розміри аніонів, а також одержати деякі відомості відносно їх сольватації.

У неводних розчинниках вивчені в основному властивості галогідних солей літію [2]. Ці дослідження проведені у вузькому інтервалі діелектричних проникностей. Значна розчинність літєвих солей в аліфатичних спиртах дає можливість дослідити властивості цих електролітів у широкому діапазоні діелектричних проникностей і концентрацій.

Метод електропровідності вимагає старанного приготування солей і розчинників. Перхлорат літію, кваліфікації х. ч., перекристалізували за методикою [3] і сушили при  $190^\circ\text{C}$  при зниженому тиску. Саліцилат літію, двічі перекристалізований із абсолютного діоксану, сушили при  $140^\circ\text{C}$ . Спирти готувались за методиками, описаними в [4]. Для остаточного обезвожу-

вання нижчих спиртів використовували молекулярні сита-цеоліти NaA і KA [5].

Електропровідність розчинів перхлорату літію виміряна в пропіловому, бутиловому, аміловому, гексиловому, гептиловому, октиловому, ноніловому, дециловому спиртах в інтервалі концентрацій  $10^{-5}$ — $10^{-1}$  моль/л. Величини електропровідності  $\text{LiClO}_4$  у метанолі і етанолі запозичені з літератури [2]. Електропровідність розчинів саліцилату літію вивчена від метилового до октилового спиртів у тому ж інтервалі концентрацій.

У зв'язку з високою гігроскопічністю солей літію вихідні розчини готували ваговим методом у спеціально оснащених камері, наступні розбавлення проводили в ячійці для електропровідності.

Одержані значення електропровідності використали для розрахунку граничних еквівалентних електропровідностей і констант дисоціації солей. У метиловому, етиловому, пропіловому, бутиловому спиртах  $\lambda_0$  і  $\rho K$  знаходили за методами Шедловського [6] і Фуосса-Онзагера [7], в аміловому, гексиловому, гептиловому, октиловому, ноніловому, дециловому — за рівняннями Шедловського і Фуосса-Крауса [8].

**Значення граничних еквівалентних електропровідностей і констант дисоціації перхлорату і саліцилату літію в аліфатичних спиртах**

Спирти	Саліцилат літію			Перхлорат літію		
	$\lambda_0$	$\rho K$	$\lambda_0 \eta_0$	$\lambda_0$	$\rho K$	$\lambda_0 \eta_0$
Метильовий . . . . .	75,4	1,83	0,411	105,3	1,12	0,574
Етиловий . . . . .	36,0	2,39	0,394	48,6	1,71	0,531
Пропіловий . . . . .	20,3	3,25	0,397	25,8	2,38	0,504
Бутиловий . . . . .	14,7	3,84	0,380	17,9	2,74	0,462
Аміловий . . . . .	10,4	4,45	0,370	15,1	3,36	0,537
Гексиловий . . . . .	7,2	4,87	0,332	11,3	3,87	0,521
Гептиловий . . . . .	5,1	5,24	0,283	9,1	4,31	0,505
Октиловий . . . . .	3,0	5,55	0,219	6,6	4,62	0,482
Ноніловий . . . . .				5,0	5,16	0,415
Дециловий . . . . .				3,6	5,33	0,365

Як видно з таблиці, значення граничних електропровідностей падає з підвищенням в'язкості і зниженням діелектричної проникності розчинника більше у випадку саліцилату літію, ніж перхлорату. Добуток граничної електропровідності на в'язкість розчинника для обох солей в ряду спиртів не залишається постійним (рис. 1). Для солей літію залежність  $\lg \lambda_0 \eta_0 - 1/\epsilon$  має нелінійний характер. Одержаний хід залежності можна пояснити впливом структури спиртів на рухливість іонів. Літератур-

ні дані про будову нижчих і вищих спиртів хоча і суперечливі, але вони вказують на зміну структури асоціатів спиртів з різним числом вуглецевих атомів. Структурні зміни спиртів впливають на властивості розчинників: здатність до поляризації [10], постійну Керра [11]. Різниця в характері міжмолекулярної взаємодії нижчих і вищих спиртів впливає і на властивості розчинів електролітів.

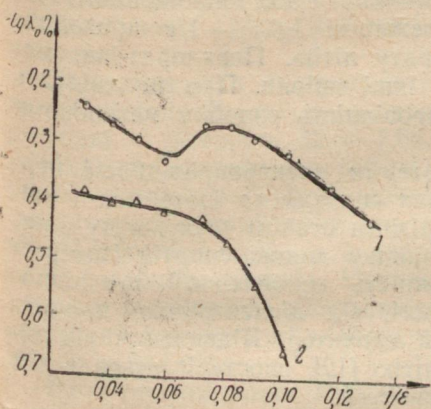


Рис. 1. Залежність  $\lg \lambda_0 \eta_0$  від  $1/\epsilon$ .  
1 —  $\text{LiClO}_4$ .  
2 —  $\text{LiSal}$ .

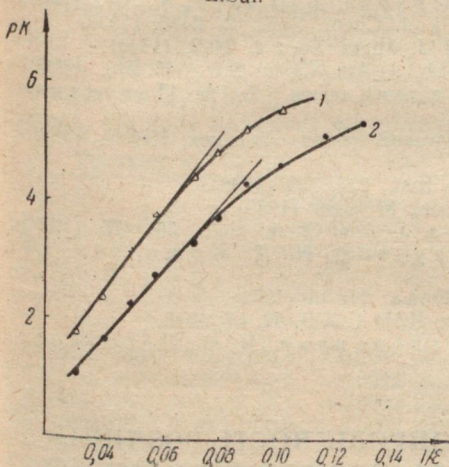


Рис. 2. Залежність  $\rho_K$  від  $1/\epsilon$ .  
1 —  $\text{LiClO}_4$ .  
2 —  $\text{LiSal}$ .

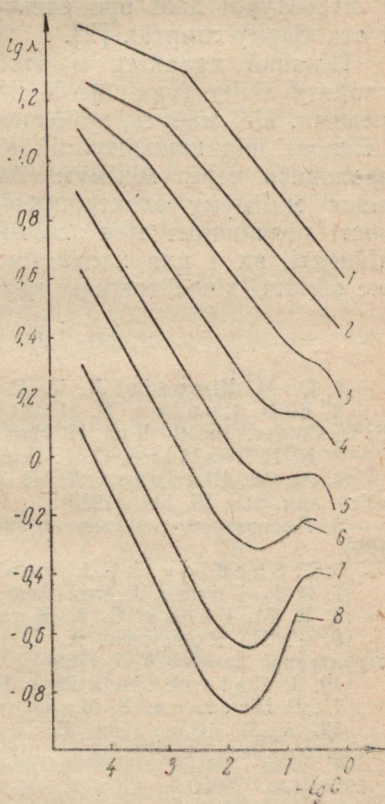


Рис. 3. Ізотерми електропровідності перхлорату літію в аліфатичних спиртах при  $25^\circ \text{C}$ .

Зменшення сили електроліту, як і зміна добутку  $\lambda_0 \eta_0$  в залежності від оберненої величини діелектричної проникності, має нелінійний характер (рис. 2). Відхилення від лінійності проходить у тій же області ( $\epsilon = 12-14$ ).

Саліцилат літію у вищих спиртах, починаючи з амілового, веде себе як слабкий електроліт, для нього дійсний закон розведення Оствальда. У вивчених спиртах перхлорат літію сильніший електроліт, ніж саліцилат літію.

Результати даної роботи дозволяють судити про вплив природи і розмірів аніонів на величину електропровідності. Як і слід було чекати, крива залежності  $\lg \lambda_{\text{л}} \sim 1/c$  проходить значно вище у випадку перхлорату літію. Перхлорат-іон, мабуть, менш сольватований, ніж інші аніони. Про це свідчать і літературні дані про електропровідність солей у метиловому і етиловому спиртах [2].

Цікавий характер мають ізотерми електропровідності перхлорату літію (рис. 3). У нижчих спиртах на ізотермах є переломи. Це, мабуть, зумовлено різним станом електроліту в залежності від концентрації. У випадку вищих спиртів ізотерми проходять через мінімум. Залежність концентрації, що відповідає мінімуму електропровідності, від діелектричної проникності розчинника має нелінійний характер. Відхилення від лінійності, як і для хлористого літію [12], спостерігається в тій же області діелектричних проникностей.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. О. М. Шкодин, Л. П. Садовнича. ДАН УРСР, 4, 357, (1968).
2. E. D. Copley, H. Hartlej. J. Chem. Soc., 2, 2488, (1930); E. D. Copley, Mural—Rust, H. Hartlej. J. Chem. Soc., 2, 2492, (1930).
3. H. H. Wallard, G. F. Smith. J. Am. Chem. Soc., 45, 286, (1923).
4. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича, В. А. Подолянко. «Укр. хім. ж.», 35, 144, (1969).
5. Лабораторная техника органической химии. Под ред. Кейла, «Мир», 1966.
6. T. Shedlovskj. J. Franklin Inst., 225, 739 (1938).
7. R. M. Fuoss. J. Am. Chem. Soc., 81, 2659 (1959).
8. R. M. Fuoss, C. A. Kraus. J. Am. Chem. Soc., 55, 476 (1933).
9. Г. П. Рощина, А. С. Каурова, И. Д. Кошелева. «Ж. структурной химии», 9, 3, 1968.
10. J. Malecki. Acta Phys. Polonica. 21, 13 (1962).
11. В. Цветков, В. Маринин. ДАН СССР, 62, 67, 1948.
12. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича, В. А. Подолянко. «Электрохимия», 4, 718, 1968.

### ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ РОЗЧИНІВ ЙОДИСТОГО НАТРІЮ ТА ЙОДИСТОГО ЦЕЗІЮ В СУМІШАХ МЕТАНОЛУ ТА ДЕКАНОЛУ

*І. О. Сергєєва, Т. Ф. Лисаченко, Г. П. Замазій*

Дослідженням властивостей розчинів електролітів у сумішах спиртів з неполярними розчинниками було виявлено цілий ряд цікавих явищ — обернення ряду рухливості іонів, переломи на

кривих залежності властивостей електrolітів від оберненої величини діелектричної проникності розчинника, які спостерігаються при певних відношеннях полярного і неполярного компонентів змішаного розчинника [1—5]. Ці ефекти ми пояснюємо зміною структури розчинника або зміною асоціації молекул полярного розчинника під впливом неполярного. Цікаво вивчити властивості розчинів у сумішах компонентів однієї хімічної природи.

Як розчинники використовувались суміші метилового і децилового спиртів, що дають змогу варіювати діелектричну проникність в інтервалі 32,5—7,66. Метиловий спирт очищали за методикою, описаною в роботі [5], а дециловий — [6]. Константи очищених спиртів (електропровідність, густина, діелектрична проникність) збігались з кращими літературними даними. Йодистий натрій та йодистий цезій застосовували кваліфікації «особливо чистий». Наважку електrolіту розчиняли у змішаному розчиннику відповідного складу, а потім розводили до потрібної концентрації. Область досліджених концентрацій наведена в таблиці.

Електропровідність визначали при температурі  $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$  з допомогою схеми [7], яка забезпечує точність виміру — 0,3%. Густина встановлювали у віскозиметрі Геплера при тій же температурі.

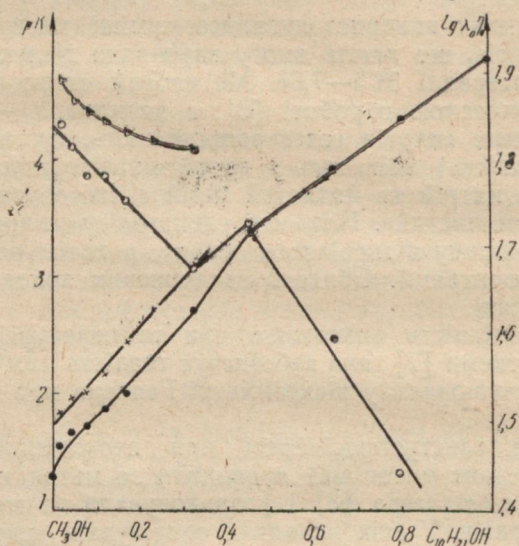
Визначення електропровідності при нескінченному розведенні  $\lambda_0$  і констант дисоціації проводили за методами Шедловського, Фуосса-Онзагера [8] і розраховували за методом найменших квадратів. У всіх випадках одержувані результати збігались. Ці дані наведені в таблиці.

Розчинник		NaI			CsI								
СН <sub>3</sub> ОН, %	С <sub>10</sub> Н <sub>21</sub> ОН, %	Густина	В'язкість спз	ε	Інтервали досліджених концентрацій моль/л	λ <sub>0</sub>	pK	a °A	Інтервали досліджених концентрацій моль/л	λ <sub>0</sub>	pK	a °A	
900	100	0,7900	0,7362	30,0	0,1 — 0,0002	94,1	1,55	3,89	0,05	-0,0001	106,7	1,82	2,73
800	200	0,7930	0,8066	27,4	0,1 — 0,0002	81,7	1,64	4,40	0,05	-0,0001	90,9	1,96	2,93
700	300	0,7963	0,9109	25,1	0,1 — 0,0002	68,1	1,71	5,23	0,029	-0,00007	78,1	1,99	3,56
600	400	0,8002	1,0549	22,5	0,1 — 0,0002	56,0	1,86	5,79	0,016	-0,00006	66,0	2,14	3,64
500	500	0,8053	1,2743	19,9	0,1 — 0,0001	44,5	2,00	6,71	0,012	-0,00005	52,9	2,42	3,88
400	600	0,8085	1,6500	17,7					0,0046	-0,00005	40,0	2,71	3,86
300	700	0,8130	2,2264	15,3	0,1 — 0,0001	22,5	2,70	5,23	0,0015	-0,00005	29,2	3,11	3,87
200	800	0,8178	3,2197	12,7	0,09 — 0,0001	17,1	3,39	4,63					
100	900	0,8220	5,1364	10,4	0,09 — 0,00009	7,46	3,94	4,95					
050	950	0,8245	6,7721	9,0	0,027 — 0,00005	3,92	4,35	5,28					

Параметр  $a$  — відстань найбільшого зближення іонів — розраховували по Б'єрруму (див. табл.).

Розчини йодистого натрію в сумішах з діелектричною проникністю, нижчою 15,3, не досліджувались через погану розчинність.

Розрахунки на основі одержаних даних показують, що залежність добутку Писаржевського — Вальдена від складу суміші має нелінійний характер. Як і у випадку чистих спиртів [9], для йодистого натрію в області діелектричних проникно-



Залежність  $pK$  і  $\lg \lambda_0 \eta_0$  від складу розчинника для розчинів йодистого натрію і йодистого цезію в сумішах метанолу та деканолу.  $pK$  від складу розчинника:  $\circ$  — для  $\text{NaJ}$ ,  $\triangle$  — для  $\text{CsJ}$ ;  $\lg \lambda_0 \eta_0$  від складу розчинника:  $\bullet$  — для  $\text{NaJ}$ ,  $\times$  — для  $\text{CsJ}$ .

стей 14—12 мають місце екстремуми; аналогічна картина для цієї солі спостерігається із зміною енергетичних характеристик сольватації в сумішах етанол — гексан [10]. Залежність  $pK$  йодистого натрію від складу розчинника має перелом в тому ж інтервалі діелектричних проникностей [див. рисунок]. Таким чином, незалежно від природи добавки до спирту (гексан, деканол) цікаві ефекти спостерігаються у тому ж інтервалі діелектричних проникностей, що і в аліфатичних спиртах. Ми пояснюємо цей ефект зміною поляризованості в електричному полі іонів, що впливає також із робіт Цветкова і Мариніна [11] та Малецького [12, 13].

Для  $\text{NaJ}$  у всьому дослідженому інтервалі діелектричних проникностей  $pK = f(1/\epsilon)$  має лінійний характер. Це ще один

приклад того, що діелектрична проникність не завжди характеризує процеси, які відбуваються у розчинах.

Як свідчать дані таблиці, міжіонні відстані у розчинах досліджених електролітів відрізняються і показують більшу сольватацію іонів натрію, ніж іонів цезію. Однак при діелектричних проникностях 30,0—25,0 для йодистого цезію параметр  $a$  набагато менший від суми кристалографічних радіусів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая. «Электрохимия», 4, 605, (1968).
2. О. М. Шкодин, Л. П. Садівнича. ДАН УРСР, 4, 357, (1968).
3. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая, В. А. Ложник. «Электрохимия», 3, 1474, (1967).
4. А. М. Шкодин, Л. Я. Шаповалова. «Электрохимия», 4, 133, (1968).
5. А. М. Шкодин, Т. П. Сокоян, Л. И. Каркузаки, Л. И. Козынюк. «Укр. хим. ж.», 237, (1964).
6. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича, В. А. Подоляк. «Электрохимия», 6, 718, (1968).
7. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича. «Ж. физ. химия», 36, 1826, (1962).
8. R. M. Fuoss. J. Amer. Chem. Soc., 81, 2659, (1959).
9. А. М. Шкодин, Л. П. Садовнича, В. А. Подоляк. «Укр. хим. ж.», 35, 144, (1969).
10. А. М. Шкодин, И. Н. Вьюнник. Вестник Харьковского университета, 39, серия химическая, вып. 1, 35, (1970).
11. В. Цветков, В. Маринин. ДАН СССР, 62, 67, (1948).
12. J. Malecki. J. Chem. Phys., 36, № 8, 2144, (1962).
13. J. Malecki. Acta phys. polon, 21, 13, (1962).

### ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ РОЗЧИНІВ $Bu_4NJ$ В ІЗОДІЕЛЕКТРИЧНИХ СУМІШАХ ЕТАНОЛУ З ДІОКСАНОМ ТА ЕТАНОЛУ З ЧОТИРИХЛОРИСТИМ ВУГЛЕЦЕМ

Н. К. Левицька, Л. І. Ткаченко, О. М. Шкодин

У роботі проведено дослідження електропровідності розчинів  $Bu_4NJ$  в ізодіелектричних сумішах етанолу з неполярними розчинниками — діоксаном та чотирихлористим вуглецем. Обидва неполярні компоненти мають однакові значення діелектричної проникності ( $\epsilon=2,21$ ), але різну хімічну природу.

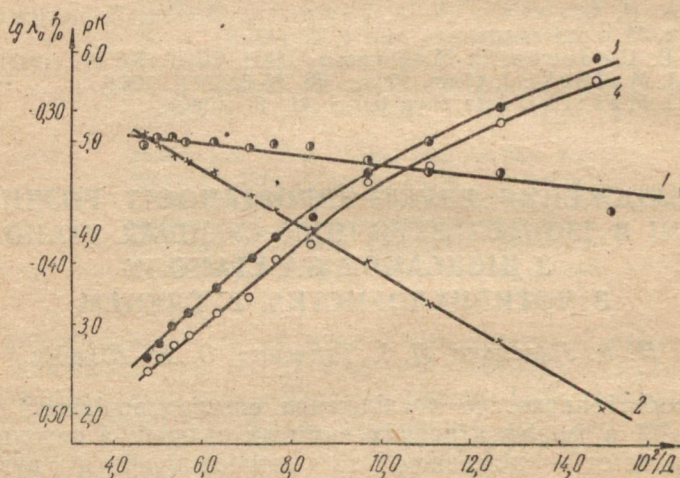
Ми приготували по 12 ізодіелектричних сумішей етанолу з діоксаном та етанолу з чотирихлористим вуглецем у межах діелектричних проникностей від 21,2 до 6,6. Склад і властивості сумішей наведено в таблиці.

Електропровідність розчинів  $Bu_4NJ$  вимірювали при концентраціях електроліту  $3 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Розрахунок гра-

Склад і властивості сумішей етанол — діоксан та етанол — чотирихлористий вуглець і властивості розчинів  $Vu_4NJ$  в цих сумішах

Д	$C_2H_5OH + C_4H_8O_2$				$C_2H_5OH + CCl_4$			
	$C_4H_8O_2$ , % ваговий	$\eta$ СПЗ	$\lambda_0$	pK	$CCl_4$ , % ваговий	$\eta$ СПЗ	$\lambda_0$	pK
21,2	12,3	0,976	48,8	2,50	27,5	1,103	44,0	2,65
20,0	17,2	0,942	51,1	2,62	34,3	1,098	43,5	2,81
18,7	22,2	0,912	53,0	2,77	41,5	1,091	43,0	2,99
17,7	25,8	0,894	53,6	2,88	46,7	1,083	42,9	3,13
15,9	32,9	0,869	55,1	3,14	54,3	1,078	42,5	3,42
14,1	40,0	0,851	55,9	3,38	61,1	1,050	42,0	3,73
13,1	43,1	0,844	56,5	3,72	64,8	1,037	41,7	3,95
11,8	48,1	0,838	56,8	3,88	69,0	1,021	40,8	4,21
10,3	55,0	0,838	55,6	4,46	73,2	1,000	40,0	4,70
9,0	59,1	0,842	54,9	4,74	77,0	0,978	38,5	5,02
7,9	63,6	0,850	54,0	5,21	79,8	0,960	37,0	5,39
6,6	69,5	0,865	50,0	5,69	92,3	0,937	34,2	6,10

ничних еквівалентних електропровідностей та констант дисоціації проводили за методом Шедловського.



Залежність  $\lambda_0\eta_0$  (1, 2) та pK (3, 4) для  $Vu_4NJ$  в сумішах: 1,4 — етанолу з діоксаном; 2,3 — етанолу з чотирихлористим вуглецем.

На рисунку показана залежність добутку Писаржевського — Вальдена  $\lambda_0\eta_0$  і pK від оберненої величини діелектричної проникності. Для обох систем у дослідженому інтервалі є експо-

енціальна залежність  $\lambda_0\eta_0$  від  $\frac{1}{\epsilon}$  [1] не спостерігається. Для сумішей етанол — чотирихлористий вуглець помічено значне зменшення значень  $\lambda_0\eta_0$  з падінням діелектричної проникності, а для сумішей етанол — діоксан невелике зниження  $\lambda_0\eta_0$  із зменшенням  $\epsilon$ .

Залежність  $\rho_K$  від  $\frac{1}{\epsilon}$  для  $Vu_4NJ$  в обох системах лінійна до  $\epsilon \sim 12$ , після чого спостерігається відхилення від лінійності. Перелом кривих залежності  $\rho_K - \frac{1}{\epsilon}$  можна пояснити зміною структури спирту під впливом неполярного компоненту [2, 3].

Значення  $\rho_K$  для  $Vu_4NJ$  у сумішах етанолу з чотирихлористим вуглецем вище, ніж у сумішах етанолу з діоксаном, тобто ізодіелектричні суміші етанолу з діоксаном мають більшу дисоціюючу здатність.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. М. Шкодин. ЖФХ, 34, 1625, (1960).
2. В. И. Малышев. Усп. физич. наук. 63, 323, (1957).
3. Н. К. Левицька, Л. І. Ткаченко, О. М. Шкодин. Вісник Харківськ. ун-ту, вип. 2, серія хімічна, (1971).

### ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ В'ЯЗКОСТІ БІНАРНИХ СИСТЕМ ЕТАНОЛ — ДІОКСАН ТА АЦЕТОНІТРИЛ — ДІОКСАН

*Н. К. Левицька, Л. І. Ткаченко, О. М. Шкодин*

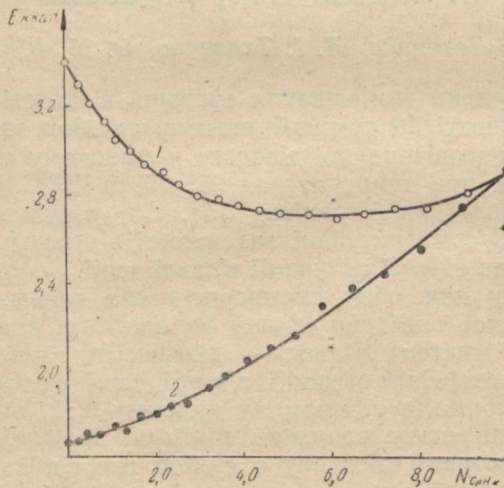
Нами проведено вимірювання густини, в'язкості та діелектричної проникності 19 сумішей етанолу та діоксану і стількох же сумішей ацетонітрилу та діоксану в широкому співвідношенні компонентів при температурах 25, 35 та 45°С. Всі вимірювання проводили, як і раніше [1]. Їх результати відбиті в табл. 1, 2. З температурної залежності в'язкості були розраховані значення енергії активації в'язкої течії.

На рисунку для обох систем наведена залежність енергії активації в'язкої течії від складу вираженого в мольній долі діоксану. Для системи етанол — діоксан із збільшенням вмісту діоксану енергія активації в'язкої течії різко зменшується до співвідношення етанолу та діоксану 3:2, після чого на кривій спостерігається розмитий мінімум. Із дальшим підвищенням концентрації діоксану в суміші енергія активації трохи підвищується. Для системи ацетонітрил — діоксан по мірі збільшення вмісту діоксану відбувається монотонна зміна енергії активації.

Таблиця 1

Склад, густина  $d$ , в'язкість  $\eta$ , діелектрична проникність  $\epsilon$  та енергія активації в'язкої течії  $E$  сумішей етанолу та діоксану

C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , % ваговий	25°			35°			45°			E кал
	$d$ г/см <sup>3</sup>	$\eta$ СПЗ	$\epsilon$	$d$ г/см <sup>3</sup>	$\eta$ СПЗ	$\epsilon$	$d$ г/см <sup>3</sup>	$\eta$ СПЗ	$\epsilon$	
0	0,7851	1,084	24,7	0,7766	0,901	23,0	0,7680	0,756	21,6	3400
5,0	0,7944	1,038	23,2	0,7855	0,863	21,5	0,7766	0,731	20,4	3300
10,0	0,8042	0,996	21,9	0,7942	0,834	20,8	0,7852	0,707	19,6	3220
15,0	0,8142	0,957	20,8	0,8040	0,807	19,8	0,7950	0,686	18,5	3140
20,0	0,8243	0,926	19,3	0,8142	0,782	18,2	0,8049	0,668	17,4	3060
25,0	0,8347	0,895	17,9	0,8272	0,758	16,7	0,8173	0,650	15,9	2990
30,0	0,8454	0,878	17,0	0,8356	0,747	15,1	0,8261	0,642	14,6	2950
35,0	0,8560	0,862	15,3	0,8458	0,735	14,6	0,8362	0,633	13,8	2910
40,0	0,8672	0,850	14,1	0,8570	0,726	12,7	0,8471	0,627	12,1	2850
45,0	0,8787	0,841	12,8	0,8688	0,720	12,0	0,8588	0,624	11,4	2800
50,0	0,8905	0,838	11,5	0,8805	0,717	10,1	0,8704	0,622	9,8	2790
55,0	0,9026	0,837	10,2	0,8926	0,718	9,3	0,8825	0,624	8,8	2750
60,0	0,9152	0,842	8,8	0,9047	0,724	7,9	0,8944	0,629	7,5	2730
65,0	0,9279	0,852	7,3	0,9178	0,732	6,8	0,9071	0,638	6,6	2720
70,0	0,9411	0,867	6,6	0,9302	0,745	6,2	0,9196	0,650	5,7	2710
75,0	0,9548	0,888	5,4	0,9436	0,764	5,2	0,9330	0,666	5,0	2680
80,0	0,9685	0,920	4,7	0,9580	0,791	4,2	0,9472	0,689	4,1	2720
85,0	0,9828	0,962	3,9	0,9718	0,825	3,6	0,9608	0,718	3,4	2740
90,0	0,9974	1,016	3,1	0,9866	0,870	3,0	0,9756	0,758	2,9	2750
95,0	1,0124	1,094	2,7	1,0018	0,933	2,4	0,9906	0,810	2,4	2820
100,0	1,0278	1,194	2,2	1,0166	1,014	2,0	1,0054	0,874	1,9	2930



Залежність енергії активації в'язкової течії  $E$  від складу для систем етанол — діоксан (1) та ацетонітрил — діоксан (2).

Таблиця 2

Склад, густина  $d$ , в'язкість  $\eta$ , діелектрична проникність  $\epsilon$  та енергія активації в'язкості течії  $E$  сумішей ацетонітрилу та діоксану

C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> , % ваговий	25°			35°			45°			E, кал
	$d$ г/см <sup>3</sup>	$\eta$ СПЗ	$\epsilon$	$d$ г/см <sup>3</sup>	$\eta$ СПЗ	$\epsilon$	$d$ г/см <sup>3</sup>	$\eta$ СПЗ	$\epsilon$	
0	0,7762	0,346	37,0	0,7656	0,316	36,1	0,7546	0,290	34,2	1670
5,0	0,7865	0,353	35,4	0,7746	0,322	33,5	0,7637	0,296	32,7	1670
10,0	0,7963	0,363	33,9	0,7850	0,331	32,7	0,7741	0,303	31,5	1710
15,0	0,8064	0,373	33,1	0,7956	0,340	31,7	0,7846	0,312	30,2	1710
20,0	0,8168	0,385	30,9	0,8060	0,350	30,2	0,7950	0,320	28,8	1750
25,0	0,8280	0,398	29,7	0,8172	0,362	28,9	0,8069	0,332	27,4	1730
30,0	0,8392	0,414	27,9	0,8288	0,376	26,6	0,8178	0,342	25,8	1790
35,0	0,8476	0,429	26,1	0,8402	0,390	25,6	0,8290	0,355	24,1	1790
40,0	0,8582	0,448	24,1	0,8518	0,406	23,5	0,8408	0,369	22,8	1830
45,0	0,8753	0,469	22,5	0,8665	0,423	21,8	0,8558	0,386	21,0	1850
50,0	0,8872	0,492	21,0	0,8744	0,442	19,9	0,8636	0,401	19,1	1930
55,0	0,9006	0,524	18,6	0,8899	0,475	18,0	0,8788	0,424	17,6	1970
60,0	0,9137	0,557	17,0	0,9028	0,498	16,4	0,8918	0,448	15,9	2050
65,0	0,9268	0,595	15,2	0,9161	0,530	14,6	0,9050	0,476	15,0	2100
70,0	0,9389	0,642	13,7	0,9270	0,570	13,1	0,9161	0,510	12,5	2160
75,0	0,9528	0,699	11,6	0,9380	0,612	11,2	0,9279	0,548	10,8	2300
80,0	0,9669	0,770	9,1	0,9551	0,666	9,4	0,9438	0,590	8,7	2380
85,0	0,9825	0,830	7,9	0,9726	0,725	7,8	0,9615	0,639	7,4	2460
90,0	0,9965	0,927	5,8	0,9868	0,804	6,0	0,9756	0,706	5,8	2580
95,0	1,0122	1,050	4,2	1,0026	0,900	4,1	0,9915	0,784	3,9	2780
100,0	1,0278	1,194	2,2	1,0166	1,014	2,0	1,0054	0,874	1,9	2930

Порівняння даних для системи етанол — діоксан з даними для системи метанол — діоксан [1] показало, що зміна властивостей у цих системах має аналогічний характер. Таку зміну властивостей сумішей ми пояснюємо тим, що при додаванні діоксану до спирту відбувається розупорядкування структури спирту, котра обумовлена водневими зв'язками, енергія активації в'язкої течії при цьому падає. З дальшим збільшенням концентрації діоксану в суміші енергія активації зростає. Це, очевидно, зв'язано з утворенням водневих зв'язків.

Що стосується системи ацетонітрил — діоксан, то одержані дані по в'язкості не вказують на будь-які істотні зміни із зміною складу, як і у випадку системи діметилформамід — діоксан [2].

## ЛІТЕРАТУРА

1. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая. Ж. структурн. хим., 8, 424, (1967).
2. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая, В. А. Ложников. ЖФХ, 12, 1380, (1969).

# ОКИСНЮВАНІСТЬ Fe—Ni ПОРОШКОПОДІБНИХ СПЛАВІВ

Г. М. Шаповалова, М. Д. Горбань, В. П. Корнієнко

У літературі є відомості про корозійну поведінку сплавів заліза та нікелю [1—4], проте ми не зустріли там результатів систематичного вивчення залежності реакційної здатності Fe—

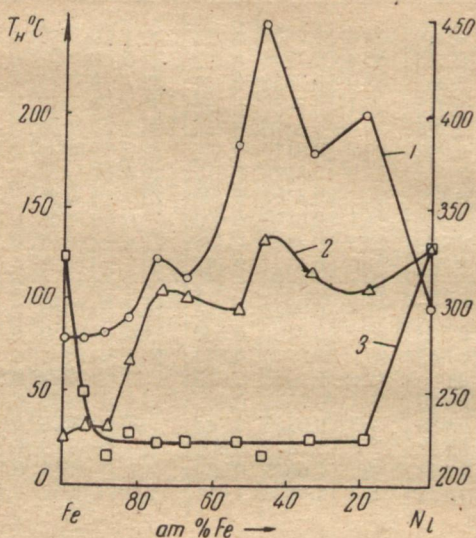


Рис. 1. Залежність температури початку окиснення  $T_n$  від складу порошкоподібних сплавів системи Fe—Ni:

1 — крива окислення порошоків, відновлених при 450° С (шкала праворуч); 2 — крива окислення порошоків, відновлених при 400° С (шкала ліворуч); 3 — крива окислення порошоків, відновлених при 400° С без заміни водню азотом (шкала ліворуч).

—Ni сплавів від їх складу. Наше завдання полягало у виявленні характеру зв'язку між складом порошкоподібних сплавів, одержаних одноступінним відновленням, та окиснюваністю у газовому та кислотному середовищі.

Порошки сплавів системи Fe—Ni різного складу готувались за методикою Хунда [5]. Спільним осадженням з сульфатного розчину катіонів оксалатною кислотою одержувались осадки, що являють собою оксалатні тверді розчини, склад яких відповідав катіонному складові вихідних сульфатних розчинів. Висушені осадки розкладались у струмені азоту при 500° С, а потім відновлювались у струмені водню при тій же температурі.

Згідно з [5] стан сплавів, одержаних таким шляхом, близький до рівноважного.

Наші дані, одержані рентгенографічним дослідженням продуктів відновлення за методом Закса [6], вказують на наявність у системі двох однофазних областей:  $\alpha$ -твердих розчинів на основі Fe та  $\gamma$ -твердих розчинів на основі Ni; а також двофазної області існування  $\alpha$ - та  $\gamma$ -твердих розчинів. Це повністю погоджується з даними роботи Хунда [5].

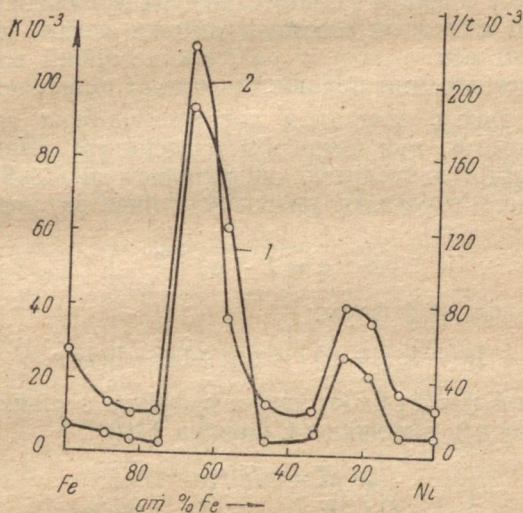


Рис. 2. Залежність константи швидкості розчинення  $K$  (1), зворотного часу повного розчинення  $1/t$  (2) від складу порошкоподібних бінарних сплавів системи Fe—Ni.

Дослідження окиснюваності порошків бінарних сплавів системи Fe—Ni проводилось термографічним методом. У тій же реакційній посудині щойно відновлені сплави окислювались при поступовому нагріванні від кімнатної температури. Відновлення відбувалось при двох температурах: 400 і 500°С. Для характеристики окиснюваності вибрано температуру початку реакції з киснем  $T_p$ . Тому що окислення металевих порошків відбувається з великим екзоэффектом, початок реакції легко визначити методом диференціального термічного аналізу. Залежність  $T_p$  реакції від складу подано на рис. 1. Можна твердити, що обидві криві однотипні. Чисте залізо та багаті ним сплави мають підвищену окиснюваність. Починаючи з 25 ат. % Ni і далі при збагаченні сплавів нікелем  $T_p$  підвищується. Найбільше значення  $T_p$  має сплав складу 54 ат. % Ni та 46 ат. % Fe. Згідно з даними деяких авторів [7, 8], у системі Fe—Ni існує

інтерметалічна сполука складу Fe—Ni. Як видно, саме сплав складу, близького до неї, має найменшу активність у реакції з киснем.

Всі сплави окислювались після попереднього промивання системи азотом протягом десяти хвилин. Крива 3 на рис. 1 характеризує окислення препаратів, відновлених при 400°С, без заміни відновної атмосфери азотом. Всі сплави, крім чистих заліза та нікелю, виявились пірофорними. Отже, обробка порошків азотом пасивує їх. Можливо, це зумовлюється утворенням оксидної плівки за рахунок домішки кисню, не видаленого при очищенні азоту, або за рахунок десорбції водню, що поглинається металевими порошками при їх відновленні.

Вивчена також взаємодія порошкоподібних сплавів з 5N соляною кислотою при кімнатній температурі. Швидкість взаємодії препаратів з кислотою оцінювалась за кількістю виділюваного водню. Результати розраховувались за рівнянням Єрофеева [9]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (3)$$

в його логарифмічній формі:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = n \lg t + \lg k - \lg \lg e. \quad (2)$$

Величини  $k$  і  $n$  були визначені графічно з рівняння (2). Потім, користуючись рівнянням Соковича [10]

$$K = nk^{1/n}, \quad (3)$$

підраховали константу швидкості реакції. Графік залежності  $K$  від складу приводиться на рис. 2 (крива 1). Ясно видно області з максимальною реакційною здатністю, що лежать в інтервалі концентрацій 25—54 ат. % та 67—90 ат. % нікелю. Найменшу реакційну здатність виявляють сплави з 25, 54 та 62,5 ат. % нікелю. Останнє цілком узгоджується з законом Таммана [11] про межі стійкості бінарних сплавів, що спостерігається при додаванні  $n/8$  моля більш благородного компонента. На рис. 2 крива 2 відбивається залежність  $1/t$  від складу ( $t$  — час реакції). Як видно з рис. 2, обидві криві однотипні.

## ЛІТЕРАТУРА

1. А. И. Левин, А. В. Поспехов. ЖПХ, 22, вып. 6, 592, (1949).
2. А. П. Брызна, Н. А. Кормизинова. «Порошковая металлургия», 7, 1, (1965).
3. А. П. Брызна, Н. А. Кормизинова. «Порошковая металлургия», 12, 48, (1965).
4. И. В. Кротов. ЖПХ, 38, 12, 1302, (1955).
5. F. Hund. Zeitschrift für Elektrochemie, 59, 76, 609, (1952).
6. А. С. Жданов и Я. С. Уманский. Рентгенография металлов. Металлургиздат, 282, (1960).

7. Н. В. Грум-Гржимайло. Химические связи в металлических сплавах, изд. АН СССР, 75, (1960).

8. А. Е. Волл. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 2, 725, (1962).

9. Б. В. Ерофеев. ДАН БССР, 52, 515, (1946).

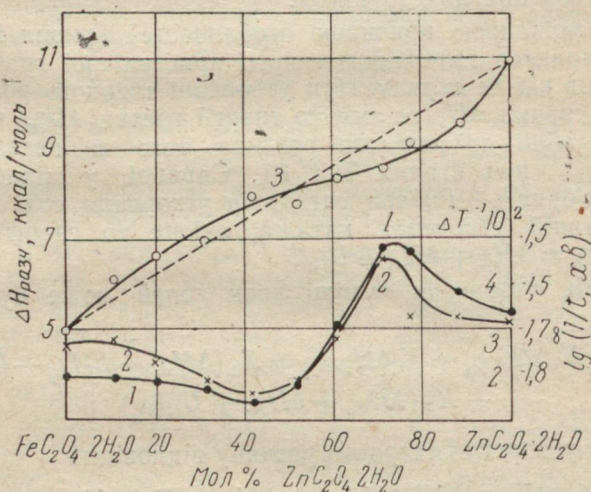
10. Б. В. Сокович. Ученые записки ТГУ, 26, (1955).

11. В. В. Скорчелетти. Химические свойства сплавов. Сб. «Борьба с коррозией — борьба за металл», 34, (1935).

## ТЕРМОЛІЗ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ОКСАЛАТІВ ЗАЛІЗА-2 ТА ЦИНКУ

Т. І. Грицан, В. П. Корнієнко

При вивченні залежності між швидкістю термічного розкладу і складом твердих розчинів оксалатів заліза-2 та цинку нами в 1961 році було встановлено, що ця залежність прохо-



Залежність від складу твердих розчинів оксалатів  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O - ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ :  
 1 —  $\lg t^{-1}$ ; 2 —  $\Delta T^{-1}$ ; 3 —  $H_{розч}$ .

дить через мінімум і максимум. За характеристику середньої швидкості ізотермічного розкладу було обрано обернений час повного термолізу мілімоля речовини. Залежність  $\lg t^{-1}$  від складу твердих розчинів показано на рисунку кривою 1. Аналогічний хід має крива 2, яка показує залежність оберненої величини різниці температур кінця  $T_k$  і початку  $T_p$  політермічного розкладу ( $\Delta T^{-1}$ ) від складу системи. Ці величини одержано з термограм.

Радіуси іонів  $Fe^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  за Гольдшмідтом однакові — 0,83А, відповідні оксалати належать до ромбічної сингонії, утворюють дигідрати. Внаслідок спільного осадження катіонів утворюється безперервний ряд твердих розчинів, що відповідає характеру залежності властивостей від складу цієї солевої системи. Так, наші термографічні дані показують, що дегідратація спільноосаджених кристалів фіксується на термограмах єдиним ендотермічним ефектом,  $T_n$  і  $T_k$  якого закономірно змінюються відповідно до складу системи.

Порівнянні міжплощинних віддалень у спільноосаджених препаратах і в механічних сумішах того ж складу не дало однозначного підтвердження факту утворення твердих розчинів, бо різниця цих величин невелика. Разом з цим відпало припущення, за яким особливості ходу кривих 1 та 2 зумовлені утворенням хімічних сполук чи впорядкованого твердого розчину, незважаючи на те, що рентгенографувалися препарати серії, яка більше місяця термічно оброблялася з метою полегшення процесу утворення надструктури.

Іншою можливою причиною особливостей кривих 1 і 2 може бути характер залежності енергії кристалічної ґратки твердих розчинів від їх складу. При утворенні твердого розчину ентальпія змішання  $\Delta H_{зм}$  є зміною енергії ґратки  $\Delta U_{зм}$  при переході від суміші до твердого розчину того ж складу, цебто  $\Delta H_{зм} = \Delta U_{зм}$  (при сталих  $T$  і  $P$ ). Справді, у відповідності з циклом Борна — Габера ентальпія утворення солі дорівнює сумі ентальпій утворення катіона, аніона та енергії ґратки, цебто  $\Delta H_{КА} = \Delta H_K + \Delta H_A + U_{КА}$ .

Ентальпія утворення суміші двох солей може бути записана так:

$$\Delta H_{\text{суміш}} = X_1 \Delta H_{(КА)_1} + X_2 \Delta H_{(КА)_2} = X_1 (\Delta H_{K_1} + \Delta H_{A_1} + U_{(КА)_1}) + X_2 (\Delta H_{K_2} + \Delta H_{A_2} + U_{(КА)_2}) \quad (1)$$

і ентальпія утворення твердого розчину відповідно

$$\Delta H_{\text{тр}} = X_1 \Delta H_{(КА)_1} + X_2 \Delta H_{(КА)_2} + \Delta H_{зм} = X_1 (\Delta H_{K_1} + \Delta H_{A_1} + U_{(КА)_1}) + X_2 (\Delta H_{K_2} + \Delta H_{A_2} + U_{(КА)_2}) + \Delta U_{зм}, \quad (2)$$

де  $X_1$  та  $X_2$  — мольні частки солей-компонентів.

З рівнянь (1) та (2) видно, що  $\Delta H_{\text{т.р.}} - \Delta H_{\text{сум}} = \Delta H_{зм} = U_{зм}$ . Ми експериментально визначили інтегральні ентальпії розчинення дигідратів оксалатів заліза-2 та цинку, а також дев'яти їх твердих розчинів у 2М НСІ. Методика і апаратура описані в роботі [1]. Результати подано в таблиці.

За даними роботи [2], ентальпія розчинення дигідрату оксалату заліза-2 у 2М НСІ становить  $4960 \pm 4$  кал/моль. Наші резуль-

Склад твердих розчинів, мол. % Zn C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	10,6	20,7	31,7	42,1	51,4	61,1	70,9	76,9	88,4	100
$\Delta H_{\text{розч}}$ , кал/моль	4940	6099	6629	6960	7938	7780	8358	8606	9109	9508	10995

тати збігаються з цією величиною, проте середня відносна помилка наших вимірів більша і дорівнює в середньому 3,1%.

Залежність  $\Delta H_{\text{розч}}$  від складу розчину показана кривою 3, яка вказує на відхилення твердих розчинів від ідеальності. При цьому заміщення атомів заліза у ґратці оксалату заліза-2 цинком зумовлює невеликі позитивні відхилення, а заміщення атомів цинку в його оксалаті атомами заліза, навпаки, приводить до негативних відхилень  $\Delta H_{\text{розч}}$  від адитивності.

Можна показати, що коли величину ентальпії змішання розчинів хлоридів заліза та цинку в 2M HCl покласти рівній нулю, то ентальпія змішання кристалічних оксалатів заліза та цинку дорівнюватиме величині відхилення від адитивності з протилежним знаком:

$$\Delta H_{\text{розч. т. р.}} - \Delta H_{\text{розч. суміші}} = -\Delta H_{\text{зм}} = -\Delta U_{\text{зм}}. \quad (3)$$

Плюс при  $\Delta U_{\text{зм}}$  означає, що енергія ґратки твердого розчину менша від суми  $X_1 U_{(\text{КА})_1} + X_2 U_{(\text{КА})_2}$ , а мінус вказує на те, що утворення твердого розчину приводить до збільшення енергії кристалічної ґратки, цебто  $U_{\text{т. р.}} > \sum X_i U_{(\text{КА})_i}$ .

Позитивні відхилення  $\Delta H_{\text{розч}}$  твердого розчину від адитивності, які зумовлені заміщенням атомів заліза в його оксалаті атомами цинку, відповідають негативній величині  $\Delta H_{\text{зм}}$ , що означає збільшення енергії ґратки, сил зв'язку і зменшення енергії системи. Наслідком цього є зниження її реактивності та швидкості реакції термолізу.

Заміщення атомів цинку в його оксалаті атомами заліза приводить до протилежного результату: негативні відхилення  $\Delta H_{\text{розч}}$  твердого розчину від адитивності відповідають позитивним значенням  $\Delta U_{\text{зм}}$ , а це означає, що внаслідок утворення твердого розчину енергія ґратки зменшується, зв'язки в кристалі послаблюються, енергія і реактивність системи зростають і збільшується швидкість термолізу, первинним актом якого, згідно з нашою гіпотезою [3], є розрив С—С зв'язків в оксалатах.

Таким чином, виявлену в нашій системі кореляцію між швидкістю термолізу, з одного боку, і знаком ентальпії, з другого, можна пояснити у першому наближенні протилежним напрямом впливу одного компоненту на величину енергії ґратки другого.

Автори висловлюють свою вдячність К. Ф. Івановій за подання їм можливість проведення термохімічних вимірів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Г. П. Котлярова, Е. Ф. Иванова. ЖФХ, 38, 423, (1964).
2. А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов. Изв. АН СССР № 3, 327, (1946).
3. В. П. Корниенко, М. Н. Дубровская, Т. И. Гриц 2-я Кинетика и катализ, 9, 3, 535, (1968).

## РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЛІЗУ ОКСАЛАТУ СРІБЛА

*В. М. Колесников, В. П. Корниенко*

Початкова стадія термолізу оксалату срібла зв'язана з відхиленням від ідеальності вихідного монокристалла солі. Напруження та деформації, які виникають в об'ємі монокристалла біля центрів розкладу, повинні спричинити фрагментацію на блоки і, в міру нагромадження продуктів реакції, привести до руйнування кристалу.

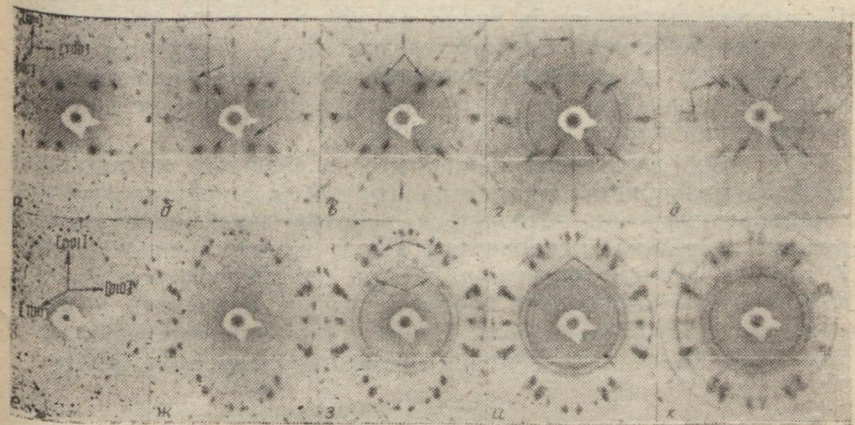
Якщо покласти в основу аналізу рентгенограм аналогію між порушеннями структури при термолізі солі і в процесі старіння сплавів, то рентгенографічне дослідження нерухомого монокристалу дозволяє простежити порушення структури. Черепне, що при термолізі ці порушення будуть значнішими, ніж при старінні, то відповідні дифракційні ефекти [3] будуть досить виразними навіть в тому випадку, коли вимоги до методик експерименту не будуть надто суворими (монохроматичне випромінювання, малий розмір фокуса).

Відомо [1—3], що порушення вихідної структури та утворення виділень типу зон Гінье — Престона [4] обумовлює виникнення областей аномального розсіювання (ОАР) 1 та 2-го роду, аналіз яких при використанні монохроматичного випромінювання може дати відомості про конфігурацію згаданих виділень та викривлень структури [1, 2]. У нашій роботі було використано немонохроматичне випромінювання трубки БСВ. Мо і тому аналіз рентгенограм дає тільки загальне уявлення про ОАР.

Об'єктом вивчення були добре ограновані площинами (110) монокристали оксалату срібла, вирощені з водного розчину дифузійним методом. У роботі [5] показано, що монокристали оксалату срібла, вирощені з аміачного розчину, належать до моноклінної сингонії і при нагріванні до  $T \geq 100^\circ\text{C}$  фрагментують на блоки. Монокристали, одержані нами, належать до ромбічної сингонії і помітно розкладаються тільки при  $T \geq 190^\circ\text{C}$ . Така відмінність зумовлена, на нашу думку, тим, що з аміачного розчину кристалізуються монокристали з домішками аміаку. Термоліз таких монокристалів, як показали наш

досліди, починається при нижчій температурі з утворенням проміжних фаз, що спостерігалось нами на дебаєграмах. Встановлення факту фрагментації [5] є недостатнім для повного уявлення про структурні зміни в процесі переходу монокристал  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ag}$ . Застосована в нашій роботі методика дозволяє одержувати додаткову інформацію.

**Аналіз рентгенограм.** На рисунку подано дві серії лауєграм, одержаних в камері РКВ—86А. Напрямок первинного променя



Лауєграми монокристалу оксалату срібла, одержані в процесі термолізу: а—д — вздовж осі [001]; е—к — вздовж осі [010]; а, е — до нагрівання; б, ж — після нагрівання при  $190^\circ\text{C}$  протягом 6 годин; в, з — 20 годин; г, и — 40 годин; д, к — 60 годин.

на лауєграмах а—д збігається з напрямом (001), а на е—к з напрямом (010). Внаслідок прогрівання при  $190\text{--}200^\circ\text{C}$  протягом 6 годин (б, ж) плями розширюються і виникають орієнтовані ОАР першого роду у вигляді вузьких смуг, які виходять з лаує-рефлексів (на рис., б відмічені стрілкою). Це явище є, як видно, наслідком двовимірної дифракції від порушень, які мають пластинчасту форму, що, в свою чергу, викликано утворенням пластинчатих, двовимірних областей термолізу в об'ємі монокристалу  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Після 12-годинного прогрівання деякі утворені раніше ОАР стають овальними, але виникають нові ОАР, що мають форму смуг. Крім того, з'являються невеликі овальні ОАР поруч з лаує-рефлексами (на рис. вони позначені стрілками А). Це зумовлено дальшим ходом термолізу, внаслідок чого виникли раніш двовимірні центри реакції перетворюються на тривимірні, поруч з якими виникають нові — пластинчаті. Розщеплення окремих рефлексів свідчить про те, що нагромадження продуктів реакції приводить до фрагментації монокристала солі

на дрібніші блоки (див., наприклад, рефлекси, позначені стрілками на *г, д*). Вже після 12-годинного прогрівання кількість утвореного срібла є достатньою для формування слабких дебаєвських ліній від площин (111) та (200). Після 20-годинного прогрівання спостерігаються чіткі кільця, на яких видно окремі крупні рефлекси, що вказують на певну текстуру кристалізації крупнокристалічного срібла. На рис. *в, з, и* стрілками відмічено рефлекси від крупнокристалічного срібла, орієнтованого віссю [110] по осі [100] монокристала оксалату срібла. Дебаєвські кільця, що їх видно на рис. *г, д, з—к*, вказують на утворення дрібнокристалевого срібла, яке є продуктом термолізу оксалату на поверхні монокристала. Деяка нерівномірність почорніння свідчить про утворення невеликої кількості текстурованого дрібнокристалічного срібла.

На основі викладеного вище можна вважати, що термічний розклад монокристалічного оксалату срібла є кристалохімічним перетворенням, яке починається з появи двовимірних центрів реакції не тільки на поверхні, але й в об'ємі монокристалу. В процесі реакції двовимірні центри перетворюються на тривимірні, а нагромадження продуктів реакції приводить до фрагментації монокристала солі. Поруч з дрібнокристалевим сріблом формуються також крупні орієнтовані кристали срібла.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. А. М. Елистратов, С. Д. Финкельштейн и А. И. Пашинлов. ДАН СССР, 68, № 6, 1017, (1949).
2. А. М. Елистратов. ДАН СССР, 87, № 4, 581, (1952); Изв. АН СССР, сер. физ., 15, № 1, 60, (1951).
3. Ю. А. Багаряцкий. УФН, 37, 507, (1949).
4. А. Гинье. Неоднородные металлические твердые растворы. ИЛМ., 1962.
5. R. L. Griffith. J. Chem. Phys., 14, № 7, 408 (1946); 11, № 11, 499 (1943).

### РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА РЕКРИСТАЛІЗАЦІЇ СРІБЛА У ПРЕСОВКАХ

*В. М. Колесников, В. П. Корнієнко, Н. О. Левіна*

Вивчення структурного стану срібла у пресовках становить інтерес у зв'язку з широким використанням композицій на основі срібла у порошковій металургії [1]. Завданням цієї роботи є визначення деяких структурних характеристик срібла в пресовках (Д — середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) та  $\epsilon$  — мікродеформацій) з порошків різного походження, а також вивчення первинної рекристалізації (ПР) у пресовках.

Порошки різної дисперсності готувалися в такий спосіб: 1. Порошок срібла (х. ч.) з величиною часточок  $\sim 100$  нм було одержано внаслідок вибухоподібного розкладу оксалату срібла. Позначимо його С1. 2. Порошок С2, розмір часточок  $\sim 5-10 \cdot 10^3$  нм, було одержано витісненням срібла з розчину  $\text{AgNO}_3$  (х. ч.) порошком міді. Компактне срібло (С3) також було кваліфікації х. ч. Структурні характеристики цих матеріалів подано в табл. 1. Електронномікроскопічне та рентгенографічне визначення показало, що часточки С1 мають сферичну форму і здебільшого моноблокові, а часточки С2 мають неправильну форму і розмір ОКР в них  $\sim 10^3$  нм.

Таблиця 1  
Структурні характеристики матеріалів до і після пресування

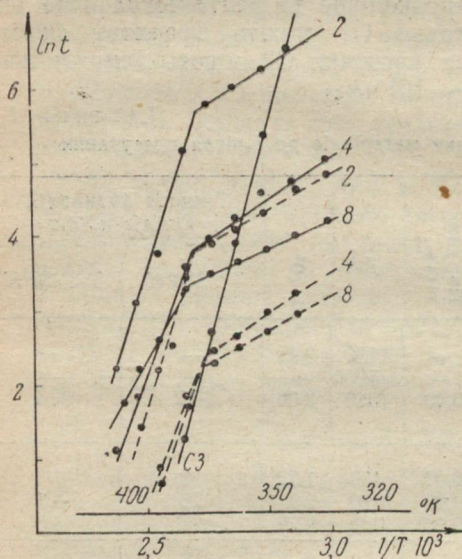
Матеріал	Тиск пресування, т/см <sup>2</sup>	Густина, г/см <sup>3</sup>	Поруваність	Д <sub>а</sub>	$\epsilon \cdot 10^3$	Енергія активації, ккал/г·атом	
						T > 380°K	T < 380°K
С1 порошок	—	—	—	1150	0,48	—	—
С2 порошок	—	—	—	$\approx 5000$	—	—	—
С3 пластина	деформація 15%	10,5	0,00	1340	2,06	33,2	33,2
С1 пресовка	2	6,47	0,38	450	1,72	33	6
	4	7,74	0,26	310	2,51	26	6,5
	8	8,57	0,18	330	2,72	22	5,5
С2 пресовка	2	8,16	0,22	760	1,04	32	6
	4	8,70	0,17	590	1,82	29,5	7
	8	9,00	0,14	580	2,52	26	5

Структурний стан срібла у пресовках досліджено методом гармонічного аналізу. Встановлено, що внаслідок пресування відбувається фрагментація вихідних ОКР і виникають значні мікродеформації. Результати подано в табл. 1, з яких видно, що збільшення тиску пресування зменшує розмір ОКР і збільшує мікродеформації. Розміри ОКР в С1 менші, ніж в С2, а мікродеформації більші. Тому ступінь нерівноважності матеріалу в пресовках С1 більший, ніж в С2. У сріблі С3 також спостерігається значна фрагментація вихідних ОКР. Вартий уваги той факт, що в пресовках С1 часточки розміром  $\sim 100$  нм оточені міжзеренною аморфізованою зоною, а також граничать з порами. Ця особливість матеріалу в С2 проявляється меншою мірою, а в С3 відсутня.

Дослідження первинної рекристалізації. На рисунку подано результати вивчення ПР в пресовках С1, С2, С3. Початок рекристалізації фіксувався моментом часу  $t$  появи плям на

дебаєвському кільці (333) від мідного випромінювання у камері КРОСІ. Таблетки для дослідження пресували при тискові 2, 4, 8  $\text{т/см}^2$ , пластинки С3 деформувалися на 15%.

Залежність  $\ln t$  від  $T^{-1}$  для С1 та С2, як видно з рисунку, складається з двох прямих відрізків, які перетинаються при  $T \approx 380^\circ \text{K}$ , що свідчить про наявність двох температурних областей з різною швидкістю ПР порошків срібла. Розміщення



Залежність часу початку рекристалізації від температури ізотермічного витримання: — для С1, — — — для С2.

Цифрами вказано тиск пресування,  $\text{т/см}^2$ .

ламаних ліній для матеріалу одного сорту вказує на зростання швидкості ПР при збільшенні деформації. Незважаючи на те, що нерівноважність матеріалу, яка виникає при пресуванні, в пресовках С1 більша, ніж в С2, швидкість рекристалізації С2 більша, ніж С1. Таке гальмування рекристалізації С1 можна віднести за рахунок дії вкраплень газової фази, оскільки поруватість С1 найбільша (табл. 1).

Лінійна залежність між  $\ln t$  і  $T^{-1}$  свідчить про обґрунтованість уявлення про рекристалізаційний процес, як про процес активований, незважаючи на те, що його не завжди можна пов'язати з елементарним актом переміщення атомів [2]. Невеликі значення ефективної енергії активації ПР для низько-

температурної області (табл. 2) вказують на те, що утворення та зростання зародків здійснюється, як видно, за участю поверхневої дифузії атомів. Дійсно, перехід матеріалу пресовки з вихідного стану, де він являє собою окремі блоки, розділені аморфізованими зонами з вкрапленнями газової фази, до досить великого зерна, може здійснюватися тільки шляхом переміщення атомів в аморфизованій зоні.

Для С1 та С2 за всіх величин тиску пресування при  $T \sim 380^\circ \text{K}$  спостерігається різке прискорення рекристалізації. Аналогічний ефект для міді, алюмінію та ін. пояснюється звичайно прискоренням термічно активованого переміщення дислокацій, спричиненого дією залишкових напружень [2]. З даних табл. 2 виходить, що в досліджуваних інтервалах температури

Вплив ізотермічного нагрівання на структурні характеристики срібла в пресовках порошка С1

До нагрівання	Витримування при $T^{\circ}\text{C}$	хвилин			
		20	120	240	640
$D$ (Å) 420 $\epsilon_{111} \cdot 10^3$ 2,7	70	470	490	515	595
	70	2,6	2,7	2,5	2,7
До нагрівання	Витримування при $T^{\circ}\text{C}$	хвилин			
		10	20	120	360
$D$ (Å) 300 $\epsilon_{111} \cdot 10^3$ 2,8	120	290	300	300	320
	120	2,5	3,0	2,7	2,7

й часу рекристалізація здійснюється при практично сталих деформаціях (напруженнях), цебто цілком можливо, що при  $T \sim 380^{\circ}\text{K}$  має місце термічна активація переміщення дислокацій. Спільна дія згаданих вище механізмів спричинює прискорення ПР та збільшення ОКР. Це підтверджується ще й тим, що рефлекси на рентгенограмах для високотемпературної області більш чіткі порівняно з розмитими фрагментованими рефлексами для низькотемпературної області.

Для С3, як видно з графіка, низькотемпературна область ПР відсутня і в усьому температурному інтервалі рекристалізація проходить за дислокаційним механізмом.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ф. Айзенкольб. Порошковая металлургия. Металлургиздат. М., 1959.
2. С. С. Горелик. Рекристаллизация металлов и сплавов. Металлургиздат, М., 1967.

ТЕМПЕРАТУРНІ ЕФЕКТИ НА ПОЛЯРИЗОВАНИХ  
ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

## ПОВІДОМЛЕННЯ II\*

Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін, Л. Проїчева

Як уже зазначалось в [1—3], дослідження системи гексаціаноферат (III) — гексаціаноферат (II) методом електротермографії дозволяє одержати нові дані, необхідні для глибшого вивчення механізму окислювально-відновного електрода  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Хоч цей електрод був предметом бага-

\* Повідомлення I див. [3].

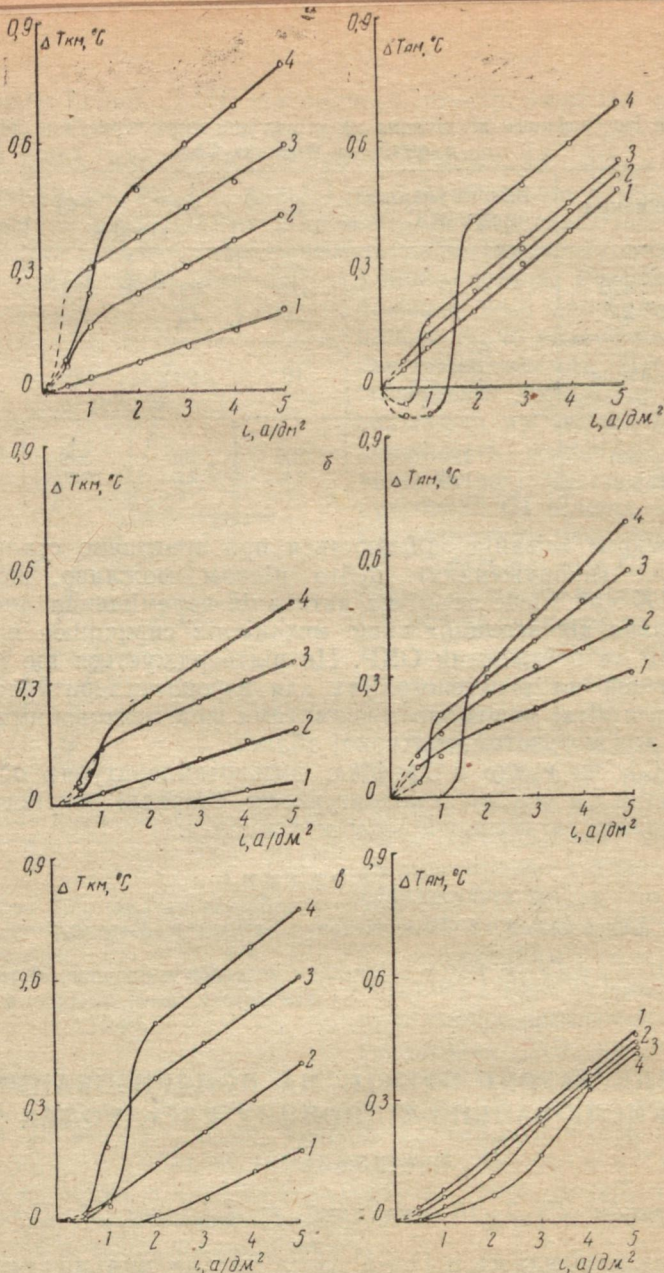
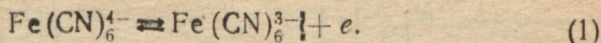


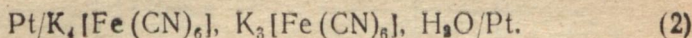
Рис. 1. Залежність  $\Delta T_{KM}$  і  $\Delta T_{ам}$  від  $i$  на Pt-електродах в системах:

*a* —  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $H_2O$ ; *б* —  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $H_2SO_4$  (0,5 M),  $H_2O$ ; *в* —  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $KOH$  (1M),  $H_2O$  для концентрацій  $[Fe(CN)_6^{3-}] = [Fe(CN)_6^{4-}]$ ; 1—0,01; 2—0,1; 3—0,25; 4—0,5 моль/л.

Гьох досліджень різними методами, досі ще нічого достовірно невідомо про механізм реакції:

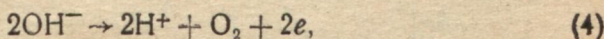
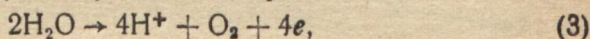


У цьому повідомленні наводяться результати вимірювань локальних температурних ефектів при електролізі в системі:



Методика вимірювання  $\Delta T$  була такою, як і в [4]. Автоматична реєстрація  $\Delta\phi$  проводилась на установці, описаній в [5]. Ячейка була двокамерною, Н-подібної форми з пористою керамічною перегородкою. Паралельно проводились досліди в ячeyці, складеній з двох окремих склянок, з'єднаних електролітичним містком. Початкові концентрації обох компонентів були 0,01; 0,1; 0,25; 0,5 моль/л, причому в усіх дослідах  $C_{\text{ox}} = C_{\text{red}}$ .

Результати вимірювань відбиті на рис. 1—3. Як показано на рис. 1, а при  $\Delta T_{\text{км}} > 0$  з підвищенням концентрації розчину (С) та густини поляризуючого струму ( $i$ ) величина  $\Delta T_{\text{км}}$  зростає. На аноді за деяких умов електролізу спостерігаються негативні температурні ефекти.  $\Delta T_{\text{км}}$  мають негативні значення в тому випадку, коли електродна реакція окислення  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -іонів йде практично оборотно при майже рівноважному потенціалі ( $\Delta\phi \approx 0$ ). При збільшенні  $i$ , коли в прианодній зоні концентрація  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -іонів різко падає і потенціал анода зміщується в більш позитивну область, тобто порушується оборотність процесу,  $\Delta T_{\text{ам}}$  стає позитивним. За таких умов поряд з процесом (1) відбуватимуться також реакції:



що підтверджується зниженням виходу за струмом реакції (1). У випадку практично повної оборотності (великі С і малі  $i$ ) вихід за струмом цієї реакції дорівнює 100%.

Перехід  $\Delta T_{\text{ам}}$  від негативних до позитивних значень, очевидно, можна пояснити зростанням внеску екзотермічного ефекту, зумовленого необоротністю процесу, тому що додатково затрачена на електродну реакцію енергія при переході до необоротних умов електролізу ( $\Delta\phi \neq 0$ ) витрачається не тільки на електрохімічну реакцію, а й перетворюється частково в теплоту.

Анодні реакції (3, 4) і виділення водню на катоді супроводжуються зміною кислотності електроліту в процесі електролізу. На рис. 3, а показані зміни рН католіту та аноліту за 2 хвилини електролізу в залежності від  $i$  для різних С. При

\* Повідомлення I див. [3].

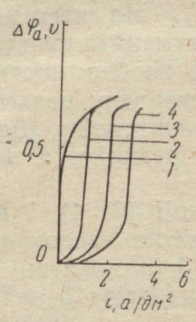
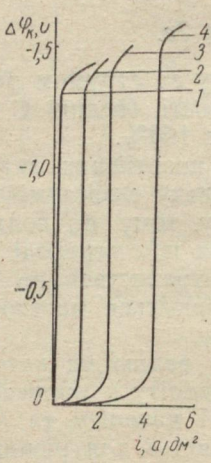
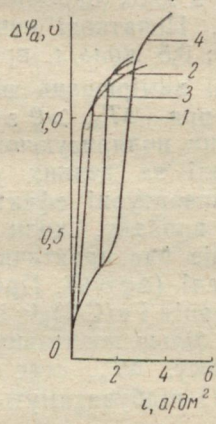
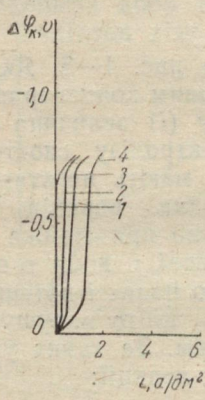
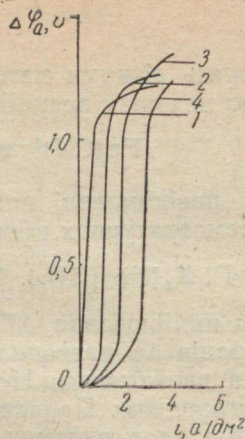
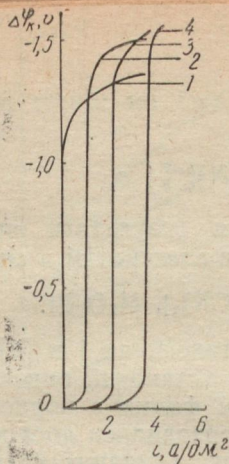


Рис. 2. Поляризаційні криві. (Всі позначення, як на рис. 1).

введенні KOH або H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в досліджувані розчини, незважаючи на те, що наступні за процесом (1) електродні реакції (3, 4) і в цих випадках мають місце, рН електроліту при двохвилинному електролізі практично не змінюється (рис. 3, б, в).

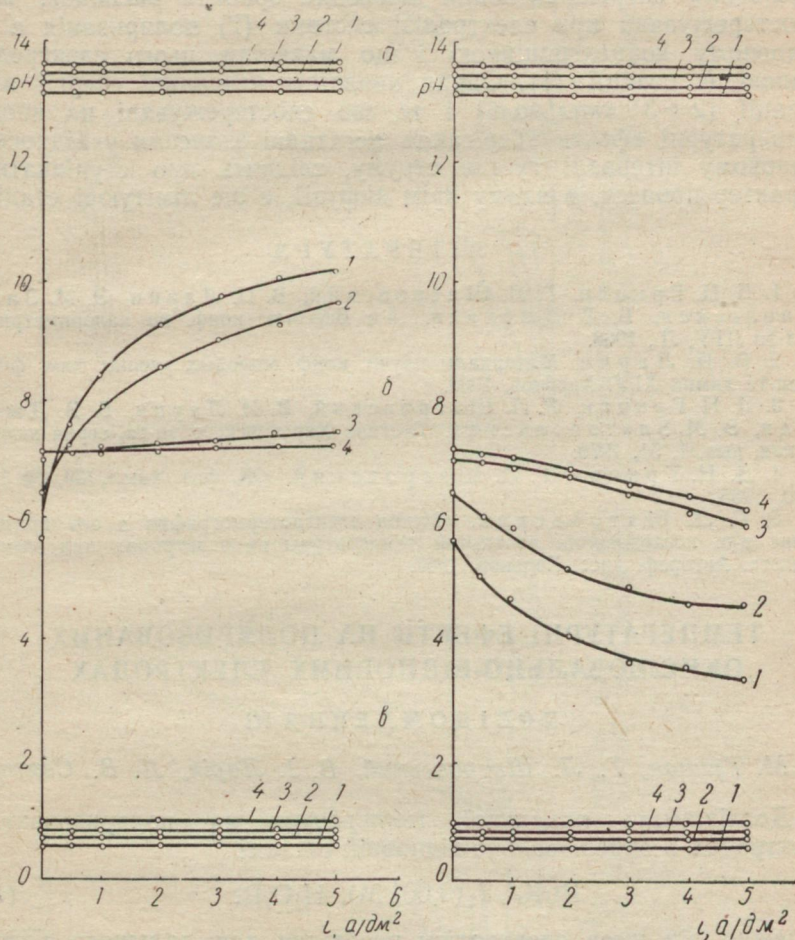


Рис. 3. Залежність змін після двохвилинного електролізу рН від густини струму та складу розчинів. (Всі позначення, як на рис. 1).

Результати вимірювання  $\Delta T_{\text{KM}}$  і  $\Delta T_{\text{AM}}$  при електролізі розчинів  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5M) і  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , KOH (1M) представлені на рис. 1, б, в. Як видно з наведених даних, величини  $\Delta T_{\text{KM}}$  при підкисленні розчинів знижуються. Зменшення  $\Delta T_{\text{KM}}$  при введенні кислоти в досліджуваний розчин зумовлено зниженням катодної поляризації (рис. 2, б) і змен-

шенням, внаслідок цього, теплоти поляризації  $Q_{\Delta\varphi}$  у загальному тепловому балансі катодного процесу.

Зіставлення вимірних методом електротермографії температурних ефектів, результатів поляризаційних досліджень і вимірювання енергії активації дозволяє зробити висновок, що спостережувана при електролізі системи (2) поляризація є в основному концентраційною і що механізм цього електрода відповідає реакції (1). Однак наявність невеликої енергії активації ( $2 \div 3$  ккал/моль) і те, що спостережувані на аноді температурні ефекти зберігають негативні значення у відносно широкому інтервалі густин струму, свідчить про ступінчатий характер процесу, в якому крім дифузії, є ще лімітуючі стадії.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский, В. И. Ларин, Э. М. Златопольская, В. В. Джелали. 4-я Всесоюз. конф. по калориметрии. Изд-во ЛГУ, Л., 1968.

2. В. И. Ларин. Материалы научн. конф. молодых ученых хим. ф-та и ин-та химии ХГУ, Харьков, 1968.

3. Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский, В. И. Ларин, В. В. Джелали, Э. М. Златопольская. Вестник Харьковского ун-та, серия химическая, вып. 1, 51, 1970.

4. Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский. «Ж. физ. хим.», 39, № 11, 2840, 1965.

5. Г. Л. Шатровский. «Метод электротермографии и его применение для исследования локальной температуры на электродах при электролизе». Автореф. дисс. Харьков, 1967.

## ТЕМПЕРАТУРНІ ЕФЕКТИ НА ПОЛЯРИЗОВАНИХ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

### ПОВІДОМЛЕННЯ ІІІ

*Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський, В. І. Ларін, Л. В. Святна*

Дослідження локальної температури на поляризованих електродах в окислювально-відновній системі

$\text{Pt/KJ, } J_2(0,001 \text{ M}), \text{H}_2\text{O/Pt}$  (1)

залежно від умов електролізу необхідне для дальшого з'ясування природи температурних ефектів, які спостерігаються на електродах електролітичної ячейки, а також для врахування впливу змін температурного режиму, що відбуваються внаслідок появи  $\Delta T$ , на характеристики хімотронних приладів у процесі їх експлуатації.

У повідомленні наведені результати вимірювання температурних ефектів  $\Delta T_{\text{км}}$  і  $\Delta T_{\text{ам}}$  при електролізі окислювально-відновної системи (1), а також 0,01; 0,1; 0,25; 0,5 М розчинів КJ без попереднього введення  $J_2$ .

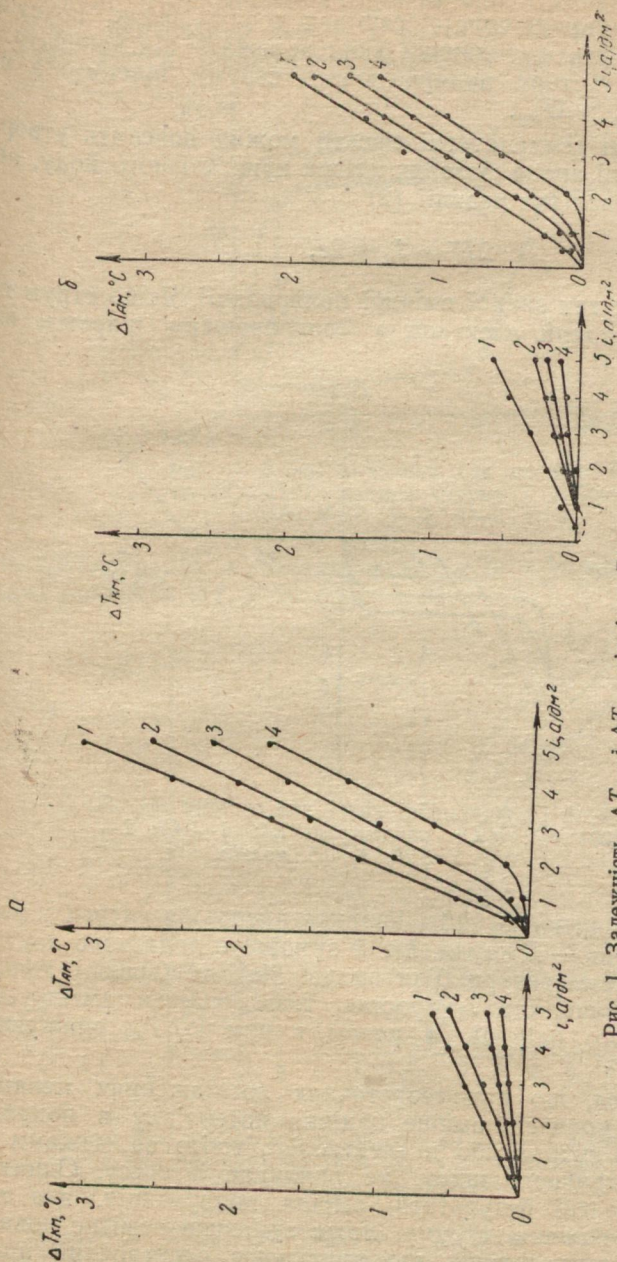
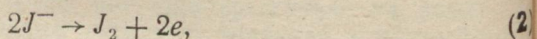


Рис. 1. Залежність  $\Delta T_{км}$  і  $\Delta T_{ам}$  від  $i$  на Pt-електродах в системах: а — KI, H<sub>2</sub>O; б — KI, H<sub>2</sub>O (0,001 M), H<sub>2</sub>O для концентрацій KI: 1—0,01; 2—0,1; 3—0,25; 4—0,5 моль/л.

Як видно з рис. 1, а при електролізі розчинів КJ як на катоді, так і на аноді спостерігаються досить великі позитивні температурні ефекти, величини яких залежать від концентрації електроліту і густини поляризуючого струму, причому в усіх випадках  $\Delta T_{\text{ам}} > \Delta T_{\text{км}}$ .

Вищі анодні температурні ефекти можна пояснити утворенням на поверхні анода фазових плівок кристалічного йоду, який виділяється внаслідок реакції (2)



і виникненням так званої омичної поляризації. Якщо струм проходить через такий електрод з «покриваючим шаром», який

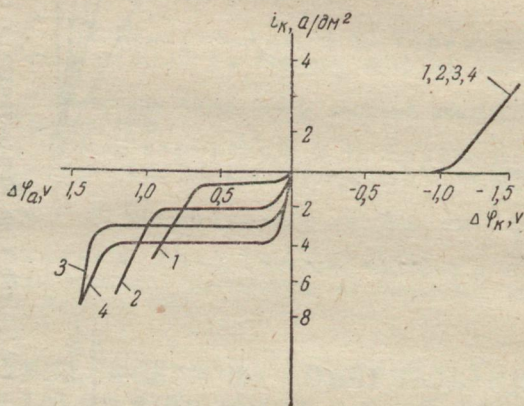


Рис. 2. Поляризаційні криві для системи КJ, J<sub>2</sub> (0,001 М), Н<sub>2</sub>О; концентрації КJ: 1—0,01; 2—0,1; 3—0,25; 4—0,5 моль/л.

має деякий додатковий опір, виникає дисипація енергії у вигляді тепла Ленца — Джоуля, що й зумовлює додаткове локальне підвищення температури біля анода. При збільшенні концентрації КJ розчинність J<sub>2</sub> зростає, товща плівки зменшується внаслідок чого опір її, а разом з ним і  $\Delta T_{\text{ам}}$  знижуються (рис. 1, а).

Вважається, що при теоретичних дослідженнях механізму електродних процесів омичне падіння потенціалу в покриваючих електрод шарах або в електроліті, тобто за межами покриваючого електричного шару, не викликає інтересу. Однак, як свідчать наведені результати, омична поляризація, яка виникає при проходженні струму, може зумовити помітне локальне підвищення температури, що прискорює електродний процес. Цей вид омичної поляризації може досягти високих значень

і привести до значних змін температури в зоні електрохімічної реакції у порівнянні з температурою розчину в об'ємі.

Коли попередньо ввести у розчини КJ 0,001 моль/л йоду, спостерігається закономірне зниження  $\Delta T$  для всіх дослідже-

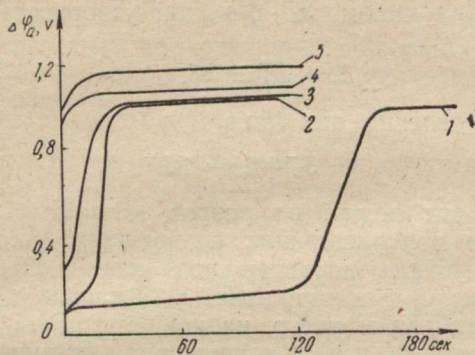


Рис. 3. Криві вмикання для системи КJ (0,1 М), Н<sub>2</sub>O; густина струму  $i$  (а/дм<sup>2</sup>): 1—0,5; 2—1; 3—2; 4—3; 5—4.

них концентрацій; в області малих густин струму в концентрованих розчинах  $\Delta T_{\text{км}} < 0$  (рис. 1, б).

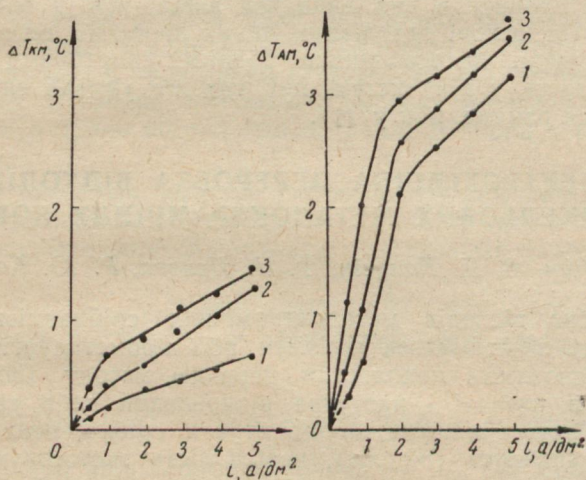


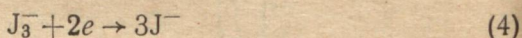
Рис. 4. Залежність  $\Delta T_{\text{км}}$  і  $\Delta T_{\text{ам}}$  від  $i$  в спиртових розчинах КJ (0,01 М): 1 — метиловий, 2 — етиловий, 3 — пропиловий спирт.

Зниження  $\Delta T_{\text{ам}}$  при введенні  $J_2$  в розчини КJ пов'язано, можливо, із зменшенням товщини плівки, яка утворюється на

аноді, що в деяких дослідах вдається виявити візуально. Зниження температурних ефектів на катоді і поява навіть негативних температурних стрибків у концентрованих розчинах при малих  $i$  пояснюється мабуть тим, що в катодній реакції беруть участь, головним чином,  $J_3^-$ -іони, які утворюються в розчинах з добавками  $J_2$



тому що відновлення цих іонів



потребує затрати енергії на розрив зв'язків у комплексі  $J_3^-$ .

Результати поляризаційних вимірювань (рис. 2) свідчать про концентраційний характер поляризації. Особливо наочно це видно з рис. 3 при порівнянні  $\varphi$ -,  $t$ -кривих для  $i \approx 0,5$   $a/dm^2$  та  $i > 1,0$   $a/dm^2$ . Крім цього, на концентраційний характер поляризації вказують дані вимірювання ефективної енергії активації, яка не перевищує 5 ккал/моль.

З метою вивчення впливу природи розчинника на температурні ефекти на електродах були проведені вимірювання  $\Delta T_{км}$  і  $\Delta T_{ам}$  в неводних розчинах КJ. Як видно з наведених на рис. 4 даних,  $\Delta T_{км}$  і  $\Delta T_{ам}$  підвищуються із зростанням гомологічної різниці  $CN_2$  в ряду спиртів і збільшенням  $i$ , причому  $\Delta T$  катодного і анодного процесу в цих випадках вища, ніж у водних розчинах КJ. На основі одержаних даних зроблено висновок, що при заміні води, як розчинника, водними спиртовими розчинами, оборотність у цій системі при тих же умовах електролізу порушується раніше, ніж у (1).

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПЕРЕРобКА ВІДХОДІВ СРІБЛОНІКЕЛЬОВИХ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ КОНТАКТІВ

*Д. М. Грицан, В. Д. Калугін, Ф. Н. Пехота, Р. Ю. Касатонova*

Переробка відходів металокерамічних срібловмісних контактів тепер здійснюється хімічним або пірометалургічним методами. Основними недоліками першого методу (розчинення матеріалу в кислоті і наступне відновлення іонів срібла порошкоподібною міддю) є значні втрати срібла, повна втрата другого компонента (нікелю), необхідність застосовувати мідний порошок та інше. Істотні недоліки має і другий метод.

У зв'язку з цим становить інтерес пошук нових, більш раціональних і простих методів переробки металокерамічних матеріалів, які дозволяють регенерувати обидва компоненти з усуненням згаданих недоліків.

У цьому повідомленні наводяться результати дослідження можливості електролітичного добування срібла і нікелю з роз-

чину нітрату, одержаного попереднім розчиненням відходів сріблонікельових контактів типу СН-30 в азотній кислоті.

Метою цього дослідження є вивчення умов сумісного електроосадження обох компонентів у порошкоподібному стані і одержання суміші порошків Ag—Ni заданого співвідношення, зокрема того ж складу, що й вихідний матеріал.

Відходи металокерамічних контактів розчинялися при перемішуванні в нагрітій до 70—80°С азотній кислоті (густина 1,356 г/см<sup>3</sup>). Одержаний розчин фільтрувався, коректувався по сріблу, нікелю, рН і використовувався як електроліт.

Досліди проводились у термостатованій циліндричної форми скляній посудині при температурі 25±0,5°С, катод являв собою нікельову пластинку, анод — платинову. Розташування електродів — вертикальне, відстань між ними — 100 мм, розчин перемішувався мішалкою (60 об/хв). Порошок періодично через кожні 10–12 хв знімався з катода, по закінченні досліду відмивався від електроліту дистильованою водою, стабілізувався, просушувався при 100—120°С і піддавався хімічному аналізу. Нікель визначався в порошок і в електроліті трилонометрично, срібло — за методом Фольгарда.

Як відомо, сумісне електроосадження нікелю і срібла із розчинів простих солей утруднено внаслідок великої різниці між потенціалами виділення їх у звичайних умовах. Через те, що метою даної роботи було одержання порошкової суміші, найбільш доцільним прийомом зближення потенціалів виділення цих металів є проведення електролізу при граничному струмі дифузії. Очевидно, необхідною умовою співосадження нікелю з сріблом є більш висока концентрація Ni<sup>2+</sup>-іона в розчині, ніж Ag<sup>+</sup>-іона.

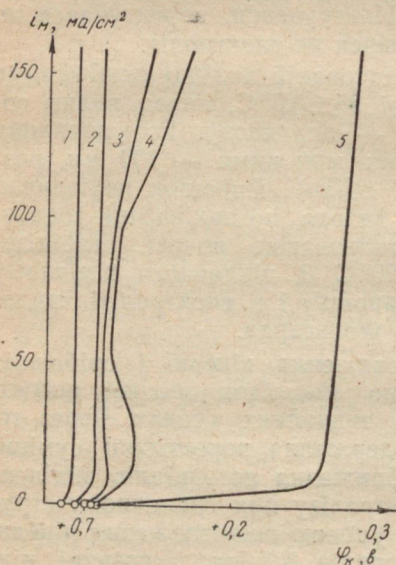
Були проведені досліди з електролізу розчинів, які мають постійну концентрацію срібла (9—11 г/л) і зростаючу концентрацією солей нікелю. Результати цих дослідів наведено нижче.

$C_{Ni^{2+}}/C_{Ag^+}$	0,33	2,13	3,90	5,78	7,60	14,40	19,00
Вміст нікелю в суміші, ваг. %	0,00	12,00	23,02	39,00	48,80	72,20	81,90

Як бачимо, сумісне осадження нікелю і срібла відбувається не при всіх співвідношеннях  $\frac{C_{Ni^{2+}}}{C_{Ag^+}}$ . Так при  $\frac{C_{Ni^{2+}}}{C_{Ag^+}} \leq 0,33$  у катодному осаді срібла нікелю практично не знайдено. Із збільшенням цього співвідношення вміст нікелю в порошок безперервно зростає.

Поляризаційні криві (див. рисунок), зняті з допомогою підсилювача ЛПУ-01 в розчинах з різним вмістом нітрату нікелю при рН = 0,8, показують, що при відсутності нікелю

В розчині, а також при малих концентраціях його, катодний процес відбувається без помітної поляризації. При зростанні співвідношення  $\frac{C_{Ni^{2+}}}{C_{Ag^+}}$  спостерігається зміщення потенціалу катода в негативну область. Криві 3—5 на рисунку відповідають сумісному розряду  $Ni^{2+}$  і  $Ag^+$ -іонів. Чим вища концентрація  $Ni^{2+}$ -іонів у розчині, тим більше зміщення катодного потенціалу за інших однакових умов і тим вищий вміст нікелю у порошковій суміші.



Поляризаційні криві при різних співвідношеннях  $\frac{C_{Ni^{2+}}}{C_{Ag^+}}$ :

1 — 0,00; 2 — 1,50; 3 — 2,13; 4 — 3,95;  
5 — 14,40.

ронних домішок в суміші не більший, ніж у перероблюваних відходах.

Перевагою електролітичного методу, порівнюючи з хімічним та пірометалургічним способами, є його простота і можливість регенерації обох компонентів в одній технологічній операції. Його можна застосовувати на підприємствах, які займаються виготовленням металічних порошоків, у виробництві металокерамічних контактів та інших виробів, а також на заводах вторинної переробки відходів сріблонікельових сплавів.

Користуючись наведеними в таблиці експериментальними даними, можна встановити умови одержання суміші заданого складу. Так, наприклад, порошок для виготовлення контактів СН-30 можна одержати з розчину, який містить 9—11 г/л срібла і має співвідношення вагових концентрацій  $\frac{C_{Ni^{2+}}}{C_{Ag^+}}$  в електроліті 4,6—4,7, густину струму 23—27 а/дм<sup>2</sup>, рН електроліту необхідно підтримувати в межах 0,5—0,8.

Одержана таким чином механічна суміш високодисперсних порошоків срібла і нікелю може бути використана як шихта для виготовлення Ag—Ni контактів і інших металокерамічних виробів. Вміст сто-