

✓ К-14038

ISSN 0458-7999

ПЗ11949



ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

289'86

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

«ВИЩА ШКОЛА»

1 p.

ISSN 0453-7998. Вестн. Харьк. ун-та. 1980. № 289. 1—104.

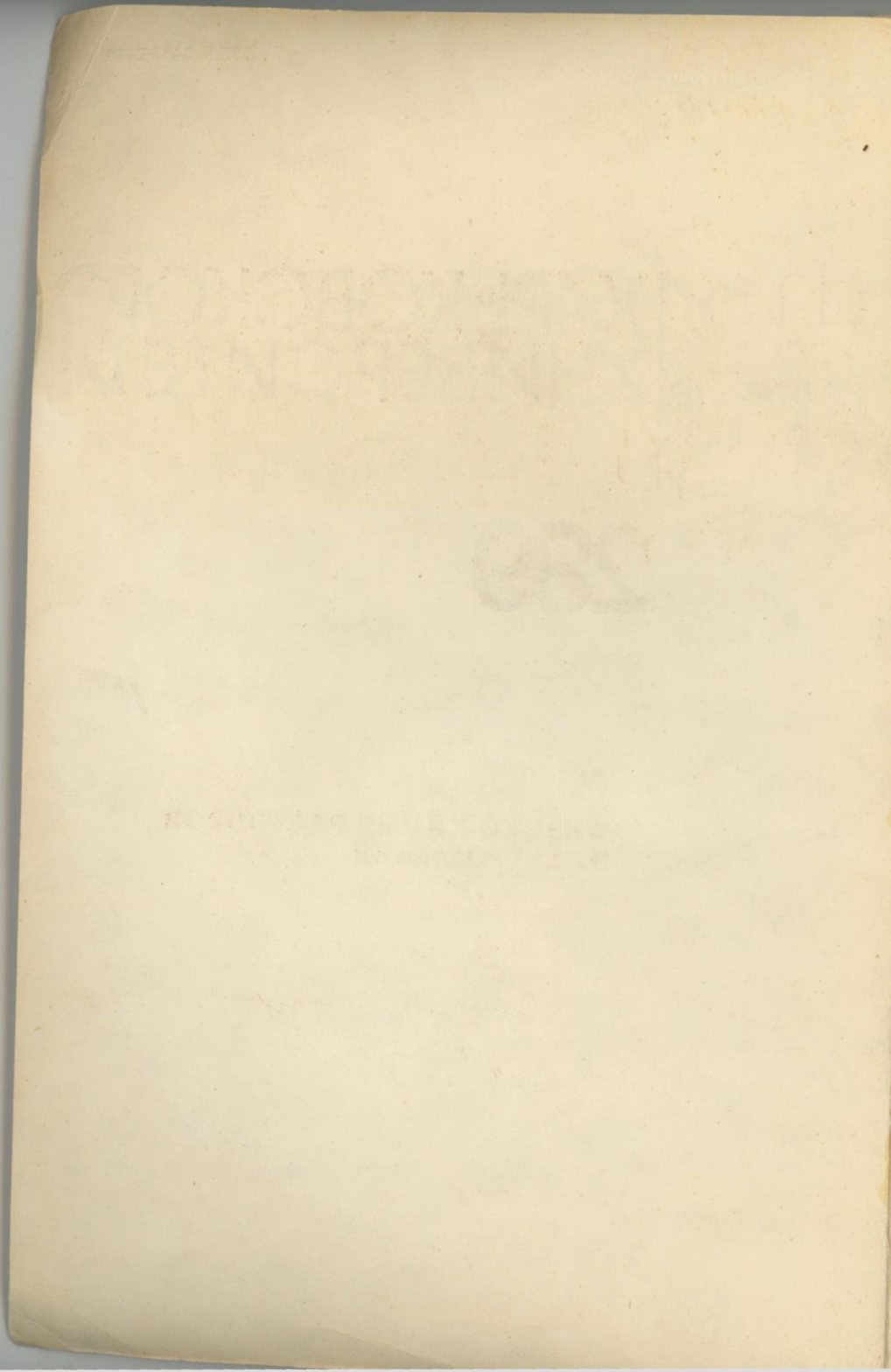
V.N. Karazin Kharkiv National University



00298736

7





МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР



ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 289

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ.
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Основан в 1970 г.

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ
«ВИЩА ШКОЛА»
1986

ВЕРНУТЬ ПО АДРЕСУ:
Харьков - 77,
пл. Дзержинского № 4
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА ХГУ
МБА

Вестник Харьковского университета. — Х.: Вища шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1986. — № 289. Физико-химия растворов. Электрохимия. — 104 с.

В вестнике приведены результаты исследований в области физико-химии и электрохимии растворов, ионных равновесий и комплекссообразований.

Нормативные материалы приведены по состоянию на 1 января 1986 г.

Для научных работников и специалистов.

Редакционная коллегия: Д. Н. Грицан (отв. ред.), А. П. Радченкова (отв. секр.), В. В. Александров, А. А. Бугаевский, Н. Т. Гладких, И. К. Ищенко, В. Ф. Лаврушин, В. Н. Толмачев

Печатается по решению Ученого совета химического факультета Харьковского университета (протокол № 3 от 15 февраля 1985 г.)

Адрес редакционной коллегии: 310077, Харьков-77, пл. Дзержинского, 4, университет, химический факультет, тел. 40-17-73

Редакция литературы по естественным наукам и филологии
Зав. редакцией Е. П. Иващенко

1805000000-076
B M226 (04)-86

© Харьковский государственный университет, 1986

K-14038

Центральная Библиотека ХАУ

311949

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук.

Т. А. БЕРЕЖНАЯ, канд. хим. наук

В. И. БОРОДЕНКО, Е. Н. КАБАКОВА, Т. И. СЕМЕХИНА

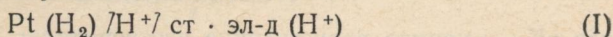
ГРАНИЦЫ рН-ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК В СИСТЕМЕ МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ — ВОДА

Широкое применение стеклянных электродов в исследовательской практике и для контроля рН при проведении технологических процессов в различных органических средах требует знания области рН-функционирования этих электродов в неводных средах. Как показало исследование поведения стеклянных электродов в смесях ацетона и пропанола-2 с водой [1], границы рН-функционирования стеклянных электродов изменяются по сравнению с водой, причем эти изменения зависят от природы растворителя и от марки стекла, используемого для изготовления электродов.

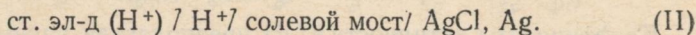
В связи с этим актуальным стало определение области рН-функционирования серийно выпускаемых отечественных стеклянных электродов в метанол-водных растворителях, широко используемых для контроля проведения синтезов в фармацевтической и анилиноокрасочной промышленности.

Изучены границы рН-функционирования стеклянных электродов следующих марок: ЭСЛ-63-07, ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-11Г-05, ЭСП-04-14, ЭСП-02-14 в метиловом спирте и смесях его с водой, содержащих 30, 50, 70, 90 % (по массе) спирта при 298 К.

Области рН-функционирования стеклянных электродов определяют в цепи без переноса типа (I):



и в цепи с переносом типа (II):



В первом случае критерием того, что стеклянный электрод строго обратим к иону водорода, является постоянство э. д. с. цепи (I)

$$E_{\text{(I)}} = (E_{\text{O}_{\text{H}_2}} + \theta \lg a_{\text{H}^+}) - (E_{\text{ост}} + \theta \lg a_{\text{H}^+}) = E_{\text{O}_{\text{H}_2}} - E_{\text{ост}} = \text{const} \quad (\text{I}),$$

во втором случае — выполнение нернстовской зависимости э. д. с. цепи (II) от $\lg a_{\text{H}^+}$

$$E_{\text{II}} = E_0 - \theta \lg a_{\text{H}^+}. \quad (\text{2})$$

Стеклянные электроды, используемые в работе, предварительно вымачивались в течение суток в 0,05 н. водном растворе хлористого водорода и калибровались по стандартным водным буферным растворами. Для дальнейшей работы отбирали по 2 электрода каждой марки, у которых величина $\Delta E / \Delta \text{pH}$ в водных буферных растворах

была равна $0,059 \pm 0,001$ В/ед. рН. Перед применением в смесях метилового спирта с водой электроды также вымачивались в 0,05 н. растворе HCl в соответствующем растворителе 1—2 сут.

Хлорсеребряные электроды, приготовленные термоэлектролитическим методом [2], проверяли путем определения стандартной э. д. с. цепи (III)



в водных растворах HCl при 298 К. Для работы использовали электроды, величина E_0 которых не выходила за пределы $0,2224 \pm 0,0001$ В.

Метанол подготавливали к работе по методике, описанной ранее [3]. Все смеси метилового спирта с водой готовили весовым методом с использованием дважды перегнанной воды. Э. д. с. измеряли, применяя компенсационную схему [1]. Для определения границ рН-функционирования стеклянных электродов брали растворы сильной кислоты (HCl) и основания (KOH), так как разработанные буферные растворы в изучаемой системе [2] не охватывают всей шкалы рН и не позволяют найти границы нарушения водородной функции в кислой и в щелочной области. Для приготовления кислых растворов в смесях метилового спирта с водой (до 70 %) использовали хлористо-водородную кислоту марки х. ч., для щелочных — KOH марки х. ч. В растворителях, содержащих более 70 % метанола, растворы HCl готовили насыщением исследуемой смеси газообразным хлористым водородом.

Для расчета величин рН = $-\lg a_{\text{HCl}}$ были взяты средние коэффициенты активности хлористого водорода; рН растворов щелочи рассчитывали по соотношению (3), считая KOH полностью диссоциированным:

$$\text{pH}_{\text{KOH}} = \text{pK}_S - \text{pOH}, \quad (3)$$

где pK_S — ионное произведение растворителя;

$$\text{pOH} = -\lg m_{\text{KOH}} \cdot \gamma_{\text{KOH}}. \quad (4)$$

Коэффициенты активности KOH предполагали равными коэффициентам активности HCl той же концентрации, что и щелочь. Значения ионных произведений изучаемых растворителей брали в [4].

На рис. 1, 2 для примера представлены графики зависимостей э. д. с. цепей (I) и (II) от рН раствора, по которым определялись границы рН-функционирования стеклянных электродов.

В табл. 1 приведены результаты изучения области рН-функционирования стеклянных электродов пяти марок, полученные измерением э. д. с. цепей (I) и (II). Для воды использовали паспортные данные.

Как видно из таблицы, результаты, полученные в цепях с переносом и без переноса несколько расходятся. Мы отдаем предпочтение данным, полученным из измерений э. д. с. цепи (I), не осложненной диффузионным потенциалом.

В метиловом спирте измерения в цепи (I) были затруднены неустойчивой работой газового водородного электрода, особенно в щелочной области.

Полученные результаты еще раз доказывают, что без изучения области рН-функционирования нельзя использовать стеклянные

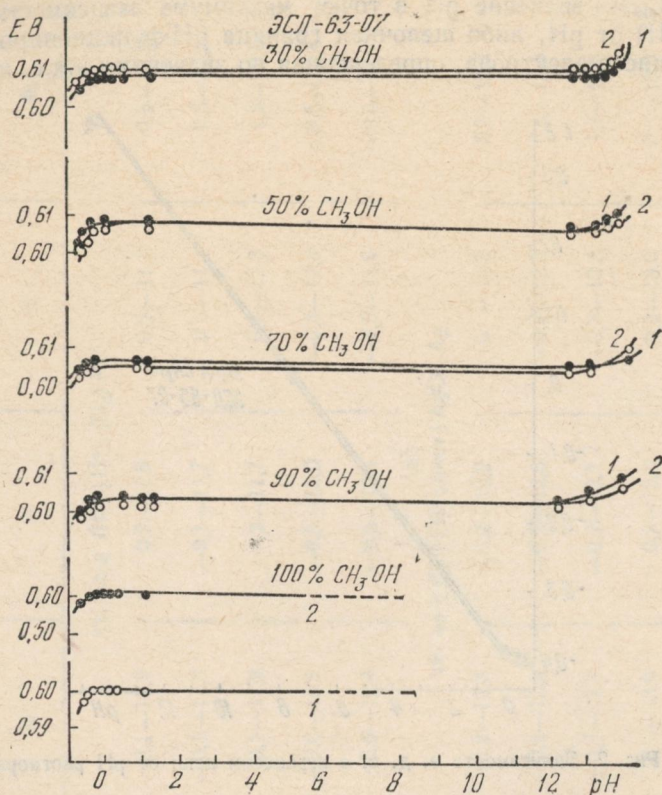


Рис. 1. Зависимость э. д. с. цепи без переноса от рН раствора

электроды в неводных средах, так как границы выполнения водородной функции в неводных растворителях зависят от марки стекла.

Изменение границ рН-функционирования стеклянных электродов, обратимых к иону водорода, при переходе от воды к органическим растворителям объясняется, как правило, изменением констант обмена ионов водорода и металла, содержащихся в стекле, на ионы водорода и металла, находящихся в растворе. Чем больше $K_{обм}$, тем при меньших значениях рН наблюдается нарушение водородной функции стеклянных электродов.

Произведена оценка констант обмена стеклянных электродов по уравнению Б. П. Никольского

$$pK_{\text{обм}} = 2pH_{\text{max}} - pK_s, \quad (5)$$

где pH_{max} — значение pH в точке максимума зависимости э.д.с. цепи (II) от pH , либо щелочная граница pH -функционирования стеклянного электрода, определенная по значениям э.д.с. цепи (I).

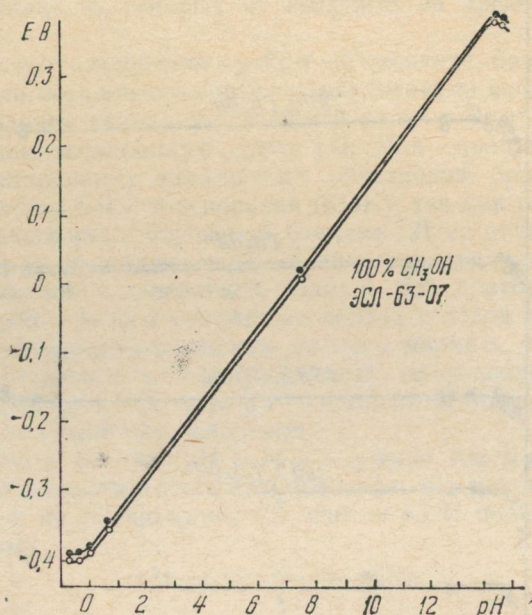


Рис. 2. Зависимость э. д. с. с переносом цепи от pH раствора

Результаты приведены в табл. 2. Наибольшее значение $pK_{\text{обм}}$ в системе метанол — вода имеют электроды марки ЭСЛ-63-07 и ЭСП-02-14. Эти же электроды имеют достаточно широкий предел pH -функционирования в кислой области и хорошую воспроизводимость измерений э.д.с., поэтому они могут быть рекомендованы для работы в метанол-водных средах в широком интервале pH .

Электроды марки ЭСЛ-43-07 и ЭСЛ-11Г-05 также могут быть использованы для измерений в системе метанол — вода с учетом их границ pH -функционирования. Менее всего пригодны для работы в органических растворителях электроды марки ЭСП-04-14, имеющие плохую воспроизводимость при измерении э.д.с.; границы применимости их резко сокращаются с увеличением содержания метанола в смеси.

Таблица 1

Границы рН-функционирования стеклянных электродов (в ед. рН)

Марка электрода	Массовое содержание метанола, %					
	0	30	50	70	90	100
ст. эл-д (H ⁺) H ⁺ (H ₂) Pt						
ЭСЛ-43-07	0 —12,0	0,1—11,9	0,2—11,9	0,2—11,4	0,5—11,0	—
ЭСЛ-11Г-05	—0,5—12,6	—0,1—11,9	—0,1—11,7	0 —11,4	0,5—11,2	—
ЭСП-04-14	0 —12,0	0,1—11,9	0,2—11,7	0,7—11,3	1,2— 9,0	—
ЭСЛ-63-07	0 —14,0	—0,6—13,4	—0,5—13,0	—0,5—12,8	—0,5—12,4	—0,5
ЭСП-02-14	—0,5—12,0	—0,6—12,4	—0,5—12,4	—0,5—11,9	—0,5—11,9	—0,5
ст. эл-д (H ⁺) H ⁺ мост AgCl, Ag						
ЭСЛ-43-07	0 —12,0	—0,2—12,3	—0,2—12,2	0 —12,2	0,5—12,2	1,0—13,8
ЭСЛ-11Г-05	—0,5—12,6	—0,4—12,5	—0,3—12,3	—0,4—12,2	0,4—12,3	0,7—14,7
ЭСП-04-14	0 —12,0	—0,3—12,8	—0,2—12,7	—0,3—12,3	1,3—12,8	1,0—13,0
ЭСЛ-63-07	0 —14,0	0 —13,0	0,2—13,0	0,2—13,0	0 —13,0	0,3—14,5
ЭСП-02-14	—0,5—12,0	0 —12,5	0 —12,3	—0,2—12,5	0 —12,0	0,3—14,0

Величины $pH_{\max}$ и $pK_{\text{обм}}$ для различных марок стеклянных электродов в системе метанол—вода

Марка стеклянного электрода	Массовое содержание метанола, %											
	0		30		50		70		90		100	
	$pK_S = 14,0$		$pK_S = 14,07$		$pK_S = 14,10$		$pK_S = 14,22$		$pK_S = 14,84$		$pK_S = 16,71$	
	$pH_{\max}$	$pK_{\text{об}}$	$pH_{\max}$	$pK_{\text{об}}$	$pH_{\max}$	$pK_{\text{об}}$	$pH_{\max}$	$pK_{\text{об}}$	$pH_{\max}$	$pK_{\text{об}}$	$pH_{\max}$	$pK_{\text{об}}$
ЭСЛ-43-07	12,0	10,0	11,9	9,7	11,9	9,7	11,4	8,6	11,0	8,0	13,8	10,9
ЭСЛ-11Г-05	12,6	11,2	11,9	9,7	11,7	9,3	11,4	8,6	11,2	7,6	14,7	12,7
ЭСП-04-14	12,0	10,0	11,9	9,7	11,7	9,3	11,3	8,4	9,0	5,2	13,0	9,3
ЭСЛ-63-07	14,0	14,0	13,4	12,7	13,0	11,9	12,8	11,4	12,4	10,0	14,5	12,3
ЭСП-02-14	12,0	10,0	12,4	10,7	12,4	10,7	11,9	9,6	11,9	9,0	14,0	11,3

Список литературы: 1. Границы применимости стеклянных электродов различных марок в смесях изопропилового спирта и ацетона с водой/В. В. Александров, Т. А. Бережная, Л. Т. Лебедева и др.— Электрохимия, 1977, 13, с. 610. 2. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика: Пер. с англ.— 2-е изд.— Л.: Химия, 1972.— 400 с. 3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы их очистки.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 518 с. 4. Rochester C. H. The Ionic Products of Water and Methanol in Methanol—Water Mixtures.— J. of the Chem Soc., Dalt. Trans., 1972, № 1, p. 5—8.

Поступила в редколлегию 14.11.84.

УДК 539.193

В. В. ЛИТИНСКАЯ

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ ДИМЕТИЛ-СУЛЬФОКСИДА И ДИМЕТИЛФОРМАМИДА В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

Среди физико-химических методов исследования в последнее время существенное место занимает метод дипольных моментов.

Дипольные моменты — важные молекулярные константы, характеризующие электрическую симметрию молекул. Они необходимы при изучении природы химической связи, оценке прочности донорно-акцепторных и межмолекулярных связей, в квантово-механических расчетах и т. д.

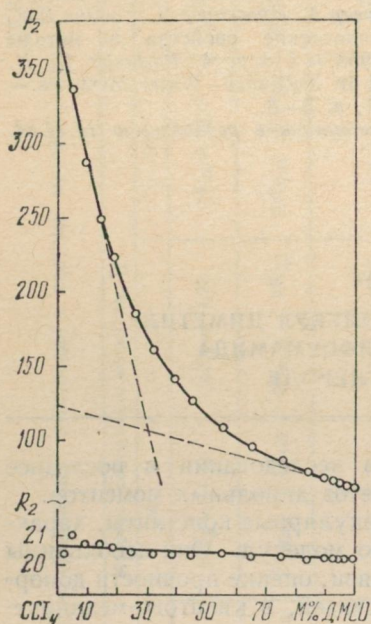
Определение дипольного момента практически основано на нахождении ориентационного эффекта полярных молекул в приложенном электрическом или электромагнитном поле. Рассчитанные величины дипольных моментов могут считаться достоверными только в том случае, если исключено межмолекулярное взаимодействие и молекула может свободно ориентироваться в действующем поле. Лучше всего измерения проводить в парах. Однако это трудно и не всегда возможно. Поэтому широко распространен метод определения дипольного момента, основанный на измерениях в разбавленных растворах полярного вещества в неполярном растворителе, например, в четыреххлористом углероде, бензоле, гексане и т. д. В справочной литературе [1] в основном и представлены дипольные моменты молекул в соответствующем растворителе. При этом расчеты проводятся по так называемому второму методу Дебая [2]:

$$\mu = 0,01283 \sqrt{(P_{2\infty} - R_{2\infty})T} \cdot 10^{-18} \text{ эл. ст. ед.}, \quad (1)$$

где $P_{2\infty}$, $R_{2\infty}$ — поляризация и рефракция растворенного вещества при бесконечном разведении.

Расчет поляризации и рефракции растворенного вещества проводят по уравнениям Дебая и Лорентца — Лоренца соответственно [3]. Для этого необходимо знать плотности, диэлектрические проницаемости и показатели преломления раствора и растворителя.

В данной работе проведен расчет дипольных моментов молекул диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФА) в четыреххлористом углероде (CCl_4) при 20°C . Экспериментальные данные были опубликованы ранее [4].



Концентрационные зависимости поляризации и рефракции ДМСО в CCl_4 при 20°C

На рисунке в качестве примера приведена концентрационная зависимость поляризации и рефракции для ДМСО. Зависимость рефракции линейна, наблюдается незначительный рост при уменьшении концентрации ДМСО. Поляризация — нелинейная функция состава. Ее можно представить в виде ломаной, т. е. двух пересекающихся прямых, уравнения которых получены по методу наименьших квадратов. Это дает два предельных значения поляризации. Значение $P_{2\infty}$, полученное при экстраполяции из разбавленной области, дает дипольный момент молекул растворенного вещества при отсутствии межмолекулярных взаимодействий растворенного вещества, сохраняется лишь эффект растворителя. Значение $P_{1\infty}$, экстраполированное из области концентрированных растворов, дает дипольный момент растворенного вещества с учетом межмолекулярного взаимодействия и эффекта среды.

В таблице приведены полученные значения.

Данные для разбавленной области хорошо согласуются с литературными. Сопоставление данных для разбавленной и концентрированных областей по каждому веществу позволяет сделать интересные выводы. Как видно из таблицы, дипольные моменты молекул ДМСО и ДМФА, полученные в концентрированной области, почти

Поляризации, рефракции и дипольные моменты исследуемых веществ

Вещество	$P_{2\infty}$ см ³		$R_{2\infty}$ см	$n \cdot 10^{18}$ эл. ст. ед.		
	из разбавленной области	из концентрированной области		из разбавленной области	из концентрированной области	Данные работы [1]
ДМСО	376	123,5	20,66	4,14	2,23	3,90
ДМФА	310	128,6	20,24	3,74	2,29	3,44

в два раза меньше полученных из разбавленных областей. Это позволяет предположить, что ДМСО и ДМФА в концентрированных растворах ассоциированы с преимущественной антипараллельной ориентацией диполей.

Список литературы: 1. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам.— М., 1971.— 414 с. 2. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии.— Л.: Химия, 1968. 246 с. 3. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии.— Л.: Химия, 1983.— 350 с. 4. Хименко М. Т., Гриценко Н. Н. Структурный фактор Кирквуда для жидкостей и смесей.— Деп. № 1026 Ук-Д-83 от 20.09.83. УкрНИИНТИ.— 60 с.

Поступила в редколлегию 20.12.84.

УДК 543.8

В. В. ЛИТИНСКАЯ

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук

Е. М. ВЕШОВАТАЯ

ФАКТОР КИРКВУДА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ

При изучении диэлектрических свойств жидкостей и растворов в последнее время уделяют большое внимание фактору Кирквуда [1—3].

Структурный фактор Кирквуда (g) является функцией температуры и может служить мерой степени затрудненности молекулярной ориентации, возникающей за счет короткодействующих межмолекулярных сил:

$$g = 1 + z \overline{\cos \eta}, \quad (1)$$

где z — среднее координационное число молекул жидкости; $\overline{\cos \eta}$ — средний косинус угла между направлениями диполей двух соседних молекул.

В соответствии с теорией Кирквуда—Фрелиха, для «нормальных» жидкостей структурный фактор равен 1. Для ассоциированных жидкостей значение g сильно отличается от 1. Классификация жидкостей основана на характере изменения фактора g с температурой.

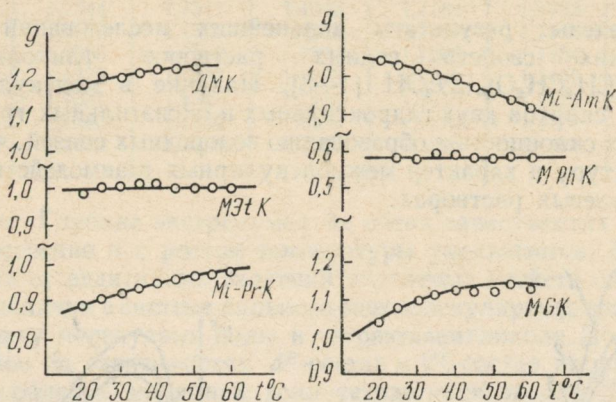
В работе измерены плотности, диэлектрические проницаемости и показатели преломления некоторых кетонов в интервале температур от 293,15 К до 333,15 К. Методика измерений описана в [4]. В таблице приведены экспериментальные данные. На основе этих данных по формуле Фрелиха [5] рассчитаны структурные факторы Кирквуда. Зависимости их от температуры представлены на рисунке. Для метилэтилкетона (МЭтК) $g = 1$ во всем интервале температур, что характерно для неассоциированных жидкостей, у которых дипольное взаимодействие не наблюдается. Для метилизопропилкетона (Ми-ПрК) ориентация диполей антипараллельная, а для

Плотности (d), диэлектрические проницаемости (ε) и показатели преломления (n_D)
некоторых кетонов в интервале температур от 293,15 К до 333,15 К

ТК	ДМК			МЭтК			Ми-PrК		
	$d \cdot 10^{-3}$ кг/см ³	ε	n_D	$d \cdot 10^{-3}$ кг/см ³	ε	n_D	$d \cdot 10^{-3}$ кг/см ³	ε	n_D
293,15	0,79091	21,13	1,35897	0,80762	18,56	1,37935	0,92945	10,37	1,44193
298,15	0,78518	20,82	1,35617	0,80242	18,31	1,37657	0,92466	10,34	1,44036
303,15	0,77940	20,32	1,35353	0,79715	17,82	1,37413	0,91968	10,25	1,43879
308,15	0,77359	19,98	1,35073	0,79192	17,54	1,37153	0,91508	10,19	1,43720
313,15	0,76772	19,60	1,34811	0,78654	17,13	1,36905	0,91024	10,05	1,43577
318,15	0,76189	19,12	1,34543	0,78110	16,67	1,36657	0,90536	9,89	1,43400
323,15	0,75584	18,68	1,34264	0,77563	16,27	1,36398	0,90036	9,71	1,43252
328,15	—	—	—	0,77031	15,86	1,36139	0,89558	9,62	1,43085
333,15	—	—	—	0,76484	15,42	1,35876	0,89070	9,53	1,42946

	Ми-AmK			MPhK			MGK		
293,15	0,82145	13,53	1,41258	—	—	—	0,82176	9,51	1,41835
298,15	0,81782	13,11	1,41069	1,02341	17,44	1,53179	0,81760	9,47	1,41616
303,15	0,81397	12,64	1,40878	1,01907	17,03	1,52941	0,81344	9,39	1,41392
308,15	0,81026	12,28	1,40620	1,01476	16,82	1,52698	0,80932	9,33	1,41170
313,15	0,80660	11,86	1,40485	1,01046	16,46	1,52469	0,80520	9,18	1,40959
318,15	0,80263	11,41	1,40303	1,00598	16,05	1,52235	0,80098	8,95	1,40736
323,15	0,79881	11,02	1,40104	1,00158	15,71	1,52006	0,79675	8,84	1,40524
328,15	0,79506	10,65	1,39919	0,99744	15,39	1,51774	0,79262	8,66	1,40300
333,15	0,79118	10,27	1,39747	0,99314	15,02	1,51536	0,78827	8,54	1,40076

метилизоамилкетона (Mi-AmK) — параллельная. Диметилкетон (ДМК) и метилгексилкетон (МГК) характеризуются удалением фактора Кирквуда от 1 с ростом температуры, что обусловлено типичным диполь-дипольным взаимодействием. Для метилфенилкетона (MPhK) $g = 1$ и не изменяется с температурой. Это обычно характерно для жидкостей, образующих водородные связи между молекулами. Для кетонов возможность образовывать самоассоциаты за счет водородных связей может быть связана, в первую очередь,



Температурные зависимости факторов Кирквуда исследуемых кетонов

с наличием енольной формы. Тогда для MPhK следует предположить достаточное количество енольной формы в жидкой фазе в данном интервале температур.

Список литературы: 1. Процессы комплексообразования в системе диметилсульфоксид—вода. 1. Равновесные диэлектрические свойства /Н. М. Галиярова, М. И. Шахпаронов. Рукопись деп. в ВИНТИ 07.10.76. № 3613—76. Деп. 2. *Liszi I., Papp E., Ruff I.* Field—dependent Kirkwood—Factor in the Non-linear Dielectric Behaviour of binary Liquid Mixtures.— *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1982, 72, N 1, p. 915—922. 3. *Tremaine P. R., Dixon R.S.* Empirical Correlations between Solvent Properties and the Optical Excitation Energies of Solvated Electrons.— *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, N 2, p. 224—226. 4. *Хименко М. Т., Литинская В. В.* Избыточные диэлектрические проницаемости и объемы некоторых смешанных растворителей при разных температурах.— *Вестн. Харьк. ун-та*, 1980, № 202. *Вопр. физ. химии*, вып. 11, с 3—7. 5. *Шахпаронов М. И.* Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей.— М.: Изд-во МГУ, 1963.— 282 с.

Поступила в редколлегию 20.12.84.

Г. Д. ЮХНО,
А. П. КРАСНОПЕРОВА, канд. хим. наук,
В. И. ЮХНО

ПЛОТНОСТЬ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ВОДА — ТЕТРАЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Приведены результаты дальнейших исследований физико-химических свойств водных растворов гликолей ряда $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH}$ [1—3]. Наличие в молекулах двухатомных спиртов двух гидроксильных и оксиэтильных групп определяет их склонность к образованию водородных связей, что влияет на структуру и характер межмолекулярных взаимодействий в водно-гликолевых растворах.

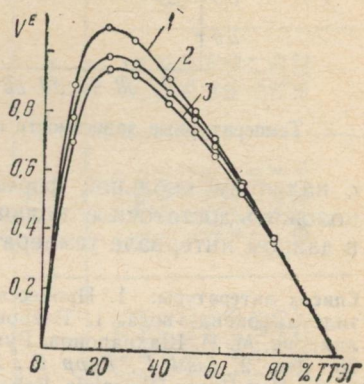
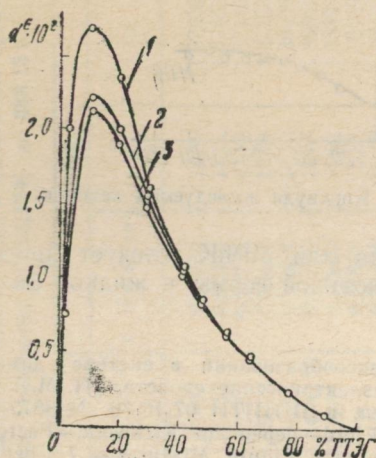


Рис. 1. Концентрационная зависимость отклонения плотности от аддитивности в системе вода — тетраэтиленгликоль:

1 — 273,15 К; 2 — 298,15 К; 3 — 318,15 К

Рис. 2. Зависимость V^E от состава системы вода — тетраэтиленгликоль:

1 — 273,15 К; 2 — 298,15 К; 3 — 318,15 К

Измерена плотность системы вода—тетраэтиленгликоль (ТТЭГ) во всей области концентраций при температурах 273,15—318,15 К. Ошибка измерений не превышала $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г/см³. Из полученных данных (таблица) по плотности растворов рассчитаны отклонения плотности от аддитивности (рис. 1), псевдомольные объемы смешанных растворов и их отклонения от аддитивных значений (рис. 2).

Отклонения плотности от аддитивности положительны, отклонения псевдомольного объема — отрицательны во всей области концентраций. Это свидетельствует о том, что образование смесей идет

Молярная доля ТЭГ, %	Температура, К					
	273,15	278,15	288,15	298,15	308,15	318,15
9,72	1,1022	1,0988	1,0950	1,0880	1,0835	1,0800
21,37	1,1258	1,1226	1,1164	1,1104	1,1060	1,1026
27,41	1,1296	1,1262	1,1202	1,1142	1,1098	1,1068
40,86	1,1344	1,1311	1,1248	1,1184	1,1143	1,1112
48,92	1,1357	1,1325	1,1264	1,1201	1,1160	1,1127
56,82	1,1365	1,1332	1,1271	1,1208	1,1164	1,1134
64,09	1,1372	1,1337	1,1275	1,1213	1,1169	1,1138
77,36	1,1381	1,1347	1,1286	1,1219	1,1175	1,1144
88,99	1,1386	1,1352	1,1288	1,1222	1,1178	1,1147
100,0	1,1390	1,1356	1,1292	1,1226	1,1182	1,1152

со сжатием. Глубина экстремумов на обеих зависимостях изменяется существенно и с ростом температуры уменьшается. Большие отклонения от аддитивных значений изучаемых свойств свидетельствуют о наличии в системе сильного межмолекулярного взаимодействия между молекулами воды и тетраэтиленгликоля. Положения экстремумов на зависимостях d^E -состав и VE -состав не совпадают и лежат в области молярной доли тетраэтиленгликоля 10—20 %. По-видимому, в системе образуются ассоциаты переменного состава, которые содержат от четырех до восьми молекул воды на одну молекулу тетраэтиленгликоля. Такой состав ассоциатов хорошо согласуется с данными, полученными методом ЯМР [4].

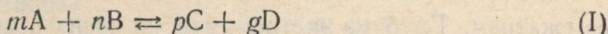
Список литературы: 1. Красноперова А. П., Юхно Г. Д., Лебединец Т. И. Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости системы вода—этиленгликоль. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236. Физ. химия растворов. Электрохимия, с. 90—91. 2. Юхно Г. Д., Красноперова А. П. Влияние числа оксигенных групп на характер межмолекулярного взаимодействия в водных растворах полигликолей. — В кн.: VI Менделеев. дискус. Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне: Тез. докл. Х., 1983, с. 306. 3. Красноперова А. П., Юхно Г. Д., Казаров А. Э., Барабаш Н. А. Влияние числа оксигенных групп на растворяющую способность гликолей. — В кн.: III Всесоюз. сов. Пробл. сольватации и комплексобразования в растворах: Тез. докл. Иваново, 1984, с. 201. 4. Зинченко В. Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в водных растворах полигликолей, некоторых белков и аминокислот методом ЯМР: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Х., 1978. — 22 с.

Поступила в редколлегию 22.10.84

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук,
А. И. ЗУДОЧКИНА,
Н. Ф. ГРИНЕВА, канд. хим. наук

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ РАБОТЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ И ИОДИСТЫМ КАЛИЕМ

Пределом протекания обратимой химической реакции при данных условиях является достижение системой состояния химического равновесия, количественной характеристикой которого является константа равновесия. Для обратимой реакции



константа химического равновесия выразится уравнением

$$K_a = \frac{[D]^g \gamma^g [C]^p \gamma^p}{[A]^m \gamma^m [B]^n \gamma^n}, \quad (1)$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ — равновесные концентрации реагирующих веществ; γ — коэффициент активности; p , g , m , n — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Для химической реакции с газообразными веществами

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}, \quad (2)$$

где

$$\Delta v = \sum v_{\text{кон}} - \sum v_{\text{нач}}. \quad (3)$$

Состояние химического равновесия является наиболее энергетически выгодным $[G_{p,T} = \min]$, поэтому в ходе реакции система из произвольного неравновесного состояния переходит в равновесное самопроизвольно.

Величина максимальной полезной работы химической реакции или эквивалентной ей убыли изохорного потенциала связана с величинами

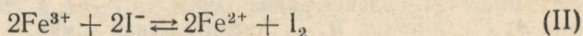
$$A_{V \max} = -\Delta F_{V,T} = 2,303RT \left(\lg K_a - \lg \frac{a_D^g a_C^p}{a_A^m a_B^n} \right) \quad (4)$$

или в стандартных условиях

$$A_{V \max} = -\Delta F_{V,T}^0 = 2,303 RT \lg K_a. \quad (5)$$

Из уравнения изотермы Вант-Гоффа (4) следует, что одна и та же реакция может идти как в прямом, так и в обратном направлениях, и ее направление определяется соотношением между активностями (концентрациями) реагирующих веществ и продуктов реакции. Если $A_{\max} > 0$, то это указывает на прохождение реакции в прямом направлении, если $A_{\max} < 0$ — в обратном.

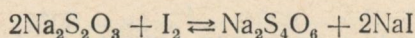
В растворе реакция между FeCl_3 и KI происходит по уравнению



и константа равновесия этой реакции будет равна

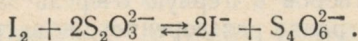
$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2} \quad (6)$$

Для определения константы равновесия необходимо установить равновесные концентрации компонентов реакции. Их определяют титрованием проб исследуемого раствора раствором тиосульфата натрия с известной концентрацией после достижения равновесия. При этом проходит реакция



или

(III)



В качестве индикатора добавляют раствор крахмала. Количество тиосульфата натрия, вступившего в реакцию, эквивалентно количеству свободного иода, выделившегося в результате реакции (II). Конец реакции (III) определяют по исчезновению синего окрашивания иодкрахмального соединения. По количеству рабочего раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, определяют концентрацию всех компонентов раствора.

В состоянии химического равновесия концентрации всех компонентов химической реакции (II) (равновесные концентрации) во времени не изменяются, на что указывают равные количества тиосульфата натрия при повторных титрованиях.

Экспериментальная часть. Реактивы: 0,01М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,04М раствор KI ; 0,04М раствор FeCl_3 ; 1% раствор крахмала.

Наполняют бюретку для титрования 0,01 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Смешивают в колбе 50 мл 0,04М раствора KI и 50мл 0,04М раствора FeCl_3 . После сливания отбирают 10 мл полученного раствора, добавляют несколько капель раствора крахмала и титруют раствор через определенные промежутки времени.

Для определения константы равновесия прежде всего необходимо убедиться в установлении равновесия в системе. С этой целью отбирают пробы и проводят титрование через 1,5; 2; 2,5; 3 часа после начала реакции. Об установлении равновесия свидетельствует одинаковое количество раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование в разных пробах.

По определенным экспериментально концентрациям реагентов вычисляют константу равновесия K_c , а по уравнению (5) вычисляют максимальную работу реакции в стандартных условиях.

Список литературы: 1. Курс физической химии/Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин и др.— М.: Химия, 1969.— Т. 1. 314 с. 3. Базезин С. А., Ерофеев Б. В., Подобаев Н. И. Основы физической и коллоидной химии.

—М.: Просвещение, 1975, с. 77—92. 3. *Каданер Л. І.* Фізична і колоїдна хімія. —К.: Вища шк. Головне вид-во, 1983, с. 57—67. 4. *Логинов Н. Я., Воскресенский А. Г., Солодкин И. С.* Аналитическая химия. — М.: Просвещение, 1975, с. 360—364.

Поступила в редколлегию 27.12.84

УДК 541.11: 541.135.2

О. Н. КАЛУГИН, С. М. ГУБСКИЙ

РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Получение точных и надежных данных по электропроводности электролитных растворов в первую очередь зависит от точности определения концентрации растворенного вещества. Для определения констант ассоциации (K_A) предельной молярной электропроводности (λ_0) и параметра наибольшего сближения ионов (R), как известно, исследуют зависимость электропроводности от молярной концентрации электролита.

В кондуктометрической практике растворы в большинстве случаев готовят весовым методом, позволяющим определять массовую концентрацию $\bar{m}$, как количество молей растворенного вещества в 1 кг раствора (моль/кг) [1]:

$$m = \bar{m} \cdot 10^3 M^{-1} G^{-1}, \quad (1)$$

где m — масса соли (г) с молярной массой M (г/моль), содержащаяся в G граммах раствора.

Молярная концентрация C (моль/дм³) связана с массовой концентрацией $\bar{m}$ уравнением

$$C = \bar{m} d, \quad (2)$$

где d — плотность раствора в г/см³.

Концентрационную зависимость плотности разбавленных растворов электролитов обычно описывают уравнением [1, 2]

$$d = d_0 + Bm, \quad (3)$$

где d_0 — плотность растворителя; B — концентрационный коэффициент, определяемый экспериментально.

Таким образом, для определения плотности раствора по уравнению (3) необходим дополнительный денсиметрический эксперимент.

В данной работе предлагается метод расчета плотности разбавленных растворов солей в широком диапазоне температур, не требующий специального экспериментального изучения концентрационной зависимости плотности растворов. Суть метода заключа-

ется в следующем. Предположим, что при образовании раствора выполняется одно из условий образования идеального раствора: объем раствора равен сумме объемов компонентов

$$V = V_0 + V_c. \quad (4)$$

Здесь V , V_0 , V_c — объемы раствора, растворителя и соли соответственно. Плотность раствора, по определению, — это отношение массы раствора G к объему раствора V :

$$d = GV^{-1}. \quad (5)$$

Для массы раствора $G = 1000$ г объемы соли и растворителя будут выражаться соотношениями

$$V_c = md_c^{-1} = \bar{m} Md_c^{-1}, \quad (6)$$

$$V_0 = (1000 - m) d_0^{-1} = (1000 - \bar{m}M) d_0^{-1}. \quad (7)$$

Подстановка уравнений (4), (6), (7) в (5) дает

$$d = 10^3 [\bar{m}Md_c^{-1} + (1000 - \bar{m}M) d_0^{-1}]^{-1}. \quad (8)$$

Преобразовав уравнение (8), получим

$$d = d_0 d_c [d_c - \bar{m}M \cdot 10^{-3} (d_c - d_0)]^{-1}. \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что для вычисления плотности раствора при заданной температуре необходимо знать плотность соли (d_c) и растворителя (d_0), весовую концентрацию ($\bar{m}$) и молярную массу соли (M).

Для проверки предложенного метода были использованы прецизионные данные по плотности растворов NaI в диметилсульфоксиде (ДМСО) в интервале температур 20—50° С [3]. Для расчета плотностей по уравнению (9) были взяты $M = 149,8942$ г/моль [4], $d_c = 3,665$ г/см³ [5].

Плотность соли в рассматриваемом интервале температур принималась неизменной. Плотности растворителя, а также молярные концентрации и плотности растворов NaI в ДМСО для вычисления весовой концентрации $\bar{m}$ из уравнения (2) брали из табл. 1 работы [3]. Рассчитанные и экспериментальные [3] плотности (г/см³) растворов NaI в ДМСО приведены в таблице.

Как видно из таблицы, до концентраций порядка $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (максимальная концентрация, используемая в кондуктометрических расчетах для определения λ_0 , K_A и R) разности (Δ) между экспериментальными и расчетными значениями плотности не превышает 0,01 %. При увеличении концентраций до 0,1 моль/кг погрешность расчета возрастает до 0,1 %. Важным результатом сравнения расчетных и экспериментальных величин плотности растворов NaI в ДМСО является то, что погрешность расчета практически не изменяется с повышением температуры. Это может служить основанием для использования уравнения (9) в широком температурном интервале.

T °C	20			30			40			50		
$d_0, \text{Г/СМ}^2$	1,10046			1,09036			1,08026			1,07016		
$\bar{m} \cdot 10^3, \text{МОЛЬ/КГ}$	расч.	эксп.	$\Delta \cdot 10^5$	расч.	эксп.	$\Delta \cdot 10^5$	расч.	эксп.	$\Delta \cdot 10^5$	расч.	эксп.	$\Delta \cdot 10^5$
74	1,10055	1,10052	3	1,09045	1,09042	3	1,08034	1,08032	2	1,07024	1,07022	2
137	1,10061	1,10058	3	1,09051	1,09048	3	1,08041	1,08038	3	1,07031	1,07028	3
274	1,10078	1,10074	4	1,09067	1,09064	3	1,08057	1,08054	3	1,07047	1,07044	3
458	1,10099	1,10098	1	1,09087	1,09088	1	1,08078	1,08078	0	1,07068	1,07068	0
675	1,10124	1,10127	3	1,09114	1,09117	3	1,08103	1,08107	4	1,07093	1,07097	4
782	1,10136	1,10141	5	1,09126	1,09131	5	1,08115	1,08121	6	1,07105	1,07111	6
1258	1,10191	1,10199	7	1,09181	1,09189	7	1,08170	1,08179	9	1,07159	1,07169	10
2174	1,10297	1,10314	17	1,09286	1,09304	18	1,08275	1,08294	19	1,07264	1,07284	20
3523	1,10454	1,10481	27	1,09444	1,09471	27	1,08430	1,08461	31	1,07418	1,07451	33
5657	1,10703	1,10749	46	1,09689	1,09739	50	1,08676	1,08729	53	1,07662	1,07719	67
10783	1,11304	1,11398	94	1,10288	1,10388	100	1,09272	1,09378	106	1,08255	1,08368	113

Список литературы: 1. Barthel J., Fenerlein F., Neueder R. Calibration of Conductance Cells at various Temperatures.—J. Solut. Chem., 1980, 9, N 3, p. 209—219. 2. Эванс Д. Ф., Матесич М. А. Измерение и интерпретация электропроводности растворов электролитов.— В кн.: Методы измерения в электрохимии. М.: Мир, 1977, 2, с. 10—69. 3. Козлов И. Л., Новоселов Н. П. Плотности растворов иодида натрия в диметилсульфоксиде.— В кн.: Проблемы термодинамики растворов: Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1982, вып. 121, с. 153—158. 4. Лазарев А. И., Харлов И. П., Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Справочник химика-аналитика.— М.: Металлургия, 1976.— 184 с. 5. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник.— 2-е изд.— Л.: Химия, 1978.— 392 с.

Поступила в редколлегию 20.12.84.

УДК 532.88

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук,
С. М. ГУБСКИЙ

РАСТВОРИМОСТЬ И ЭНЕРГИЯ СОЛЬВАТАЦИИ NaI В СМЕСЯХ МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛФОРМАМИДА ПРИ 298,15 К

При исследовании растворимости и энергии сольватации NaI в бинарных смесях ацетонитрила с бензолом и мезитиленом [1, 2] обнаружено отклонение от линейности $\lg S - 1/\epsilon$ и $\sum_i \Delta G_i^{\text{сол}} - 1/\epsilon$ в области диэлектрической проницаемости $\epsilon \approx 13-15$, установлено влияние неполярного компонента на растворимость и энергию сольватации. Обнаруженные закономерности объяснены структурными изменениями в растворе с изменением состава смешанного растворителя.

С целью дальнейшего выяснения влияния природы смешанного растворителя на закономерности изменения электролитных свойств, исследованы растворимость, энергия сольватации ионов и недиссоциированных частиц NaI в бинарных смесях метанола и диметилформамида (ДМФА).

Компоненты смешанного растворителя имеют близкие значения диэлектрических проницаемостей, но сильно отличаются по природе и полярности. Метанол—протонный, сильно ассоциированный через Н-связи растворитель. ДМФА—апротонный диполярный растворитель, не имеющий водородных связей.

Растворители очищали по известным методикам: метанол [3], ДМФА [4]; NaI был квалифицирован ос.ч., перед использованием досушивали при 100 °С до постоянной массы.

Плотности смесей измеряли пикнометрическим методом, диэлектрическую проницаемость на мостовой установке [5] на частоте 1 МГц. Растворимость определяли методом плазменно-эмиссионной фотометрии.

Данные по растворимости использованы для вычисления энергии сольватации по формуле

$$\sum_i \Delta G_{iM}^{\text{сол}} = \sum_i \Delta G_{iH_2O}^{\text{сол}} + \nu RT \ln \gamma_0, \quad (1)$$

где $\sum_i \Delta G_{iM}^{\text{сол}}$, $\sum_i \Delta G_{iH_2O}^{\text{сол}}$ — энергия сольватации ионов Na^+ , I^- в неводном и в воде соответственно, $\ln \gamma_0$ — первичный эффект среды,

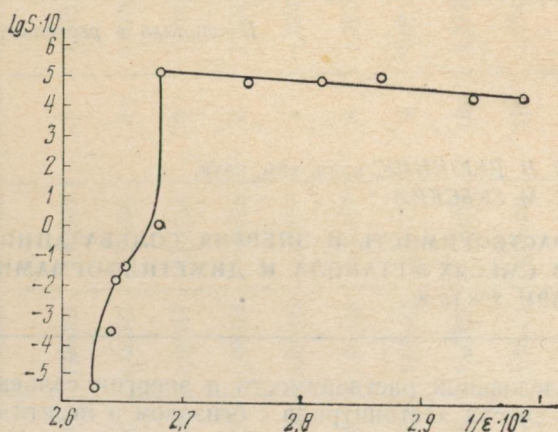


Рис. 1. Зависимость $\lg S \text{ NaI}$ от $1/\epsilon$ в смесях метанола и диметилформамида

вычисляемый по формуле:

$$\ln \gamma_0 = \ln \frac{S^M}{S_{H_2O}^M} + \ln \frac{f_{\pm}^M}{f_{H_2O}^M}, \quad (2)$$

где S^M , $S_{H_2O}^M$, $f_{\pm}^M$, $f_{H_2O}^M$ — растворимость и коэффициенты активности насыщенного раствора NaI в неводном растворителе и в воде.

Оценку коэффициентов активности насыщенных растворов NaI производили на основании уравнения для термодинамической константы диссоциации

$$K = \frac{\alpha^2 S f_{\pm}^2}{(1 - \alpha) f_0}, \quad (3)$$

где α — степень диссоциации NaI , рассчитанная на основании кондуктометрических данных; f_0 — коэффициент активности недиссоциированной части (при расчетах принимался равным 1).

В насыщенных растворах взаимодействие между ионами становится значительным, что приводит к уменьшению подвижности ионов. Учет этих изменений производили по методу Шедловского

[6]. Константы диссоциации, предельные молярные электропроводности и молярные электропроводности насыщенных растворов смесей метанола и ДМФА с NaI получены в лаборатории ранее.

Коэффициенты активности насыщенных растворов NaI в воде вычисляли по формуле

$$\Delta G_{\text{раст}}^0 = \Delta G_{\text{гидр}} + \Delta G_{\text{кр. р}} = \nu RT \ln a_{\text{нас}} = \nu RT \ln S^{\text{H}_2\text{O}} + \nu RT \ln f_{+}^{\text{H}_2\text{O}}, \quad (4)$$

где $\Delta G_{\text{раст}}^0$ — энергия растворения NaI, $-\Delta G_{\text{гидр}}$ — энергия гидратации NaI, $-\Delta G_{\text{кр. р}}$ — энергия кристаллической решетки, вычислен-

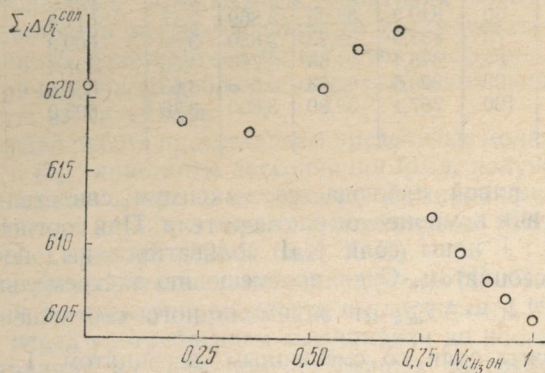


Рис. 2. Зависимость $-\sum \Delta G_i^{\text{сол}}$ от мольной доли метанола в смесях метанола и диметилформамида

ная на основании данных по $\Delta H_{\text{кр. р}}$ и $\Delta S_{\text{кр. р}}$ [7]. Растворимость взята из [8], энергия гидратации — из [9].

Результаты расчетов приведены в таблице. Свойства растворов электролитов зависят не только от межмолекулярного взаимодействия и сольватации ионов, но и от взаимодействия недиссоциированных частиц с растворителем. Для расчета энергии сольватации недиссоциированных частиц использован цикл Измайлова [9], откуда следует

$$\Delta G_{\text{нед}} = \Delta G_{\text{кр. р}} + \Delta G_{\text{суб}} - \Delta G_{\text{дис}} + \sum_i \Delta G_i^{\text{сол}}, \quad (5)$$

где $-\Delta G_{\text{суб}}$, $-\Delta G_{\text{дис}}$ — энергии сублимации и диссоциации электролита в растворителе соответственно. Значение $\Delta G_{\text{суб}}$ взято из [10].

Теория предусматривает линейную зависимость $\lg S$ от $1/\epsilon$ [9], но, как видно из рис. 1, она нелинейна. На кривой $\lg S - 1/\epsilon$ наблюдается ярко выраженный максимум в смеси, мольное содержание метанола в которой $\sim 60\%$.

Зависимость суммарной энергии сольватации ионов Na^+ , I^- от состава смешанного растворителя носит сложный характер

№ смеси	Содержание CH ₃ OH, %		ρ кг/м ³	ϵ	S моль/л	lg γ_0	$-\sum_i \Delta G_i^{\text{сол}}$ кДж/моль	$-\Delta G_{\text{нед}}$ кДж/моль
	моляр- ное	массо- вое						
1	0	0	944,5	37,70	0,350	2,37	620,9	152,2
2	20	10	929,0	37,60	0,537	2,61	618,1	150,0
3	36	20	913,0	37,56	0,860	2,68	617,3	152,9
4	49	30	897,0	37,37	0,900	2,40	620,5	156,5
5	60	40	881,0	37,01	1,560	2,18	623,1	157,9
6	70	50	865,1	36,97	4,100	2,07	624,3	161,7
7	77	60	849,2	36,05	3,869	3,17	611,9	148,8
8	84	70	833,9	35,23	3,850	3,39	609,3	145,9
9	90	80	818,1	34,63	3,760	3,55	607,4	144,0
10	95	90	803,5	33,73	3,600	3,63	606,5	141,9
11	100	100	787,1	32,80	3,500	3,76	605,0	136,8

(рис. 2). На кривой наблюдается максимум, свидетельствующий о взаимодействии компонентов растворителя. При соотношении компонентов $\sim 1:1$ ионы соли NaI сольватированы, по-видимому, смешанным ассоциатом. Судя по смещению экстремальных значений — $\sum_i \Delta G_i^{\text{сол}}$ и $-\Delta G_{\text{нед}}$ от эквимольного соотношения, существуют сольваты соли со смешанным ассоциатом 1:2 (ДМФА к метанолу), чему способствует и ассоциация метанола при 298,15 К в димеры. Эти предположения подтверждаются также данными денсиметрических исследований системы метанол–ДМФА [11].

Список литературы: 1. Вьюнник И. Н., Жолновач А. М., Пиголь Д. Н. Растворимость и энергия сольватации NaI в смесях ацетонитрила и мезитилена при 25 °С. — Журн. физ. химии, 1977, 51, с. 2637–2639. 2. Вьюнник И. Н., Жолновач А. М. Растворимость и энергия сольватации NaI в смесях ацетонитрила и бензола при 25 °С. — Журн. физ. химии, 1980, 54, с. 861–864. 3. Гаррисон Д., Лард Л. Практическая спектроскопия. — М.: Изд-во иностр. лит., 1950, с. 444. 4. Ames D., Sears P. The conductance of some potassium and sodium salts in dimethylformamide at 25. — J. Phys. Chem., 1955, 59, p. 16. 5. Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Котенко А. А. Мост для диэлькометрических измерений сильнопоглощающих сред на радиочастотах. — Приборы и техника эксперимента, 1961, № 4, с. 92–95. 6. Shedlowsky T. Computation of ionization constants and Limiting conductance values from conductivity measurements. — J. Franklin Inst., 1938, 255, p. 739–743. 7. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 404 с. 8. Справочник по растворимости: Т. 1. — М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 10. 9. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. — Х.: Изд-во Харьк. ун-та. 1959. — 958 с. 10. Сухотин А. М. Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. — М.: Госхимиздат, 1959. — 96 с. 11. Грантан В. А., Кириллова О. Г. Физико-химическое исследование систем, образованных метиловым спиртом с циклогексаном и диметилформамидом. — Журн. прикл. химии, 1972, 45, с. 383.

Поступила в редколлегию 20.12.84.

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук,

С. А. БЕЛОУС,

А. М. ЖОЛНОВАЧ, канд. хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИССОЦИАЦИЮ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ В СМЕСЯХ АЦЕТОНИТРИЛА И ЭТИЛАЦЕТАТА

Исследование влияния температуры на диссоциацию электролитов в смешанных неводных растворителях позволяет получить сведения о влиянии межмолекулярного взаимодействия компонентов смешанного растворителя на свойства растворов электролитов и понять причины часто наблюдаемых отклонений свойств растворов электролитов от линейности.

В настоящей работе представлены предельные молярные электропроводности (λ_0), константы диссоциации (рК), полученные из кондуктометрических данных, а также термодинамические параметры диссоциации для LiClO_4 в смесях ацетонитрила (CH_3CN) и этилацетата (ЭтАс) при 278—328 К (шаг 10 К).

Очищали растворители по методике работы [1]. Чистоту их контролировали по электропроводности и плотности; LiClO_4 квалификации о.ч. перед употреблением высушивали до постоянной массы. Смеси составляли из свежеприготовленных растворителей объемным методом. Электропроводность измеряли в интервале концентраций электролита $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л компенсационным методом [2]. Точность термостатирования $\pm 0,05^\circ$; λ_0 и рК рассчитывали по методу последовательных приближений Шидловского на ЭВМ М-222. Наибольшие ошибки определения λ_0 и рК соответственно равны $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$ /м 2 · моль и $\pm 0,02$ ед. рК.

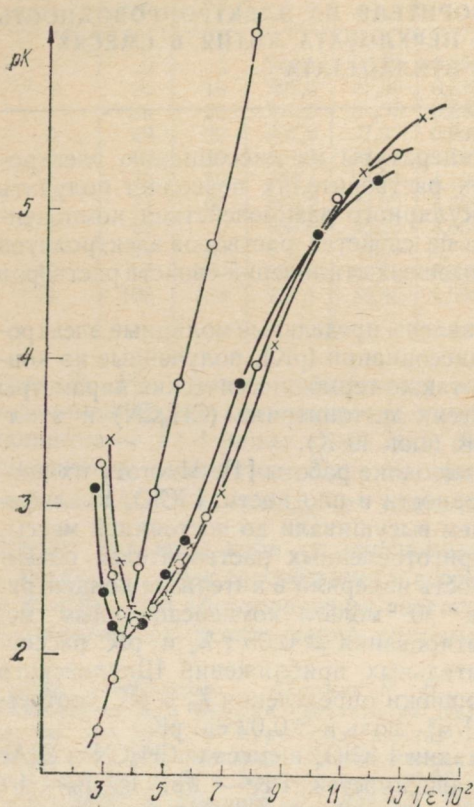
При исследовании диссоциации LiClO_4 в смесях CH_3CN и ЭтАс установлена нелинейность зависимостей $\text{РК} - 1/\epsilon$, $\lg \lambda_0 \eta_0 - 1/\epsilon$ и инверсия силы электролита с температурой в изодиэлектрических смесях CH_3CN и ЭтАс в области диэлектрических проницаемостей $\epsilon \approx 22$ и $\epsilon \approx 9$ (рисунк). Обнаруженные закономерности в изменении силы и подвижности LiClO_4 связываются со структурными изменениями в смешанном растворителе, с влиянием температуры на ассоциативно-диссоциативные равновесия в смешанном растворителе.

Физико-химический анализ [3] бинарного растворителя CH_3CN —ЭтАс указывает на наличие взаимодействия между компонентами, приводящего к образованию смешанных ассоциатов состава $\sim 3 : 1 (\text{CH}_3\text{CN} \text{ к ЭтАс})$. Это соответствует минимуму на зависимости рК от $1/\epsilon$.

При добавлении неассоциированного ЭтАс к ассоциированному CH_3CN разрушаются димеры CH_3CN и образуются смешанные ас-

социаты [4]. Процессы, протекающие в смешанном растворителе, влияют на сольватационные равновесия и на диссоциацию перхлората лития.

В чистом ацетонитриле существует равновесие между свободными ионами и контактными ионными парами [5]. Добавление не-



Зависимость pK от $1/\epsilon$, LiClO_4 в смесях CH_3CN и EtAc при ● — 278 К, ○ — 298 К, × 318 К (● — 298 К, рассчитанные по Фуоссу)

В изомольных растворителях с ростом температуры сила LiClO_4 падает. Инверсия силы LiClO_4 с температурой в изодиэлектрических растворителях связана с дифференцирующим действием [7] температуры на ассоциативно-диссоциативные процессы в растворителе.

Свободную энтальпию диссоциации вычисляли по уравнению $\Delta G_g = -RT \ln K_g$. Энтропию диссоциации (ΔS_g) находили дифференцированием ΔG_g по температуре, а энтальпию (ΔH_g) — по уравнению Гиббса—Гельмгольца. Результаты вычислений представлены в таблице. Максимальная относительная погрешность составляет для $\Delta G_g = \pm 1,2\%$, для ΔH_g и $\Delta S_g = \pm 3,0\%$.

ЭтАс способствует разрушению димеров CH_3CN . Последнее приводит к смещению равновесия в сторону свободных ионов, а затем к падению pK . При добавлении значительного количества этилацетата, молекулы которого обладают примерно такой же координирующей способностью, как и молекулы ацетонитрила, но с небольшой диэлектрической проницаемостью, происходит падение силы электролита (рост pK). По-видимому, с увеличением концентрации ЭтАс в смешанном растворителе реализуются контактные ионные пары, что подтверждается результатами [6] для растворов LiClO_4 в чистом ЭтАс.

Кривые $pK - 1/\epsilon$ дважды претерпевают обращение с температурой в области $\epsilon \approx 22$ и $\epsilon \approx 9$. Это свидетельствует о различном влиянии температуры на силу LiClO_4 в изодиэлектрических растворителях.

Предельные и молярные электропроводности и термодинамические характеристики диссоциации LiClO_4 в смесях ацетонитрила и этилацетата

Молярная доля ЭтАс	$\lambda_0 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$						$\Delta G_g \text{ кДж/моль}$						$-\Delta H_g$ кДж/моль	$-\Delta S_g$ э. е.
	278 К	288	298	308	318	328	278 К	288	298	308	318	328		
0,05	155,0	184,8	202,3	225,0	257,6	285,7	16,73	17,60	18,79	19,95	21,08	22,06	13,8	109
0,10	133,2	146,7	164,4	179,0	195,1	209,0	12,94	13,80	14,56	15,17	16,03	16,66	7,5	74
0,17	110,4	122,0	141,7	154,3	166,1	178,3	11,61	12,36	12,90	13,57	14,26	15,02	7,0	67
0,24	109,7	117,7	133,3	145,2	157,2	171,5	11,24	11,81	12,68	13,10	13,83	14,58	7,1	66
0,32	107,6	117,6	128,9	139,2	153,2	161,9	11,83	12,42	13,25	13,87	14,68	15,34	8,0	71
0,41	95,7	106,1	117,2	128,2	139,3	150,1	13,58	14,29	15,02	15,99	16,76	17,54	8,9	80
0,52	89,1	100,0	110,7	122,1	131,1	143,9	14,70	16,00	16,79	18,24	18,89	20,30	15,3	109
0,65	73,1	81,5	89,5	102,3	106,6	122,1	20,51	21,63	22,73	24,26	25,10	26,71	13,9	123
0,81	57,8	61,8	75,7	88,4	98,1	113,6	26,89	27,26	29,12	30,69	32,11	33,94	18,9	161
0,90	66,7	76,9	90,9	111,1	125,0	133,3	27,81	29,41	30,78	32,70	34,31	35,76	17,2	161

Зависимости ΔG_g от состава смешанного растворителя при исследованных температурах нелинейны. Значения ΔH_g и ΔS_g в исследованном интервале температур остаются практически постоянными. Политермы $\Delta G_g - T$ носят линейный характер. Знак свободной энтальпии диссоциации определяется энтропийной составляющей (см. таблицу), что указывает на преобладающее влияние на диссоциацию структурных изменений в растворе по сравнению с энергетическими. Закономерности в изменении термодинамических характеристик связаны со структурными изменениями в самом смешанном растворителе.

Вычисленные в работе по уравнению Фуосса [8] константы диссоциации LiClO_4 в смесях ацетонитрила и этилацетата при исследованных температурах отличаются по величине и по характеру изменения с изменением состава смешанного растворителя. Совпадение теоретических и экспериментально найденных величин наблюдается только в смесях с соотношением компонентов $\sim 3 : 1$ (CH_3CN и EtAc), что соответствует равновесию между ионами и контактными ионными парами. В смесях с более высоким содержанием этилацетата (по сравнению с соотношением $\sim 3 : 1$) параметр a найденный из экспериментальных данных по уравнению Фуосса [8] больше суммы кристаллографических радиусов Li^+ и ClO_4^- , a в смесях с малым молярным содержанием этилацетата ($< 33\%$) — меньше этой суммы, что не является случайным. Последнее согласуется с данными микроволновых спектров поглощения галогенидов щелочных металлов в газовой фазе и с данными о дифракции электронов [9]. Межатомные расстояния в газовой фазе меньше, чем в кристалле, на 10—17 мол. В смесях с молярным содержанием этилацетата больше 33 %, по-видимому, образуются сольватно-разделенные ионные пары. С ростом концентрации этилацетата их концентрация увеличивается.

Список литературы: 1. *Органические растворители*/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 518 с. 2. *Шкодин А. М., Садовничая Л. П.* Кислотно-основные равновесия в уксусной кислоте. IV. Электропроводность и константы диссоциаций оснований.— *Журн. физ. химии*, 1962, 34, № 8, с. 1826—1830. 3. *Исследование физико-химических свойств смешанного растворителя ацетонитрил — этилацетат* при 278, 288, 298, 308 и 318 К/И. Н. Вьюнник, А. М. Жолновач, С. А. Белоус, А. П. Руденко.— *Отд-ние науч.-исслед. ин-та техн. информ.*, Черкаassy, № 339 XII—Д 83. Деп. 4. *Вьюнник И. Н., Белоус С. А., Жолновач А. М.* Исследование температурной зависимости диссоциации перхлората натрия в смесях ацетонитрила и этилацетата методом электропроводности.— *Вестн. Харьк. ун-та. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах*, 1985, № 275, с. 20—25. 5. *Перелыгин И. С., Климчук М. А.* Инфракрасные спектры и строение неводных растворов электролитов II. Растворы перхлоратов натрия, лития и магния в ацетонитриле в интервале температур от -40 до 60°C .— *Журн. физ. химии*, 1973, 47, № 10, с. 2486—2490. 6. *Перелыгин И. С., Климчук М. А., Валеева А. А.* Исследование ассоциации и сольватации ионов в растворах перхлоратов и тиоцианатов щелочных и щелочно-земельных элементов в этилацетате методом инфракрасных спектров поглощения.— *Журн. физ. химии*, 1984, 58, № 9, с. 2208—2211. 7. *Вьюнник И. Н., Жолновач А. М.* Термодинамические характеристики диссоциа-

ции NaI в смесях ацетонитрила и хлороформа. — Журн. общ. химии, 1978, 47, № 5, с. 953—954. 8. Методы измерения в электрохимии/ Под ред. Э. Егера и А. Залкинда. — М.: Мир, 1975. — 475 с. 9. Энтелис С. Г., Тригер Р. П. Кинетика реакций в газовой фазе. — М.: Химия, 1973, с. 122—123.

Поступила в редколлегию 05.12.84.

УДК 451.8+547. 298.1+547.722

Т. Н. СВЯТСКАЯ, Ю. Н. СУРОВ,
В. А. ПОДОЛЯНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ЭТАНОЛОМ И МЕТАНОЛОМ

В связи с широким применением неводных растворителей на практике возрос интерес к исследованию смешанных неводных растворителей. При изучении физико-химических характеристик бинарных жидких систем этанол (EtOH) — тетрагидрофуран (ТГФ) и метанол (MeOH) — тетрагидрофуран денсиметрическим, вискозиметрическим и диэлькометрическим методами установлено, что слабое межмолекулярное взаимодействие между компонентами приводит к образованию смешанных ассоциатов этанола с ТГФ и метанола с ТГФ. Анализ объемных свойств, а именно положительные отклонения плотности от объемно-аддитивных значений и отрицательные отклонения псевдомольного объема от мольно-аддитивных значений указывают на происходящее в системах сжатие, что является признаком взаимодействия между компонентами. Экстремальные точки на кривых «отклонение от аддитивности — состав» указывают на стехиометрию взаимодействия и приходятся примерно на область эквимолекулярного соотношения компонентов. В этой же области состава растворителей наблюдаются экстремумы на кривых зависимости отклонения абсолютного и относительного температурных коэффициентов вязкости и отрицательного отклонения кинематической текучести [1, 2].

Приводим результаты изучения бинарных систем этанол — тетрагидрофуран и метанол — тетрагидрофуран различного состава методом ИК-спектроскопии. Для сравнения выбрана система этанол — гексан.

При рассмотрении полученных данных (табл. 1,2) видно, что в ИК-спектрах чистых спиртов проявляется широкая интенсивная полоса поглощения в области $3334\text{--}3338\text{ см}^{-1}$, принадлежащая ОН-группам, связанным водородной связью. Судя по положению этой полосы, спирты представляют собой ассоциаты более сложного состава, чем димеры, поскольку димеры поглощают в более высокочастотной области $3450\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, а полимеры в области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ [3, 4].

При добавлении к спирту малых количеств менее полярного компонента ТГФ (0,01 моль/л, что соответствует мольной доле $N_{\text{ТГФ}} \approx$

Таблица 1

Состав и спектральные
характеристики бинарных
систем

ТГФ — EtOH		ТГФ — MeOH		EtOH — гексан	
$N_{\text{ТГФ}}$	$\nu \text{ см}^{-1}$	$N_{\text{ТГФ}}$	$\nu \text{ см}^{-1}$	$N_{\text{гекс}}$	$\nu \text{ см}^{-1}$
0,0000	3338	0,0000	3334	0,0000	3338
0,0005	3330	0,0004	3330	0,0006	3330
0,0663	3350	0,0470	3342	0,0561	3333
0,1378	3350	0,1000	3347	0,1179	3333
0,2150	3354	0,1599	3353	0,1864	3331
0,2988	3366	0,2285	3360	0,2627	3333
0,3899	3390	0,3076	3375	0,3485	3330
0,4894	3400	0,3999	3389	0,4450	3333
0,5986	3420	0,5070	3405	0,5550	3333
0,7188	3458	0,6398	3472	0,6814	3332
0,8519	3470	0,7999	3482	0,8279	3335

Таблица 2

Состав и спектральные
характеристики смесей
ТГФ — EtOH — CCl_4

MeOH моль/л	$\text{N}_{\text{ТГФ}}$ моль/л	$\text{OH}, \text{см}^{-1}$ (свободные)	$\text{OH}, \text{см}^{-1}$ (связанные)
0,02	—	3626	—
0,02	0,01	3626	—
0,02	0,04	3628	3480
0,02	0,20	3628	3480
0,20	—	3628	3510, 3340
0,20	0,02	3628	3500, 3350
0,20	0,20	3628	3480, 3370

$\approx 0,0005$) наблюдается понижение частоты поглощения самоассоциата спирта, что свидетельствует об увеличении его прочности [5].

По мере дальнейшего роста концентрации тетрагидрофурана полоса поглощения смещается в сторону более высоких частот (табл. 1), следовательно, пространственная сетка Н-связи в спирте постепенно разрушается.

Монотонный характер изменения спектральной картины подтверждает, что диссоциация самоассоциатов спиртов происходит ступенчато [6]. Однако наиболее резко изменяется положение полосы при соотношении компонентов 1 : 1 ($N_{\text{ТГФ}} \approx 0,39$ в смесях EtOH—ТГФ и $N_{\text{ТГФ}} \approx 0,31$ в смесях MeOH—ТГФ). В смесях этанола в гексаном монотонного смещения полосы поглощения ОН-групп не наблюдается: в этом случае отсутствует специфическое взаимодействие. Указанные закономерности объясняются тем, что тетрагидрофуран не является инертным растворителем и образует Н-связи со спиртом, способствуя при этом разрушению его самоассоциатов.

Широкая и интенсивная полоса самоассоциатов спирта перекрывает полосу поглощения смешанного ассоциата спирт—ТГФ. Чтобы обнаружить положение этой полосы исследовали тройную систему этанол — ТГФ — CCl_4 (табл. 2). Разбавленный раствор. (0,02 моль/л) этанола в CCl_4 , в котором ассоциация этанола минимальна, характеризуется полосой валентных колебаний свободной ОН-группы при 3628 см^{-1} . При малых концентрациях спирта (0,02 моль/л) в тройной системе найдена полоса димеров этанол—ТГФ при 3480 см^{-1} и свободных ОН-групп при 3628 см^{-1} . В смесях с большой концентрацией спирта (0,2 моль/л) обнаружена по-

лоса самоассоциатов спирта при $3340\text{--}3370\text{ см}^{-1}$, полоса Н-комплекса димеров этанол—ТГФ при $3480\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и узкая полоса при 3628 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям свободной ОН-группы.

Полоса Н-комплекса при $3480\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ соответствует комплексу спирт — ТГФ состава 1 : 1. Эта точка зрения хорошо согласуется с литературными данными [3,4] и подтверждается тем фактом, что при равных концентрациях спирта и ТГФ и при избытке последнего положение соответствующей полосы не изменяется.

Смещение полосы поглощения ОН-групп в ИК-спектре спирта в присутствии электронодонорных молекул ТГФ, служит мерой прочности образующейся водородной связи. Корреляцию между смещением частоты и энергией образования водородной связи в небольшом интервале значений $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ с достаточной степенью приближения можно рассматривать как линейную [5, 7].

С помощью уравнения Баджера [7] — $\Delta\nu/\nu_0 = E \cdot 1,60 \cdot 10^2$ (ν_0 — частота колебаний изолированной связи О—Н; $\Delta\nu/\nu_0$ — относительное смещение частоты, обусловленное водородной связью; E — энергия водородной связи) проведена численная оценка энергии водородной связи в комплексах $\text{EtOH} - \text{ТГФ}$ и $\text{MeOH} - \text{ТГФ}$. Для экспериментально найденного нами смещения частоты ИК-поглощения ОН-групп в этаноле с ТГФ $\Delta\nu_{\text{ОН}} = 148\text{ см}^{-1}$ и о метаноле с ТГФ $\Delta\nu_{\text{ОН}} = 152\text{ см}^{-1}$ изменение энергии, обусловленное взаимодействием между молекулами ТГФ и спирта, составило 11,1 и 11,4 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии, обусловленном Н-связью.

Экспериментальная часть. Растворители очищали по описанным в литературе методикам [8—10], чистоту контролировали по плотности, электропроводности и температуре кипения. ИК-спектры снимали для чистых компонентов и смесей при 298 К спектрометром ИР-20 с призмами ZiF . Спектр поглощения записывали в области $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, смесей спирт — ТГФ в кюветах с окошками из CaF_2 толщиной слоя $l = 0,02\text{ мм}$, тройных смесей спирт — ТГФ — CCl_4 и $\text{EtOH} - \text{CCl}_4$ в кюветах с толщиной слоя $l = 0,3 \div 0,1\text{ см}$. Для калибровки по волновым числам использовали пленку полистирола. Скорость сканирования $25\text{--}40\text{ см}^{-1}/\text{мин}$, масштаб регистрации $100\text{ см}^{-1} - 20\text{ мин}$, щелевая программа 4, усиление 7,7.

Таким образом, результаты, полученные методом ИК-спектроскопии, соответствуют данным денсиметрического, вискозиметрического и диэлькометрического исследований. Обнаружено слабое межмолекулярное взаимодействие в смесях тетрагидрофурана с этиловым и метиловым спиртами, приводящее к образованию Н-комплексов состава 1 : 1.

Список литературы: 1. Подолянко В. А., Костицына О. В., Ушивец Т. Ю. Физико-химическое исследование бинарной системы метанол-тетрагидрофуран при различных температурах. — Вестн. Харьк. ун-та, 1978, № 175. Вопр. физ. химии, с. 63—68. 2. Подолянко В. А., Святская Т. Н., Корнева Е. В. Исследование межмолекулярного взаимодействия в системе этанол —

тетрагидрофуран.— Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275. Хим. равновесия, кинетика и реакции в растворах, с. 32—35. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений.— М.: Мир, 1965.— 216 с. 4. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 137 с. 5. *Пиментел Дж., Мак-Келлан О.* Водородная связь.— М.: Мир, 1964.— 462 с. 6. Водородные связи и перенос протона в системе α , β -ненасыщенный кетон — $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{CCl}_4$ / С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин.— Журн. орган. химии, 1971, 41, с. 639—649. 7. Водородная связь: Сб. статей / Под. ред. Н. Д. Соколова, В. М. Чулановского.— М.: Наука, 1964.— 339 с. 8. *Вейганд К.* Методы экспериментальной органической химии.— М.: Изд-во иностр. лит., 1951.— 712 с. 9. *Гаррисон Л., Лорд Л., Лифбуrow Д.* Практическая спектроскопия.— М.: Изд-во иностр. лит., 1950.— 444 с. 10. *Лабораторная техника органической химии*/ Под ред. Б. Кейла.— М.: Мир, 1966.— 751 с.

Поступила в редколлегию 14.11.84.

УДК 621.762

В. Н. КОЛЕСНИКОВ, канд. хим. наук,
Б. А. ЮДИН

Вс
Гек
345

ИЗМЕНЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КОНТАКТОВ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ АППАРАТАХ

Установлено, что в процессе эксплуатации электрических аппаратов структура крупнозернистых контактов в рабочем слое претерпевает значительные изменения [1, 2]. Следовательно, после нескольких коммутационных циклов в рабочей части контакта под воздействием электрической дуги формируется новая структура. Чтобы правильно подбирать и применять контактные материалы, необходимо знать структурные изменения, происходящие в контактах под воздействием электрической дуги.

Нами рассмотрено влияние различных режимов работы аппаратов на состояние поверхностного слоя серебросодержащих контактов. Методами металлографии и измерения микротвердости изучена микроструктура рабочего слоя серийных крупнозернистых контактов СН30 и СОК 15, а также мелкозернистых — СН30м, СОК 15м, СОМ8, полученных внутренним окислением серебро-медного сплава. Контакты СН30м и СОК 15м изготовлены по химической технологии [3] из высокодисперсной шихты, получаемой термолизом соосажденных солевых смесей.

Контакты испытывали на автоматических выключателях типа АЗ120 (на номинальный ток 100 А) в режиме коммутирования предельных токов короткого замыкания. Режимы и результаты испытаний представлены в таблице. При коммутировании поверхность контактов СН30 из-за испарения серебра постепенно обогащается никелем.

Измерения микротвердости рабочего слоя и тела контактов показали, что у контактов СН30 микротвердость рабочего слоя после коммутирования увеличивается, а у контактов СН30 м она не изме-

Условия и результаты испытаний контактов ($\cos f = 0,5$)

Тип	Количество циклов	Ток, кА	Напряжение, В	Микротвердость, кг/мм ² , до испытаний/после		Падение напряжения, мВ, до испытаний/после испытаний
				Ag	Ni	
СН30	4	30,3	408	96/91	145/140	11,6/21
СН30	8	22,3	402	94/87	177/145	12,8/19,2
СН30	5	30,7	396	92/80	125/123	10/20,3
СН30м	6	30,0	387	—	102/94*	12/11,8
СН30м	12	21,7	390	—	87/84*	12/11,3
СН30м	12	21,7	390	—	92/98*	12/12,9
СОК15	5	22,5	405	—	100/110*	10/26
СОК15м	20	21,7	390	—	120/128*	6/11,3
СОК15м	13	22,4	403	—	125/107*	6/15,1
СОК15м	6	31,3	403	—	105/98*	6/13
СОМ8	5	22,5	405	—	103/120*	15/20,5
СОМ8	11	22,5	405	—	108/128*	15/19

* Средняя твердость двух фаз.

няется по сравнению с нерабочей частью контакта. Изменения микроструктуры в рабочей части контактов СН30 происходят на глубину до $3 \cdot 10^{-4}$ м и приводят к увеличению их переходного сопротивления, в то время как у контактов СН30м переходное сопротивление после испытаний практически не изменяется (см. таблицу).

Испытания контактов СОК 15 и СОК 15 м показали, что их рабочий слой обедняется окисью кадмия на глубину до $4 \cdot 10^{-4}$ м. Причем у контактов СОК 15 окись кадмия в прирабочем слое значительно укрупняется (рис. 1). Микротвердость рабочего слоя контактов СОК 15 и СОК 15 м практически не изменяется по сравнению с микротвердостью нерабочей части. Падение напряжения на этих контактах после испытаний увеличивается примерно в два раза по сравнению с неработавшими контактами. Однако у грубодисперсных контактов СОК 15 оно в два раза выше, чем у мелкодисперсных. В работе [4] установлено, что после эксплуатации в режиме отключения в рабочем слое контактов СОК 15 образуется твердый раствор кадмия в серебре до 6 % масс. Рентгенографически мы установили, что у контактов СОК15 и СОК15 м параметр кристаллической решетки серебра в поверхностном слое до и после испытаний практически одинаков. Следовательно, при отключении токов короткого замыкания, кадмий, образующийся в результате теплового воздействия дуги, полностью испаряется и не захватывается серебром.

Исследование рабочего слоя контактов СОМ8 после коммутации токов короткого замыкания показало, что он обедняется окисью меди на глубину до $1 \cdot 10^{-4}$ м. Микротвердость рабочего слоя контактов СОМ8 после коммутирования возрастает примерно на 30 % по сравнению с микротвердостью тела контактов. Вместе с тем в ра-

бочем слое размер включений окиси меди составляет 5—7 мкм, что вдвое меньше, чем в теле контакта.

Таким образом, при отключении токов короткого замыкания рабочий слой контактов композиций СОК 15, СОК 15 м и СОМ8 обедняется упрочняющей добавкой. Эти изменения могут привести к свариванию контактов при коммутировании токов (10—30 кА) одноименными контактами из композиций СОК 15, СОК 15 м и СОМ8. Поэтому число коммутационных операций при определении работоспособности этих контактов должно определяться условиями свариваемости контактов, а не их износостойкостью.

Исследованы также контакты СОК 15 и СОК 15 м, испытанные на электрический износ на пускателях типа ПА 311 в режиме коммутирования ими номинального тока 240 А, 380 В при включении и 40 А, 68 В при отключении (нагрузка индуктивная). Аппаратами произведено по 400 тыс. операций ВО. Износ контактов СОК 15 и СОК 15м был незначительным, однако у контактов СОК 15 м в два раза меньше. Рабочий слой контактов СОК 15 обеднен окисью кадмия. Структура же рабочего слоя контактов СОК 15 м идентична структуре тела контакта. Твердых растворов в рабочей части контактов СОК 15 и СОК 15 м не обнаружено. У пары контактов СН30-СГ5 при коммутировании номинального тока происходит перенос графита с контакта СГ5 на СН30, в то время как у пары мелкозернистых контактов СН30м-СГ5м такого переноса практически не наблюдается.

Таким образом, степень измельчения и равномерность распределения компонентов контактного материала существенно влияют на эксплуатационные свойства контактов и изменение микроструктуры в процессе эксплуатации. Измельчение структуры и более равномерное распределение компонентов приводит к повышению износостойкости, коммутационной способности, сопротивления к свариванию и стабильности контактного сопротивления за счет меньших изменений структуры их рабочей части.

Список литературы: 1. Шрайнер Х. Систематика контактных материалов и сильнотоочных контактов. — Zeitschrift für Metallkunde, 1957, 4, Bd. 48, № 4, S. 122. 2. Мелашенко И. П. Исследование изменений микроструктуры металлокерамических контактов под действием электрической дуги. — Инж.-физ. журн., 1960, 3, № 1, с. 86. 3. Работы ВНИИЭлектроаппарат в области металлокерамики / В. А. Булгаков, Б. А. Юдин, К. К. Намитков и др. — В кн.: Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та «Электроаппарат». — М.: Энергия, 1970, вып. 2, с. 345—355. 4. Мелашенко И. П. Материалы для электрических коммутирующих контактов: Справочник по электротехническим материалам. — Л.: Энергия, 1976, 3. — 496 с.

Поступила в редколлегию 21.11.84.

В. Н. КОЛЕСНИКОВ, канд. хим. наук,
Б. А. ЮДИН

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КАДМИЯ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКОНТАКТОВ СН30М

Для высокодисперсных электроконтактов типа СН30 м, СОК 15 м и др. повышение износостойкости может быть достигнуто введением легирующих добавок. В данной работе рассматривается влияние небольших добавок кадмия на такие параметры технологии контактов СН30м композиции серебро—никель, как давление прессования, температура спекания прессовок, удельная электропроводность и твердость спеченных образцов.

Высокодисперсная структура контактов и равномерное распределение кадмия обеспечивались химическим способом получения шихты [1]. Солевая система оксалатов серебра, никеля и кадмия заданного состава получалась совместным осаждением из раствора нитратов катионов с помощью щавелевокислого натрия. Синтезированы солевые системы, после термолиза которых получили шихты составов СН30К0,5 м, СН30К1м и СН30К1,5м с массовым содержанием кадмия 0,5, 1 и 1,5 %, соответственно. Из шихты получены с разным давлением прессования образцы контактов, которые затем спекались при температурах 1023, 1073 и 1123 К в течение 1 часа в вакууме 0,1—1 Па.

На рис. 1,а представлена зависимость плотности ρ спеченных образцов от давления прессования P для разных температур спекания $T_{\text{сп}}$, а на рис. 1,б — зависимость ρ от P для различного содержания кадмия. Для всех составов плотность образцов, полученных при одинаковом давлении, как правило, возрастает по мере повышения $T_{\text{сп}}$. Наибольшее значение плотности при содержании кадмия 1,5 % достигается для $P = 0,4\text{--}0,5$ ГПа и $T_{\text{сп}} = 1123$ К, а при содержании 0,5 и 1 % кад-

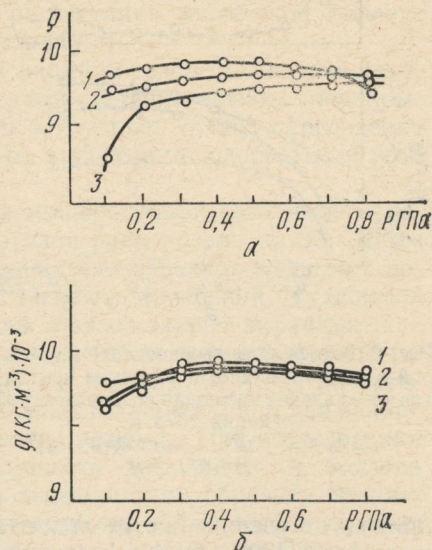


Рис. 1. Зависимость плотности ρ спеченных контактов от давления прессования P . Длительность спекания 1 ч
а — СН30К1, 5 м при температуре спекания: 1 — 1123 К; 2 — 1073 К; 3 — 1023 К; б — для температуры спекания 1073 К: 1 — СН30К1, 5 м; 2 — СН30К1м; 3 — СН30К0, 5 м

мния для 0,4—0,5 ГПа и $T_{\text{сп}} = 1073\text{ К}$. С увеличением содержания кадмия плотность образцов возрастает незначительно.

Некоторое снижение плотности при $P = 0,6—0,8\text{ ГПа}$ для $T_{\text{сп}} = 1073—1123\text{ К}$ является следствием слишком большого давления прессования, приводящего к образованию газонаполненной закрытой пористости. При высоких $T_{\text{сп}}$ это препятствует уплотнению [2].

Для определения оптимальных условий прессования и спекания измерены удельная электропроводность и твердость HV спеченных

контактов в зависимости от давления прессования и температуры спекания. Результаты представлены на рис. 2. Электрические и механические свойства контактов оптимальны при $P = 0,4—0,5\text{ ГПа}$ и $T_{\text{сп}} = 1073\text{ К}$.

Увеличение удельного электросопротивления и твердости с ростом содержания кадмия можно объяснить образованием твердого раствора замещения кадмия в серебре в соответствии с диаграммой состояния. Образование такого раствора подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа.

На основании этого можно рекомендовать введение в контакты СН30 м добавки кадмия с массовым содержанием до 1%. Больше содержание кадмия повышает твердость,

приводит к увеличению удельного электросопротивления материала контакта СН30К1,5м по сравнению с СН30К1 м.

По данным металлографического исследования контакты композиции серебро—никель—кадмий имеют высокодисперсную и однородную структуру, что должно определять их высокие эксплуатационные характеристики.

Список литературы: 1. Корниенко В. П., Смага Н. Н., Юдин Б. А. Металлокерамические композиции с тонкодисперсной структурой для контактов электрических аппаратов. — В кн.: Электротехнические металлокерамические изделия. М., 1962, с. 113—119. 2. Ивсен В. А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. — М.: Металлургия, 1971. — 272 с.

Поступила в редколлегию 21.11.84.

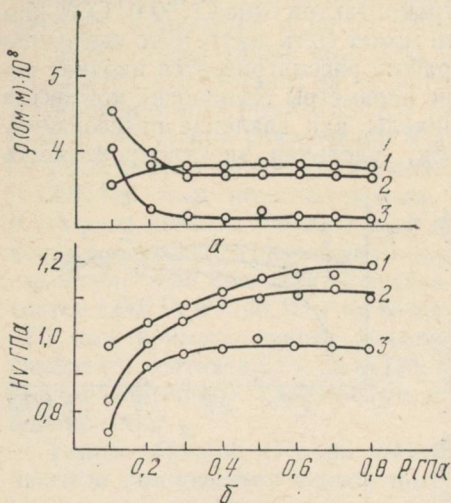


Рис. 2. Зависимость твердости HV и удельной электропроводности образцов контактов от давления прессования. Температура спекания 1073 К:

1 — СН30К1, 5м; 2 — СН30К1м, 5 м
3 — СН30К0, 5 м

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА
РЕШЕТКИ МАЛЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА
ДВУХ ЭТАЛОНОВ**

При прецизионном электронографическом измерении параметра решетки, в зависимости от целей исследования и характера объекта, эталонные вещества располагают разными способами в колонне прибора. Большая точность измерений достигается, если применять в качестве эталона вещества, для которых свойственны узкие дифракционные линии большой интенсивности (TiCl , NaCl , Al), при этом их следует располагать на сеточке с исследуемым объектом. Непременным условием является регистрация совместной дифракции эталона и образца на фотопластинку.

При смещении дифракционных линий образца (размерные изменения или образцом является твердый раствор), возможно перекрытие линий эталона и образца, что затрудняет точное определение параметра решетки. По различным причинам подобрать другой эталон не всегда возможно.

В работе [1] при исследовании температурной зависимости параметра решетки тонких пленок эталон располагали на 30—40 мм выше образца, а за положением держателя образцов следили с помощью оптического микроскопа. Точность измерений ухудшается и не совсем удобно, если держатель образца закрыт экранами.

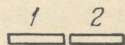
Влияние качества дифракционных линий на точность измерения параметра решетки рассматривалось в работах [2, 3]. В качестве эталона, как правило, применяют пленки толщиной 200 Å для исключения размерных изменений параметра решетки. При исследовании малых частиц ($r \leq 40 \text{ Å}$) интенсивность дифракции от эталона намного превышает интенсивность дифракции от образца, поэтому расположение эталона непосредственно на образце (или выше) не позволяет получить качественную совместную дифракцию.

В данной работе предлагается метод прецизионного электронографического определения параметра решетки с использованием двух эталонов.

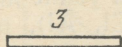
На половину сеточки с исследуемым веществом наносится пленка эталона толщиной 150—200 Å, на отдельную сеточку — второй эталон, причем вещества эталонов могут быть различными. Схема расположения эталонов и образца в электронографе представлена на рис. 1. Расстояние между нижним эталоном и образцом выбирается таким, чтобы дифракционные линии не перекрывались. Положение нижнего эталона фиксируется так, чтобы при перемещении пучка электронов с верхнего эталона на образец дифракция от нижнего эталона не исчезала. Перемещая верхний эталон в горизонтальной плоскости возле края нанесенного эталона (изменяя ко-

личество вещества эталона попадающего под пучок), можно добиться близкой интенсивности дифракции от двух эталонов. Положение держателей фиксируется. Картина совместной дифракции двух эталонов регистрируется на фотопластинку № 1. Катушками перемещения пучок переводится на образец. На фотопластинку № 2 регистрируется совместная дифракция образца и нижнего эталона.

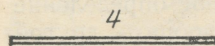
Расчет электронограмм производится следующим образом. Для дифракционного кольца, образующегося в результате отражения электронов от семейства плоскостей (hkl) исследуемого вещества на электронограмме № 2, можно записать



$$d_x D_x^{(2)} = 2L_x \lambda^{(2)}, \quad (1)$$



где D_x — диаметр дифракционного кольца; L_x — расстояние от образца до фотопластинки; λ — длина волны электронов; d_x — искомое межплоскостное расстояние. Верхние индексы соответствуют номерам фотопластинок.



Для близлежащего дифракционного кольца, соответствующего отражению электронов от семейства плоскостей нижнего эталона $(h'k'l')$, можно записать

Рис. 1. Взаимное расположение эталонов и образца в колонне электронографа:

1 — верхний эталон; 2 — исследуемое вещество; 3 — нижний эталон; 4 — фотопластинка

$$d_{э. н.} D_{э. н.}^{(2)} = 2L_{э. н.} \lambda^{(2)}, \quad (2)$$

где $D_{э. н.}$ — диаметр дифракционного кольца нижнего эталона; $L_{э. н.}$ — расстояние от нижнего эталона до фотопластинки; $d_{э. н.}$ — табличное значение межплоскостного расстояния для плоскостей $(h'k'l')$ эталонного вещества.

Для этого же кольца нижнего эталона на электронограмме № 1 справедливо соотношение:

$$d_{э. н.} D_{э. н.}^{(1)} = 2L_{э. н.} \lambda^{(1)}. \quad (3)$$

На электронограмме № 1 выбираем линию верхнего эталона, имеющую диаметр близкий к $D_x^{(2)}$ и для нее

$$d_{э. в.} D_{э. в.}^{(1)} = 2L_{э. в.} \lambda^{(1)}, \quad (4)$$

где $d_{э. в.}$ — табличное межплоскостное расстояние вещества верхнего эталона.

Искомое межплоскостное расстояние (hkl) образца для плоскостей определяется из уравнения (1):

$$d_x = 2L_x \lambda^{(2)} / D_x^{(2)}. \quad (5)$$

Поскольку верхний эталон расположен на одной сеточке с образцом то из (4) для L_x справедливо

$$L_x = L_{э. в.} = d_{э. в.} D_{э. в.}^{(1)} / 2\lambda^{(1)}. \quad (6)$$

Значение $\lambda^{(2)}$ получаем из (2):

$$\lambda^{(2)} = d_{\text{э. н.}} D_{\text{э. н.}}^{(2)} / 2L_{\text{э. н.}} \quad (7)$$

Подстановка (6) и (7) в (5) дает

$$d_x = (d_{\text{э. в.}} D_{\text{э. в.}}^{(1)} / \lambda^{(1)}) (d_{\text{э. н.}} D_{\text{э. н.}}^{(2)} / 2L_{\text{э. н.}}) (1/D_x^{(2)}). \quad (8)$$

После замены произведения $2L_{\text{э. н.}} \lambda^{(1)}$ в знаменателе, согласно (3), находим

$$d_x = (D_{\text{э. н.}}^{(2)} / D_{\text{э. н.}}^{(1)}) d_{\text{э. в.}} (D_{\text{э. в.}}^{(1)} / D_x^{(2)}). \quad (9)$$

Это выражение является основным для расчета и отличается от традиционной формулы электронографии множителем $D_{\text{э. н.}}^{(2)} / D_{\text{э. н.}}^{(1)}$.

Если за время между экспозициями двух электронограмм не изменяется постоянная прибора, то $D_{\text{э. н.}}^{(2)} = D_{\text{э. н.}}^{(1)}$, и, следовательно, этот множитель равен 1.

Изменения L_x и $L_{\text{э. н.}}$ должны быть пренебрежимо малы, так как держатели эталонов в это время неподвижны. Следовательно, если множитель $D_{\text{э. н.}}^{(2)} / D_{\text{э. н.}}^{(1)}$ отличается от 1, то за время между снимками изменилось ускоряющее напряжение λ или есть неточности в определении диаметров дифракционных колец.

Таким образом, при заданной точности определения диаметров дифракционных колец множитель $D_{\text{э. н.}}^{(2)} / D_{\text{э. н.}}^{(1)}$ позволяет исключить ошибки, связанные с колебаниями ускоряющего напряжения.

При исследовании параметра решетки очень малых частиц существенно правильное определение положения максимума дифракционных линий. В этом случае для расчета необходимо использовать фотометрические кривые электронограмм [4].

В работе [3] подробно обсуждались систематические ошибки, связанные с уширением и перекрыванием дифракционных линий от малых объектов, наличием сильного фона. На основе анализа этих ошибок был сделан вывод о пригодности для расчета только дифракционных отражений (220). Предполагаемая в данной работе возможность регулировать интенсивность дифракции от эталона и образца и расположение их дифракционных линий друг относительно друга позволяет получить качественные фотометрические кривые, на которых вычитание фона и учет перекрывания линий не представляет затруднений. Для расчета можно использовать и другие дифракционные максимумы.

Описанный метод применен к исследованию параметра решетки малых частиц Ag, Au, которые получали путем вакуумной конденсации. В вакуумной камере с безмасляной откачкой при давлении остаточных газов $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., на свежие сколы монокристалла NaCl, нагретые до 300 °C, из вольтовой дуги напыляли пленку углерода толщиной 200—300 Å.

Серебро и золото (99,99 %-ное) испаряли из молибденовой лодочки. Количество напыленного углерода, серебра или золота контролировали кварцевыми датчиками.

Пленки углерода с частицами серебра или золота после отделения от кристаллов NaCl помещали на медные сеточки и исследовали в электронном микроскопе ЭВМ—100 БР. По электронно-микроскопическим снимкам для определения среднего размера частиц строились распределения частиц по размерам.

На половину сеточки с образцом (углеродная пленка с частицами Ag или Au) напыляли NaCl или Al (верхний эталон). Для нижнего эталона использовали пленку Al толщиной 200 Å.

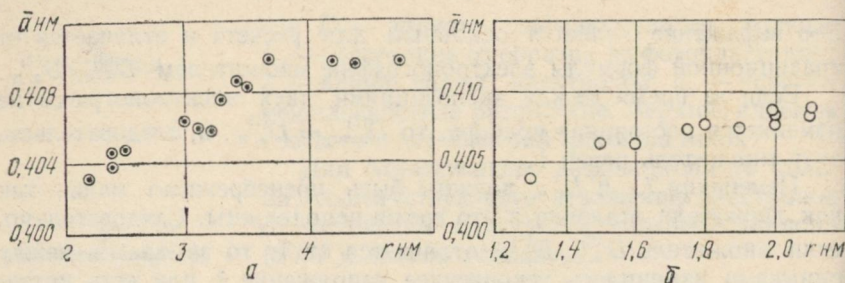


Рис. 2. Зависимость параметра решетки от размера частиц для островковых пленок Ag (а) и Au (б)

Исследование проводили в электронографе ЭГ—100 М. На первую фотопластинку регистрировали совместную дифракцию от верхнего и нижнего эталонов (если удавалось, то регистрировали совместную дифракцию образца, верхнего и нижнего эталонов), на вторую дифракцию от образца и нижнего эталона.

Полученные электронограммы фотометрировались в масштабе 2 : 1 на регистрирующем микрофотометре ИФО—451. При необходимости на фотометрических кривых вычитался фон.

Параметр решетки рассчитывали по дифракционным максимумам (220) и (311) по формуле (9). Для оценки точности метода при наличии совместной дифракции верхнего и нижнего эталона и образца на первой электронограмме дополнительно проводили расчет по основной формуле электронографии. Полученные значения усредняли.

Результаты исследований для серебра представлены на рис. 2, а, для золота — на рис. 2, б.

Проведенные оценки показали, что точность приведенных значений параметра решетки не ниже $\pm 0,005$ Å. Значения, рассчитанные через верхний (по совместной дифракции) и нижний эталоны совпадают в пределах указанной погрешности. При ошибке измерения диаметров дифракционных колец ΔD , максимальную ошибку определения параметра, согласно (9), можно оценить как $4 \Delta D/D$

(для табличных значений межплоскостных расстояний эталонов из работы [5]).

В работе [6] исследовались малые частицы алюминия методом муара. Для частиц $r \sim 30 \text{ \AA}$ точность измерения составила $\pm 0,005 \text{ \AA}$. Но для получения муара необходимы ориентированные частицы на ориентированной подложке. Методом двух эталонов с такой же точностью можно исследовать частицы любого вещества, начиная с размеров, при которых позволяет дифракция, на любой подложке.

Список литературы: 1. Пугачев А. Т., Чуракова Н. П. Тепловое расширение тонких пленок золота.— Изв. АН СССР. Металлы, 1982, № 3, с. 121—122. 2. Пилиякевич А. Н., Абрамян Г. К. О точности электронографического определения периодов кристаллической решетки тонких пленок.— Электрон. техника, 1970, № 4 с. 17—24. 3. Wasserman H. J., Vermaak J. On the determination of lattice constraction in very small particles.— Surf. Sci., 1970. 22, p. 164—170. 4. Комник Ю. Ф. Наблюдение дефектов упаковки с помощью электронографии.— Физика твердого тела, 1964, 6, с. 873—879. 5. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов (приложения).—М.: Metallurgizdat, 1963.— 92 с. 6. Woltersdorf J., Nepijko A. S., Pippel F. Dependence of lattice parameters of small particles on the size of nuclei.— Surf. Sci., 1980, 106, p. 64—69.

Поступила в редколлегию 12.01.85.

УДК 548.2+532.64

В. И. ЛАРИН, канд. физ.-мат. наук,
С. В. ДУКАРОВ, И. В. СЕВЕРЧЕНКО,
С. В. ЦАПКО

СМАЧИВАНИЕ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ОСТРОВКОВЫХ КОНДЕНСАТАХ

Температурная зависимость параметров межфазного взаимодействия (работы адгезии, смачивания и т. д.) имеет важное значение при разработке технологических процессов с участием твердой и жидкой фаз и в этом плане для массивных объектов ведутся обширные исследования [1, 2]. В ряде случаев зависимость краевого угла смачивания θ от температуры T не может быть получена из уравнения Юнга и определяется физико-химическим взаимодействием на межфазной границе: растворением компонентов, образованием соединений, разрушением окисных пленок, явлениями адсорбции и десорбции газовых примесей. Особую важность исследования температурной зависимости смачивания приобретают для высокодисперсных систем, свойства которых в значительной мере определяются поверхностными явлениями.

Поскольку в малых объектах легко может быть реализовано переохлажденное состояние, представляет интерес изучение поверхностных явлений в переохлажденных системах. К настоящему вре-

мени достигнут значительный прогресс как в получении предельных переохлаждений, так и в изучении кинетики кристаллизации и условий гомогенного зародышеобразования [3, 4]. Однако экспериментальные исследования поверхностных свойств переохлажденных жидкостей затруднены, а теоретические представления неоднозначны. Согласно работе [5] при значительных переохлаждениях ΔT можно ожидать инверсии температурной зависимости поверхностной энергии (ПЭ) жидкой фазы $\sigma_{\text{ж}}(T)$, т. е. изменения знака температурного коэффициента $\frac{d\sigma_{\text{ж}}}{dT}$. При экспериментальном исследовании ПЭ переохлажденных металлов (Ga, In, Sn, Bi, Pb) [6, 7] установлено, что вид зависимости $\sigma_{\text{ж}}(T)$ сохраняется при переходе через точку плавления T_s . Однако эти данные не позволяют однозначно судить об инверсии ПЭ, поскольку в экспериментах не были достигнуты глубокие переохлаждения.

Измерения ПЭ переохлажденных расплавов сложны, так как значительные переохлаждения достигаются только в микрообъемах, а при традиционных методах определения $\sigma_{\text{ж}}$ требуется большое количество жидкости. Сведения о зависимости ПЭ от температуры при $T < T_s$ можно получить, исследуя смачивание переохлажденным расплавом твердой подложки с применением вакуумных конденсатов. Для последних сравнительно легко получить предельные переохлаждения и, используя методы электронной микроскопии, определить краевые углы смачивания с достаточной точностью.

Исследовались контактные пары, представляющие собой островковые пленки олова и индия на аморфных углеродных подложках. Выбор указанных систем обусловлен тем, что Sn и In в широком интервале температур не образуют химических соединений с углеродом и практически не растворяют его.

Температурную зависимость смачивания изучали методом, позволяющим в одном эксперименте определить $\theta(T)$ в широком температурном интервале: от максимального переохлаждения до критической температуры конденсации. Препарирование образцов выполняли следующим образом. На подложку с градиентом температур (200—900 К) конденсацией через жидкую фазу в вакууме 10^{-4} Па наносили островковую пленку исследуемого металла. В качестве подложек использовали аморфные пленки углерода толщиной 20—30 нм, полученные конденсацией на сколы монокристаллов NaCl или полированные пластины Al_2O_3 непосредственно перед испарением металла. После завершения эксперимента подложку охлаждали до комнатной температуры и измеряли краевые углы смачивания на закристаллизовавшихся каплях, полученных при различных температурах. Как показали предварительные опыты, охлаждение и затвердевание капель не изменяют краевых углов и поэтому величины θ , измеренные на закристаллизовавшихся каплях правомерно относить к температурам образования последних в процессе конденсации. Измерения краевых углов проводили методом свертки [9] на электронно-микроскопических снимках про-

филей частиц (рис. 1). Углы смачивания определяли усреднением с учетом погрешностей величин θ , найденных для 10—20 микрокапель, конденсированных при фиксированной температуре подложки. Изложенный метод отличается от традиционно используемых тем, что позволяет изучать смачивание переохлажденными расплавами в одном эксперименте со сколь угодно малым температурным шагом и не требует длительной выдержки системы для достижения равновесия.

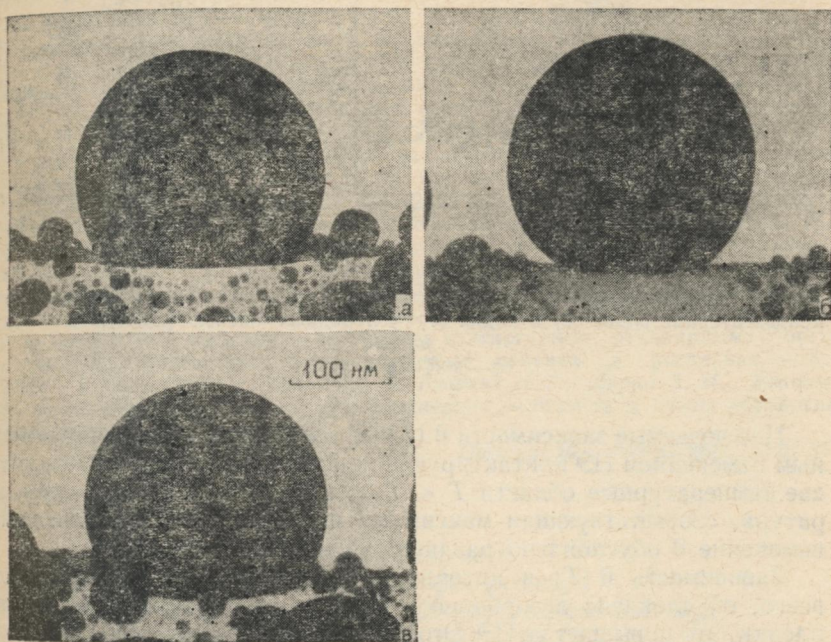


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки частиц олова, конденсированных на углеродные подложки при различных температурах:

a — $T = 400$ К; *б* — 570 К; *в* — 730 К ($\times 110000$)

Результаты измерений краевых углов смачивания приведены на рис. 2. Полученные зависимости характеризуются максимумом при температурах 550 и 500 К для Sn и In соответственно. Ниже T_s угол смачивания плавно уменьшается с понижением температуры. Уменьшение θ для исследованных систем составляют примерно 25° при максимальных достигнутых переохлаждениях $\Delta T_{Sn} = 160$ К и $\Delta T_{In} = 100$ К. Зависимость $\theta(T)$ для индия несколько смещена относительно кривой $\theta(T)$ для олова в область низких температур, что представляется естественным следствием различных температур плавления этих металлов. Улучшение смачивания наблюдается также и выше T_s при возрастании температуры, причем для индия и олова θ уменьшается в одном и том же температурном

интервале $550 < T < 650$ К. Выше 700 К краевой угол в системе Sn/C обнаруживает поведение, типичное для невзаимодействующих систем, заключающееся в слабом уменьшении θ с ростом температуры [1, 2]. При этом зависимость $\theta(T)$ близка к линейной с коэффициентом наклона $\frac{d\theta}{dT} \approx -0,01$ град/К.

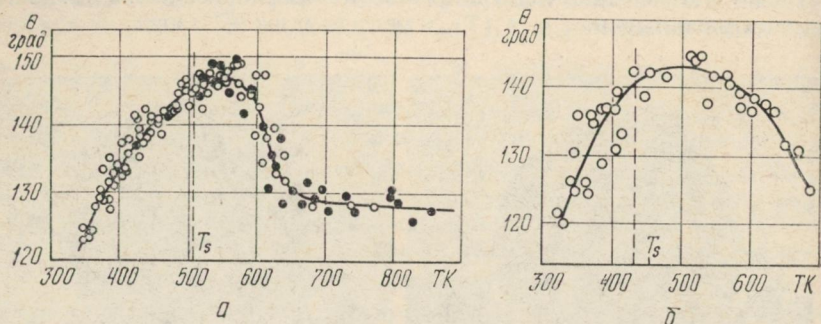


Рис. 2. Температурные зависимости краевого угла смачивания островковыми конденсаторами олова (а) и индия (б) углеродных пленок (подложка — основание:

(○ — NaCl; ● — Al_2O_3)

Наблюдаемые зависимости $\theta(T)$ не могут быть объяснены линейным изменением ПЭ контактирующих фаз. Здесь следует разделить две температурные области $T < T_{\max}$ и $T > T_{\max}$ ($T_{\max}$ — температура, соответствующая максимуму на кривой $\theta(T)$), в которых изменение θ обусловлено различными механизмами.

Зависимость $\theta(T)$ в интервале $550 < T < 650$ К, вероятнее всего, обусловлена десорбцией газов с поверхности углеродной пленки, что повышает ее ПЭ. Это подтверждается уменьшением краевого угла для систем Sn/C и In/C в одном и том же температурном интервале, а при более высоких температурах, выше 650 К, когда адсорбция газов становится минимальной, угол θ слабо изменяется с температурой.

Зависимость $\theta(T)$ при $T < 500$ К не может быть интерпретирована в рамках проведенного рассмотрения. Как следует из уравнения Юнга, улучшение смачивания в области переохлажденного состояния свидетельствует о существенном изменении с температурой ПЭ жидкого металла $\sigma_{ж}$ или межфазной энергии границы капля — подложка $\sigma_{тж}$. Оценки показывают, что предположение о возрастании или неизменности $\sigma_{тж}$ с уменьшением температуры к нереально большим значениям ПЭ $\sigma_{ж}$ при температурах максимальных переохлаждений.

Таким образом, из полученных данных следует, как наиболее вероятное, уменьшение межфазной энергии границы переохлажденная капля — подложка при понижении температуры. Физически

это является следствием уменьшения различия между твердой и жидкой фазами при приближении к точке кристаллизации. Изменение межфазной энергии $\theta_{тж}$ при понижении температуры от T_s до температуры максимального переохлаждения, рассчитанное с помощью линейной экстраполяции $\sigma_{ж}(T)$ в область больших переохлаждений по данным работы [6], составляет 160—180 мДж/м² или $\Delta\sigma_{тж} \approx 0,3\sigma_{тж}(T_s)$.

Авторы выражают благодарность проф. Н. Т. Гладких за полезные обсуждения результатов.

Список литературы: 1. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах.— К.: Наук. думка, 1972.— 196 с. 2. *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания.— М.: Химия, 1976.— 232 с. 3. *Овсиенко Д. Е.* Зарождение центров кристаллизации в переохлажденных жидких металлах.— Пробл. современ. кристаллографии.— М.: Наука, 1975, с. 127—149. 4. Переохлаждение при кристаллизации островковых пленок / Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. И. Ларин и др.— Изв. АН СССР. Металлы, 1982, № 5, с. 196—212. 5. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния.— М.: Мир, 1978.— 400 с. 6. *Задумкин С. Н., Ибрагимов Х. И., Озниец Д. Г.* Исследование поверхностного натяжения и плотности переохлажденных олова, индия, висмута, свинца и галлия.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 1, с. 82—85. 7. *Карашев А. А., Задумкин С. Н., Кухно А. И.* Зависимость поверхностного натяжения галлия от температуры и его межфазное натяжение на границе с некоторыми неполярными органическими жидкостями.— Поверхностные явления в расплавах.— К.: Наук. думка, 1968, с. 219—225. 8. *Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В.* Размерный эффект при смачивании.— Физика и химия обработки материалов, 1979, № 2, с. 96—103.

Поступила в редколлегию 10.01.85.

УДК 539.234

В. И. ЛАРИН, канд. физ.-мат. наук,
А. В. КУЗНИЧЕНКО, канд. физ.-мат. наук,
В. Н. СУХОВ, А. Л. САМСОНИК, канд. физ.-мат. наук,
В. И. МАЙСТРЕНКО, Т. И. БОРОВСКАЯ

ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Bi—Sb В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Конденсированные пленки все чаще применяют как объекты для научных исследований, а в современных технологических разработках широко используют композиционные материалы в пленочном состоянии, а также различные многокомпонентные пленки сплавов и химических соединений.

Исследования фазовых равновесий в многокомпонентных высокодисперсных системах принципиально новы в физико-химии высокодисперсных материалов. Анализ известных экспериментальных методов, используемых для построения диаграмм состояния массивных систем, указывает на их ограниченное применение для дисперсных систем [1].