

К-14038

257994

МИНИСТЕРСТВО
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

**ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

№ 46

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ВЫПУСК I

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

МИНИСТЕРСТВО
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№ 46

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ВЫПУСК I

K-14038



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХАРЬКОВСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА имени А. М. ГОРЬКОГО
Харьков 1970

Печатается по решению Ученого совета химического факультета (протокол № 2 от 28.II 1969 г.).

В сборник включены статьи, посвященные исследованию растворов электролитов в неводных и смешанных средах, кинетике электродных процессов, определению констант ионизации. Рассмотрены вопросы комплексообразования в полимерах, дан квантово-механический расчет некоторых систем.

Редакционная коллегия:

проф. *А. М. Шкодин* (ответственный редактор), проф. *Л. П. Адамович*, доц. *В. П. Корниенко*, проф. *В. Ф. Лаврушин*, доц. *В. С. Черный*, ст. научн. сотр. *В. А. Подолянко* (секретарь).

Адрес редакционной коллегии: Харьков, площадь Дзержинского, 4, Харьковский государственный университет, химический факультет.

Редактор *Е. П. Иващенко*
Техредактор *Л. Е. Мокроусова*
Корректор *Цатурова*.

Сдано в набор 23/VII 1969 г. Подписано к печати 12/III 1970 г. БЦ 50056. Форма 70×108¹/₁₆. Объем: 7 физ. печ. л., 9,8 усл. печ. л., 7,8 уч.-изд. л. Зак 1303. Тираж 500. Цена 78 коп.

Харьковская типография № 16 Областного управления по печати.
Харьков, 3, Университетская, 16.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА КОНДЕНСАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ МЕТОДОМ АВТОРАДИОГРАФИИ

Н. Т. Гладких, С. П. Тараненко, В. С. Черный

Атомы металла, попадая на поверхность подложки, в зависимости от условий либо все остаются на ней, образуя конденсат, либо какая-то их часть. С изменением числа попадающих на подложку и реиспаряющихся с нее атомов меняется общее количество конденсата по истечении определенного времени осаждения.

Для характеристики этого процесса используется коэффициент конденсации (α), представляющий собой отношение числа осевших на подложке атомов (n) к общему числу атомов (N), поступающих на единицу поверхности подложки в единицу времени:

$$\alpha = \frac{n}{N}. \quad (1)$$

Так как всегда $n \leq N$, то из (1) следует, что $\alpha \leq 1$.

Коэффициент конденсации определяется условиями осаждения, основными из которых являются температура и материал подложки, плотность атомного или молекулярного пучка, угол падения, степень вакуума и др.

При прочих равных условиях коэффициент конденсации значительно зависит от температуры подложки, и эта зависимость имеет сложный немонотонный характер. Так, в ряде работ [1, 2] отмечались значения $\alpha < 1$ при пониженных температурах, в то время как при более высоких — $\alpha \rightarrow 1$. Для Zn и Cd [1] было обнаружено уменьшение коэффициента конденсации до нуля в процессе осаждения на медных и стеклянных подложках при мощности молекулярного пучка $\omega < \sim 10^{-5} \text{ г/см}^2 \text{ сек}$ в интервале температур подложки $T_n \sim \frac{1}{3} T_s$ (T_s — температура плавления конденсируемого металла в °К). При осаждении Вi на Fe-подложке наблюдалось уменьшение α вблизи $T_n \sim \frac{2}{3} T_s$, а также полное отсутствие конденсации Вi в этом интервале температур на монокристаллической Sb-подложке [2, 3]. Кинетика конденсации со временем при постоянной температуре подложки и плотности молекулярного пучка изучалась фотометрическим методом [4]. В работе [5] была исследована зависимость α от времени конденсации при различных T_n и ω для ртути на кварце с помощью микровесов непосредственно в процессе осаждения. Имелись также попытки изучения коэффициента конденсации с использованием радиоактивных изотопов [6, 7].

Однако имеющиеся методы определения коэффициента конденсации являются весьма громоздкими и трудоемкими. Так, например, для

получения температурной зависимости коэффициента конденсации, знание которой необходимо при изготовлении тонких слоев сплавов заданного состава, требуется проведение большого количества экспериментов при различных температурах подложки.

В данной работе предлагается метод определения температурной зависимости коэффициента конденсации, основанный на использовании автордиографии.

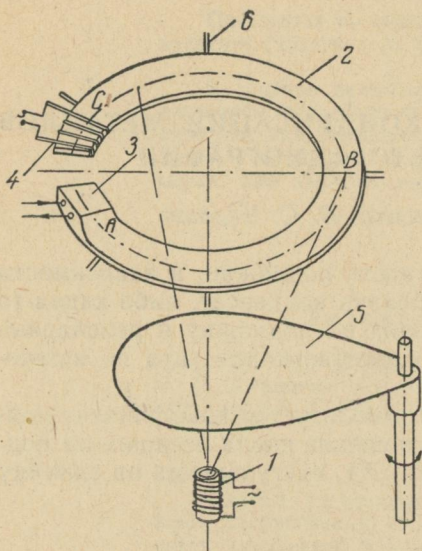


Рис. 1. Схема проведения экспериментов для получения конденсированных слоев:

1 — испаритель; 2 — подложка; 3 — холодильник; 4 — нагреватель; 5 — подвижный экран; 6 — термопары.

Эксперименты проводились следующим образом. В вакуумной камере при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. из цилиндрического тигля 1 (рис. 1) испарялось серебро чистой 99,998%, содержащее радиоактивный изотоп Ag^{110} . Конденсация велась на кольцевую полированную железную подложку (2), вдоль которой создавался перепад температур в интервале $30 \div 700^\circ\text{C}$ путем нагрева одного конца (4) и охлаждения (3) второго проточной водой. Температура вдоль подложки измерялась хромель-алюмелевыми термопарами (6), помещенными в отверстия в ней. Между испарителем и подложкой помещался подвижный экран (5), позволяющий получать слои необходимой толщины после установления постоянного режима испарения. Рядом с подложкой укреплялись контрольные стекла, которые с нанесенными на них пленками серебра

использовались для определения плотности молекулярного пучка по измерениям толщины фотометрическим методом [8]. Симметричное расположение испарителя (1) относительно подложки (2) обеспечивало вдоль оси ее (ABC) постоянство угла падения и плотности молекулярного пучка. Однако вследствие неизбежных нарушений симметрии, обусловленных неточностью установки тигля относительно подложки, возможно изменение угла падения и плотности молекулярного пучка вдоль оси подложки (ABC). Для исключения этого наносились также слои при постоянной температуре подложки ($\sim 30^\circ\text{C}$). После извлечения из вакуумной камеры подложки с напыленным слоем к ней со стороны конденсата прижималась рентгеновская пленка, вместе с которой они помещались в специальную кассету и экспонировались в течение некоторого времени (от 10 до 40 часов в зависимости от толщины напыленного слоя и содержания изотопа Ag^{110} в испаряемом серебре).

Затем проводилась фотообработка рентгенпленки и фотометрирование на саморегистрирующем микрофотометре МФ-4 вдоль осевой линии, соответствующей осевой линии (ABC) подложки.

Зная зависимость почернения (S) от расстояния (x) вдоль осевой линии, радиоавтографа — от слоя, напыленного на подложку с перепадом температур, и радиоавтографа — от слоя, нанесенного на подложку при постоянной температуре (T_0), можно определить как меняется коэффициент конденсации с изменением температуры (в дальнейшем

везде за начало отсчета принят холодный конец подложки, имеющий температуру T_0 и координату x_0).

Действительно, в любой точке (x, T) вдоль осевой линии радиоавтографа от слоя, напыленного на подложку с перепадом температур, почернение

$$S(x, T) = k \alpha(T) \omega(x) t j, \quad (2)$$

где k — коэффициент, учитывающий условия фотообработки, t — время осаждения, j — удельная активность конденсируемого вещества. Для точки с координатами (x_0, T_0)

$$S(x_0, T_0) = k \cdot \alpha_0 \omega(x_0) t j. \quad (3)$$

Разделив (2) на (3), получим

$$\frac{S(x, T)}{S(x_0, T_0)} = \frac{\alpha(T)}{\alpha_0} \cdot \frac{\omega(x)}{\omega(x_0)}, \quad (4)$$

откуда

$$\frac{\alpha(T)}{\alpha_0} = \frac{S(x, T)}{S(x_0, T_0)} \cdot \frac{\omega(x_0)}{\omega(x)}. \quad (5)$$

В этом выражении (5) при симметричном молекулярном пучке $\frac{\omega(x_0)}{\omega(x)} = 1$. В действительности же $\frac{\omega(x_0)}{\omega(x)} \neq 1$. Истинная величина этого отношения определяется по радиоавтографу от слоя, нанесенного на подложку при постоянной температуре (T_0):

$$\frac{\omega(x_0)}{\omega(x)} = \frac{S(x_0)}{S(x)}. \quad (6)$$

Из уравнения (5) с учетом (6) найдем

$$\frac{\alpha(T)}{\alpha_0} = \frac{S(x, T)}{S(x_0, T_0)} \cdot \frac{S(x_0)}{S(x)}. \quad (7)$$

Для температурной зависимости относительного изменения коэффициента конденсации из (7) получим следующее выражение:

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha_0} = \frac{\alpha_0 - \alpha(T)}{\alpha_0} = 1 - \frac{S(x, T)}{S(x_0, T_0)} \cdot \frac{S(x_0)}{S(x)}. \quad (8)$$

Заметим, что входящее в данное выражение отношение $\frac{S(x_0)}{S(x)}$

достаточно определить при неизменном расположении тигля и подложки лишь по одному радиоавтографу слоя, напыленного при любых постоянных температуре подложки и плотности молекулярного пучка, так как оно не зависит от абсолютных значений T и ω , а определяется лишь геометрией эксперимента.

На рис. 2 приведены зависимости относительного изменения коэффициента конденсации от температуры для серебра на железной подложке для слоев, которым при температуре подложки $T = 30^\circ \text{C}$ соответствуют толщины 300 \AA (пунктир) и 3000 \AA (сплошная линия). Из рис. 2 видно, что при $T_n > 600^\circ \text{C}$ наблюдается резкое возрастание $\frac{\Delta \alpha}{\alpha_0}$ до максимального значения, равного 1. Это соответствует уменьшению ко-

эфициента конденсации до нуля в районе критической температуры T_k , выше которой конденсация не происходит. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными при определении коэффициента конденсации ртути на кварце в районе критической температуры в ра-

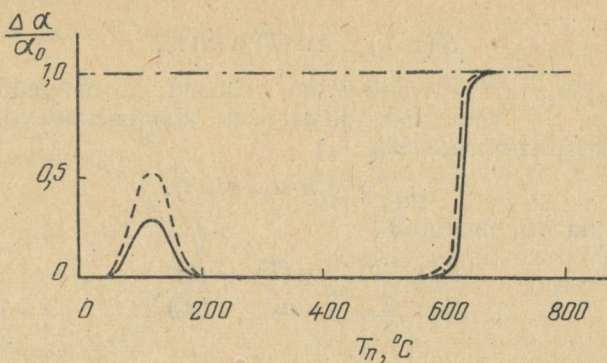


Рис. 2. Зависимость относительного изменения коэффициента конденсации от температуры подложки для слоев серебра различной толщины.

боте [5] весовым методом. В районе температур подложки $T_n \sim 130^\circ \text{C}$ обнаружено изменение $\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0}$ от 0,3 до 0,5 при уменьшении толщины от 3000 Å до 300 Å.

Таким образом, изложенный выше метод дает возможность быстро и просто определять температурную зависимость коэффициента конденсации в широком интервале температур, что при помощи существующих методов сделать затруднительно. Знание этой зависимости необходимо и важно при решении ряда научных и технических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Палатник, Н. Т. Гладких. ФТТ, 4, 424 (1962).
2. Л. С. Палатник, В. М. Косевич, Ю. Г. Литвиненко. ФММ, 15, 37 (1963).
3. Л. С. Палатник, В. М. Косевич. ДАН СССР, 158, 1314 (1964).
4. Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник. ДАН СССР, 126, 74 (1959).
5. Н. Мауер, Н. Gohre. Z. f. Naturwissenschaften, 11, 253 (1962).
6. Ю. Г. Птушинский. ЖТФ, 28, 1402 (1958).
7. Дж. П. Хирс, С. Дж. Хруска, Г. М. Паунд. Сб. «Монокристаллические пленки». Изд-во «Мир», 1966, стр. 15.
8. Л. С. Палатник, Г. В. Федоров. ДАН СССР, 113, 100 (1957).

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ И РАДИУС САЛИЦИЛАТ-ИОНА В МЕТАНОЛВОДНЫХ СМЕСЯХ

М. Т. Хименко, Н. Н. Аскретков

Физические и химические свойства растворов часто связывают с радиусами ионов и их поляризуемостью. Обычно при различных термодинамических расчетах в растворах пользуются кристаллохимическими радиусами ионов, для которых установлены и обоснованы определенные системы [1, 2]. Однако так как поля, действующие на ион в растворе и в кристалле, различны, при переходе в раствор радиус и поляризуемость иона могут меняться, причем, по-видимому, тем в большей степени, чем более разбавлен раствор.

Для определения радиусов ионов в кристаллическом состоянии хорошо освоен ряд методов (рентгенография, электронография, спектроскопия). Для растворов же электролитов результаты немногочисленных рентгенографических исследований их структуры [3—5] пока с трудом поддаются интерпретации. Огромные затруднения связаны также с неограниченно растущим числом растворителей, исследуемых в последнее время. Поэтому с самого начала создание систем ионных радиусов в растворе шло по пути приспособления кристаллохимических радиусов введением эмпирических или полуэмпирических поправок, причем выбор поправки определялся тем, какой вопрос рассматривал данный автор и что он хотел получить [6—14]. Этот материал довольно противоречивый и относится к водным растворам. Кроме того, почти не решен вопрос о зависимости радиусов ионов от концентрации. К. С. Краснов [15] указал на необходимость провести известные разграничения между размерами ионов в концентрированных и разбавленных растворах и предложил в качестве исходного пункта суждения об ионных радиусах в разбавленных растворах взять рефрактометрические исследования Беттхера [16].

Считая поляризуемость и радиус частицы ее постоянными величинами в растворе, Беттхер вместо известной формулы Лорентца-Лоренца предложил формулу, полученную с учетом силы внутреннего поля, действующего на данную частицу в смеси:

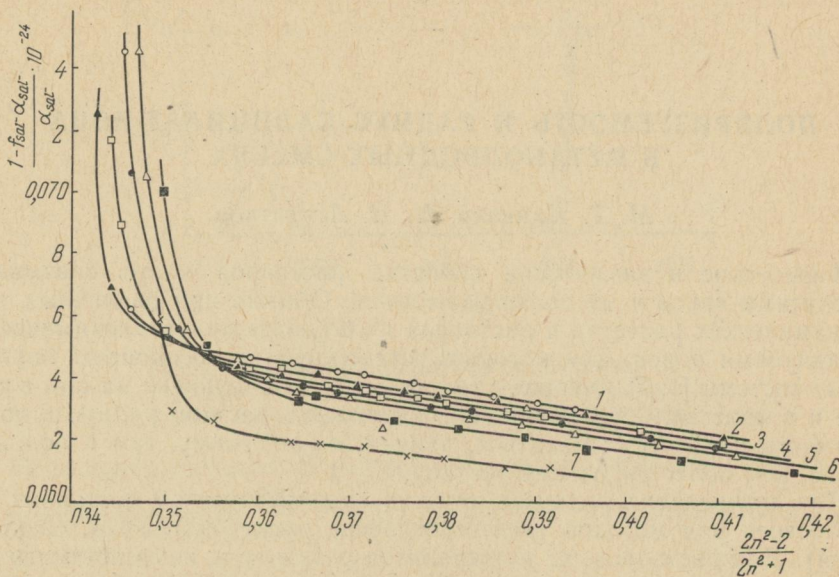
$$\sum_n \frac{N_n \alpha_n}{1 - f_n \alpha_n} = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12\pi n^2}, \quad (1)$$

где

$$f_n = \frac{1}{r_n^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}, \quad (2)$$

n — показатель преломления раствора, α_n — поляризуемость n -й частицы, r_n — ее радиус, N_n — число таких частиц в единице объема,

Выражение (2) Беттхера преобразовал так, что если отложить $\frac{1-f_n^0}{\alpha_n}$ как функцию $\frac{2n^2-2}{2n^2+1}$, получается прямая, параметры которой позволяют рассчитать радиус и поляризуемость данной частицы при усло-



Салицилат-ион:

1 — вода; 2 — 2,57% метанола; 3 — 9,56% метанола; 4 — 16,54% метанола;
5 — 24,08% метанола; 6 — 34,58% метанола; 7 — 54,32% метанола.

вии, что для всех остальных частиц в растворе поляризуемость и радиус известны.

Метод Беттхера вызывает интерес по ряду причин: а) он позволяет одновременно и независимо оценить радиус и поляризуемость частицы; б) рефрактометрические данные доступны в широком интервале концентраций и в случае различных растворителей, в том числе в смешанных; в) метод позволяет получить значения поляризуемости и радиуса не только ионов, но и молекул в растворе и в чистых жидкостях.

В данном сообщении метод Беттхера используется для изучения влияния добавок метанола на поляризуемость и радиус салицилат-иона. Метанолводные смеси широко изучаются на кафедре физической химии в качестве растворителей. Салицилат натрия, содержащий большой, легко поляризующийся анион, удобен тем, что хорошо растворим как в метаноле, так и в воде. По методике, описанной ранее [17], были измерены показатели преломления и плотности растворов салицилата натрия в воде и шести смесях метанола с водой. Необходимые для расчета значения поляризуемости и радиуса молекул воды взяты из работы Беттхера [18], ионов натрия — из работы [19], молекул метанола — получены в нашей лаборатории.

На рисунке представлена зависимость функции Беттхера для салицилат-иона в воде и метанолводных смесях. Во всех случаях зависимость в общем носит нелинейный характер, что, вероятно, объясняется изменением поляризуемости и радиуса частиц с концентрацией. Однако в области молярных концентраций салицилата выше 0,8—1 наблюдается линейная зависимость функции Беттхера. Значения поляризуе-

мости и радиуса салицилат-иона, рассчитанные на этих участках, приведены в таблице.

| | Содержание метанола в смеси, вес, % | | | | | | |
|---------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 2,57 | 9,56 | 16,54 | 24,08 | 34,58 | 54,32 |
| α , Å ³ | 12,14 | 12,60 | 12,61 | 12,66 | 12,71 | 12,94 | 13,53 |
| r , Å | 2,71 | 2,88 | 2,87 | 2,88 | 2,91 | 2,91 | 3,12 |

Из таблицы видно, что с увеличением содержания метанола в смеси поляризуемость и радиус салицилат-иона возрастают. Наибольшее изменение поляризуемости и радиуса иона наблюдается при добавке ~50% метанола, что, вероятно, связано с пересольватацией ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский. «Ж. неорг. хим.», 1, вып. 1, 82 (1956).
2. С. С. Бацанов. «Ж. структ. хим.», 3, № 5, 616 (1962).
3. G. Brady. J. Chem. Phys., 27, 304 (1957).
4. G. Brady. J. Chem. Phys., 28, 464 (1958).
5. C. Eck, H. Mendel, W. Boog. Disc. Faraday Soc., 24, 20 (1957).
6. A. Voet. Trans. Faraday Soc., 32, 1301 (1936).
7. J. Webb. J. Am. chem. Soc., 48, 2589 (1926).
8. W. M. Latimer, K. S. Pitzer, C. M. Slansky. J. Chem. Phys., 7, 108 (1939).
9. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, В. М. Якушевский. «Ж. физ. хим.», 27, № 3, 433 (1953).
10. С. И. Дракин, В. М. Якушевский. «Ж. физ. хим.», 27, № 11, 1636 (1953).
11. А. Ф. Капустинский. Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Изд-во ХГУ, Харьков, 1960, стр. 21.
12. С. И. Дракин, В. А. Михайлов. Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Изд-во ХГУ, Харьков, 1960, стр. 31.
13. С. И. Дракин. «Ж. структ. хим.», 4, № 4, 514 (1963).
14. К. П. Мищенко. «Ж. физ. хим.», 26, вып. 12, 1736 (1952).
15. К. С. Краснов. «Ж. структ. хим.», 5, № 6, 834 (1964).
16. C. J. F. Böttcher. Theory of electric polarisation. Elsevier. Amsterdam—London—New York, 1952.
17. Н. А. Измайлов, М. Т. Хименко. «Укр. хим. ж.», 30, 1266 (1964).
18. G. J. F. Böttcher. «Rec. trav. chim.», 65, 14 (1946).
19. G. J. F. Böttcher. «Rec. trav. chim.», 62, 503 (1943).

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ В ПРОПАНОЛЕ-2
И В СМЕСЯХ ПРОПАНОЛ-2 — ВОДА**

А. А. Бурахович, В. В. Александров

В предыдущем сообщении [1] было предложено несколько буферных растворов в указанных растворителях, p_aH которых измерено в цепях без переноса по методу, предложенному АНБС [2]. В настоящей работе сделана попытка определить p_aH этих же буферных растворов в цепях с переносом при использовании водных стандартных буферных растворов.

Экспериментальная часть

Были измерены э. д. с. цепей

Pt (H₂) | HCl (M) | KCl нас. водн. | HCl станд. p-p (H₂O) | AgCl, Ag, (I)
Pt (H₂) | буфер.p-p (M) | KCl нас. водн. | HCl станд. p-p (H₂O) | AgCl, Ag (II)

в воде и указанных растворителях. Концентрация хлористого водорода изменялась от $2 \cdot 10^{-4}$ до 0,1 *m*. Для измерений использовались электроды такого же типа, как и в сообщении [1], и аналогичная установка. Жидкостное соединение в цепях осуществлялось с помощью капиллярной трубки диаметром 0,5 мм, заполненной исследуемым раствором, конец которой помещался в сосуд с насыщенным водным раствором хлористого калия. Воспроизводимость результатов зависела от содержания спирта в смеси и колебалась от 0,3 до 2,0 *mв*.

Анализ результатов

Разности э. д. с. цепей типа (I) для хлористого водорода в воде и неводном растворителе связаны с активностью ионов водорода следующим выражением:

$$E^M - E^{H_2O} = E_{O(H_2)}^{H_2O} - E_{O(H_2)}^M + \frac{2,3RT}{ZF} \lg \frac{a_{H^+}^{H_2O}}{a_{H^+}^M} + E_j^{M-H_2O}, \quad (1)$$

где $E_{O(H_2)}^{H_2O}$ и $E_{O(H_2)}^M$ — стандартные потенциалы водородного электрода, $E_j^{M-H_2O}$ — разность жидкостных потенциалов на границе насыщенный раствор KCl в воде — исследуемый раствор в данном неводном растворителе. В разбавленных растворах $\lg \frac{a_{H^+}^{H_2O}}{a_{H^+}^M}$ можно заменить на $\lg \frac{m_{H^+}^{H_2O}}{m_{H^+}^M}$, так как при этом отношении $\gamma_{H^+}^{H_2O} / \gamma_{H^+}^M \rightarrow 1$ (разумеется, в слу-

чае полной диссоциации HCl). Тогда при одинаковых концентрациях HCl в воде и неводном растворителе уравнение (1) упрощается до

$$E^M - E^{H_2O} = E_{O(H_2)}^{H_2O} - E_{O(H_2)}^M + E_j^{M-H_2O} = \delta. \quad (2)$$

Поскольку первый член правой части уравнения величина постоянная, то при условии, что $E_j^{M-H_2O}$ не зависит от концентрации хлористого водорода в разбавленных растворах, разность $E^M - E^{H_2O}$ будет также стремиться к постоянной величине для данной пары растворителей.

В табл. 1 приведены значения э. д. с. цепей типа (1) для растворов HCl в воде и в 70%-ной смеси пропанол-2 — вода, их разности и значение величины δ . Из таблицы видно, что даже для очень разбавленных растворов δ сохраняет постоянное значение, не выходящее за границы случайных ошибок эксперимента.

Таблица 1

Зависимость разности $E^M - E^{H_2O}$ от концентрации HCl в 70%-ной смеси пропанол-2—вода

| <i>m</i> | E^{H_2O} | E^M | $E^M - E^{H_2O}$ | δ |
|----------|------------|-------|------------------|------------|
| 0,00022 | 516,3 | 537,1 | 20,8 | 20,8 ± 1,0 |
| 0,00044 | 497,6 | 519,1 | 21,5 | |
| 0,00053 | 493,0 | 511,6 | 18,6 | |
| 0,00089 | 480,1 | 499,4 | 19,3 | |
| 0,00177 | 462,0 | 483,6 | 21,6 | |
| 0,00355 | 444,4 | 464,8 | 20,4 | |
| 0,00854 | 422,2 | 444,0 | 21,8 | |
| 0,01421 | 411,5 | 433,8 | 22,3 | |
| 0,02889 | 393,7 | 416,6 | 24,9 | |
| 0,05800 | 379,2 | 405,1 | 25,9 | |
| 0,11362 | 363,8 | 389,9 | 26,1 | |

В табл. 2 приведены величины δ для остальных смесей спирта с водой и для абсолютного спирта. Следует сказать, что в абсолютном спирте хлористый водород не диссоциирован полностью, поэтому для подсчета δ мы использовали определенные нами величины $\alpha\gamma_{\pm}$ для HCl в изопропиловом спирте, где α — степень диссоциации, γ_{\pm} — концентрационный коэффициент активности.

Таблица 2

Величина δ в смесях пропанол-2 — вода и в пропанол-2

| Растворитель | δ |
|-----------------------------------|--------------|
| 20%-ный пропанол-2—вода | 3,8 ± 0,6 |
| 50%-ный пропанол-2—вода | 16,0 ± 0,6 |
| 70%-ный пропанол-2—вода | 20,8 ± 1,0 |
| 90%-ный пропанол-2—вода | 1,5 ± 1,0 |
| Пропанол-2 | -127,7 ± 2,5 |

Заменив в уравнении (1) $\lg a_{H^+}$ на p_aH , приходим к уравнению

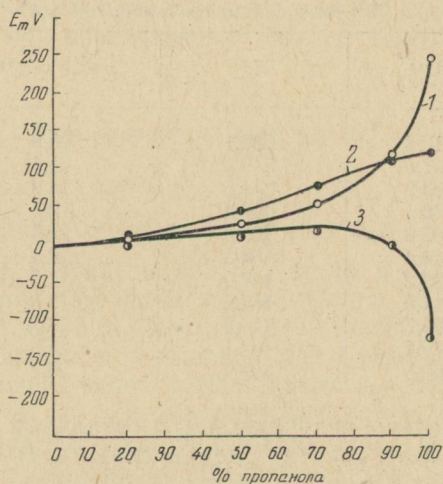
$$p_aH = \frac{(E^M - E^{H_2O})F}{2,3RT} + p_aH^{H_2O} - \frac{(\Delta E_{O(H_2)}^{H_2O-M} + E_j^{M-H_2O})F}{2,3RT}. \quad (3)$$

Применив это уравнение, мы использовали суммарную величину для определения так называемого инструментального значения pH несколь-

Сопоставление величин p_aH , определенных в цепи без переноса и в цепи

| Растворитель | при 25 | | | |
|------------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| | Тетраоксалат К | | Салициловая кислота, салицилат Na | |
| | Цепь без переноса | Цепь с переносом | Цепь без переноса | Цепь с переносом |
| 20%-ный пропанол-2 | 1,96 | 1,92 | 3,30 | 3,32 |
| 50%-ный пропанол-2 | 2,33 | 2,23 | 4,03 | 4,02 |
| 70%-ный пропанол-2 | 2,93 | 2,87 | 4,47 | 4,49 |
| 90%-ный пропанол-2 | — | — | 5,63 | 5,56 |
| Пропанол-2 | — | — | 7,79 | 7,74 |

ких буферных растворов в указанных выше смесях по отношению к водным стандартным буферным растворам. p_aH этих буферных растворов было измерено также в цепи без жидкостного соединения [1].



Изменение $0,059 \lg \gamma_{H^+}$ (1), E_j (2), δ (3) в смесях пропанол-2 — вода и в пропанол-2.

Результаты измерений представлены в табл. 3. Совпадение было достаточно удовлетворительным. Следует отметить, что полученная из таких измерений величина p_aH относится к стандартному состоянию в данной среде. Ввиду того, что эксперимент позволяет получить только суммарную величину $\Delta E_{O(H_2)}^{H_2O-M} + E_j$, мы попытались приближенно оценить значение жидкостного потенциала в исследуемых растворах расчетным путем. По экспериментальным и литературным [3] данным были вычислены необходимые для этого величины $\lg \gamma_{OH^+}$ смеси и $\lg \gamma_{OH^+}$ абсолютного спирта.

На рисунке представлено изменение $0,059 \lg \gamma_{OH^+}$, δ и E_j в милливольтгах как функции содержания пропанола-2 в смеси. Учитывая знак жидкостного потенциала и знаки электродных потенциалов в цепи (II) при одинаковых активностях иона водорода, можно прийти к заключению, что водная фаза заряжена положительно по отношению к неводной на границе раздела.

Таблица 3

и с переносом для буферных растворов в смесях пропанол-2—вода и в пропанол-2
и 25°C

| Бифталат К | | Бензойная кислота, бензоат Li | | Уксусная кислота, ацетат Li | | Тетраборат Na | |
|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Цепь без переноса | Цепь с переносом | Цепь без переноса | Цепь с переносом | Цепь без переноса | Цепь с переносом | Цепь без переноса | Цепь с переносом |
| 4,51 | 4,49 | — | — | — | — | 9,84 | 9,87 |
| 5,13 | 5,11 | — | — | — | — | 10,53 | 10,54 |
| 5,46 | 5,47 | 6,39 | 6,37 | — | — | — | — |
| — | — | 7,46 | 7,49 | 7,56 | 7,57 | — | — |
| — | — | — | — | 9,71 | 9,66 | — | — |

ЛИТЕРАТУРА

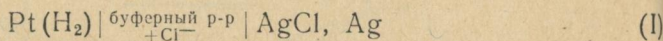
1. А. А. Бурахович, В. В. Александров. Буферные растворы в пропанол-2 и смесях пропанол-2 — вода.
2. Hamer and Acree. I. Res. Nat. Bur. Stand., 23, 647 (1939).
3. Bates R. G. Chem. Reviews, 42, 1 (1948).
4. В. В. Александров, Н. А. Измайлов, «Ж. физ. хим.», 32, 404, 1958.

**БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ В СМЕСЯХ ПРОПАНОЛ-2 — ВОДА
И В ПРОПАНОЛЕ-2**

А. А. Бурахович, В. В. Александров

Были исследованы 20, 50, 70, 90%-ные смеси пропанол-2 — вода и абсолютный пропанол-2. Выбор веществ для буферных растворов лимитировался растворимостью соответствующих солей. Были использованы татраоксалат калия, салицилаты лития и натрия, бифталат калия, ацетат и бензоат лития, тетраборат натрия.

Для определения p_aH буферных растворов были измерены э. д. с. цепи (1)



при различных концентрациях хлорид-иона. Газовый водородный электрод представлял собой платиновую палладированную пластину. Хлор-серебряный электрод готовился термоэлектролитическим методом [2]. Измерения производились на высокоомном потенциометре Р-307 с использованием в качестве нуль-инструмента электрометра с динамическим конденсатором [3]. Вещества и растворители тщательно очищались. Растворы готовились весовым методом. Термостатирование осуществлялось в воздушном термостате с точностью $\pm 0,3^\circ C$.

Анализ результатов

Э. д. с. цепи типа (1) выражается уравнением

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} m_{Cl^-} - \gamma_{Cl^-}, \quad (1)$$

из которого можно точно определить величину

$$p_wH = -\lg m_{H^+} \gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-} = \frac{(E - E_0) F}{2,3RT} + \lg m_{Cl^-}. \quad (2)$$

Экстраполяция на нулевое содержание добавленного хлорид-иона позволяет найти величину p_wH_0 , отличающуюся от p_aH на величину $\lg \gamma_{Cl^-}$, при условии, если известен нормальный потенциал цепи (1). Нами были определены нормальные потенциалы цепи (1) в растворах HCl в исследованных растворителях. Они составляют 206,1; 179,1; 139,9; 52,6; 115,2 мв соответственно. Из литературных данных известны потенциалы для 20%-ной смеси — 206,5 мв [4], для абсолютного спирта — 109,0 мв [5]. Различие в 6,2 мв для нормального потенциала в абсолютном спирте объясняется тем, что в работе [5] не была учтена неполная

диссоциация HCl . Данные о нормальных потенциалах цепи (I) были использованы для расчета $p_w H$ соответствующих буферных растворов. На рис. 1 представлена зависимость $p_w H$ от концентрации добавленного хлорид-иона для салицилатного буферного раствора во всех указанных смесях. Из рисунка видно, что зависимости $p_w H$ от концентрации Cl^- линейны. Коэффициенты наклона прямых незначительно зависят от состава смеси, за исключением абсолютного спирта.

Оценка величины $\lg \gamma_{\text{Cl}^-}$ производилась с помощью уравнения Дебая-Гюккеля

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = - \frac{A \sqrt{\mu}}{1 + B_a \sqrt{\mu}} \quad (3)$$

Во всех изученных смесях величина a , подсчитанная по средним коэффициентам активности HCl менялась в основном в пределе от 3\AA до 5\AA . Мы приняли эту величину равной 4\AA . Величина $\lg \gamma_{\text{Cl}^-}$ может быть также определена как $\lg \gamma_{\pm \text{HCl}}$ в растворе чистой соляной

кислоты с ионной силой, равной ионной силе буферного раствора. В наших смесях величины $\lg \gamma_{\text{Cl}^-}$, рассчитанные по уравнению Дебая-Гюккеля и в предположении $\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = \lg \gamma_{\pm \text{HCl}}$, довольно хорошо совпадают. Так, например, для салицилатного буфера разница в $p_a H$ для 70%-ной смеси составляет 0,01 ед. pH, для 90%-ной смеси 0,03 ед. pH.

Все расчеты в смешанных растворителях производились исходя из предположения, что хлористый водород и буферные соли в этих средах полностью диссоциированы. Однако этого нельзя сказать об абсолютном спирте. Неполная диссоциация солей влияет не только на буферную емкость, но и на рассчитанные значения $p_a H$ буферных растворов. В некоторых работах [6, 7] были сделаны попытки учесть неполную диссоциацию добавленных галогенидов и буферных солей, учитывая при этом их константы диссоциации, определенные кондуктометрическим методом, по уравнению

$$p_a H = p_w H_0 + \lg \gamma_{\text{Cl}^-} + \lg \alpha, \quad (4)$$

где $\lg \alpha$ представляет собой поправочный член, связанный с неполной диссоциацией. Величины поправок к $p_a H$ составляли 0,017 ед. pH для янтарнокислого буферного раствора в метаноле и 0,077 ед. pH в 90%-ной смеси ацетон — вода для салицилатного буферного раствора. Мы не могли произвести таких расчетов, так как не располагали данными по константам диссоциации используемых солей в пропанол-2. Можно

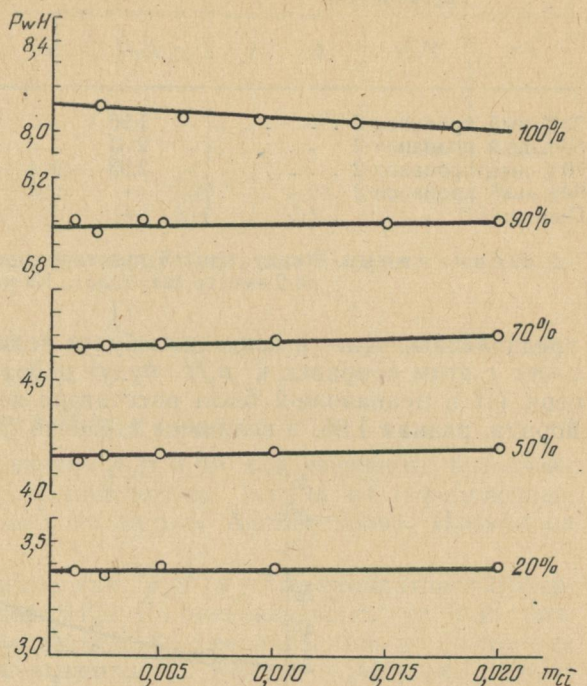


Рис. 1. Зависимость $p_a H$ от концентрации хлорид-иона для салицилатного буферного раствора.

Величины p_aH и pA для буферных растворов

| Растворитель | Тетраоксалат К 0,03 <i>m</i> | | Салицилат Na 0,015 <i>m</i> салициловая кислота 0,015 <i>m</i> | |
|------------------------------|---------------------------------|------|--|------|
| | p_aH | pA | p_aH | pA |
| 20%-ный пропанол-2 | 1,96 | 1,82 | 3,30 | 3,16 |
| 50%-ный пропанол-2 | 2,33 | 1,82 | 4,03 | 3,52 |
| 70%-ный пропанол-2 | 2,93 | 1,97 | 4,47 | 3,51 |
| 90%-ный пропанол-2 | — | — | 5,63 | 3,70 |
| Пропанол-2 | — | — | 7,79 | 3,60 |

Примечание. Ввиду плохой растворимости солей в 70%-ной смеси ко- ле-2 вместо салицилата Na использовался салицилат Li 0,01 *m*.

предполагать, что эти константы будут величинами $>10^{-2}$, а в соответствии с этим поправки к p_aH будут небольшими. Нами из измерений цепи (I) в пропанол-2 была рассчитана величина pK_a хлористого водорода, равная 1,96, и величины степеней диссоциации для каждой ис-

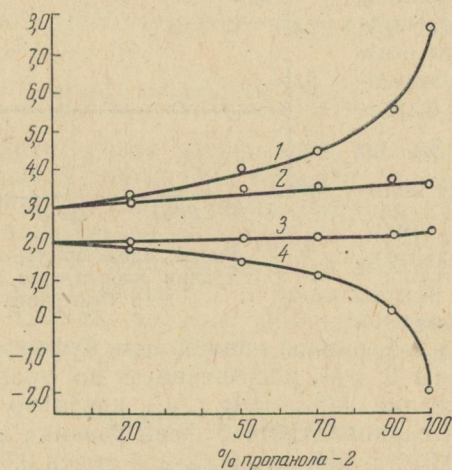


Рис. 2. Изменение p_aH (1), p_aH (2) салицилатного буфера, p_aH (3) и pA (4) 0,01 *m* раствора HCl в смесях пропанол-2 — вода и в пропанол-2.

следованной концентрации. Исходя из этих данных, мы подсчитали p_aH 0,01 *m* раствора HCl с учетом и без учета его степени диссоциации. Эта поправка оказалась равной 0,06 ед. pH.

Допуская, что соли должны быть диссоциированы сильнее, чем хлористый водород, можно утверждать, что поправка к p_aH буферных растворов в пропанол-2 не будет превышать этой величины. Кроме того, воспроизводимость измерений в абсолютном спирте составляла 1,0—2,0 *mB* (в цепи с переносом), т. е. порядка поправки к величине p_aH .

Измеренные величины p_aH буферных растворов относятся к стандартному состоянию в соответствующем растворителе. Иногда представляет интерес сравнение кислотности в различных растворителях.

в смесях пропанол-2—вода и в пропанол-2

| Бифталат К 0,05 <i>m</i> | | Бензоат Li 0,01 <i>m</i> Бензойная кислота 0,01 <i>m</i> | | Ацетат Li 0,01 <i>m</i> Уксусная кислота 0,01 <i>m</i> | | Тетраборат Na 0,01 <i>m</i> | |
|-----------------------------|------|--|------|--|------|--------------------------------|-------|
| p_aH | pA | p_aH | pA | p_aH | pA | p_aH | pA |
| 4,51 | 4,37 | — | — | — | — | 9,84 | 9,70 |
| 5,13 | 4,62 | — | — | — | — | 10,53 | 10,02 |
| 5,46 | 4,50 | 6,39 | 5,43 | — | — | — | — |
| — | — | 7,46 | 5,53 | 7,56 | 5,63 | — | — |
| — | — | — | — | 9,71 | 5,52 | — | — |

концентрация тетраоксалата К составляла 0,01*m*, бифталата К—0,04*m*, в пропано-

По Измайлову [8], кислотность в единой шкале, отнесенной к стандартному состоянию в воде, равна

$$pA = p_aH - \lg \gamma_{OMH^+}. \quad (5)$$

В таблице приведены значения p_aH и pA для изученных буферных растворов. Величины pA были подсчитаны, исходя из определенных значений p_aH и рассчитанных по методу Александрова, Измайлова [9] значений $\lg \gamma_{OMH^+}$.

На рис. 2 приведены данные для p_aH и pA салицилатного буферного раствора и 0,01 *m* раствора HCl. Из рисунка видно, что p_aH разбавленных растворов HCl незначительно увеличивается при переходе от воды к спирту за счет уменьшения γ_{\pm} . Величина pA резко падает. В отличие от HCl, p_aH салицилатного буфера сильно возрастает в связи со значительным ослаблением силы кислоты. Величина pA этого буфера, наоборот, практически остается постоянной. В единой шкале кислотность как бы не зависит от содержания спирта в смеси. Это происходит, по-видимому, потому, что уменьшение количества водородных ионов (изменение pK_a) в значительной степени компенсируется возрастанием их энергии ($\lg \gamma_{OMH^+}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Bates. Chem. Reviews, 42, 1 (1948).
2. R. G. Bates. Electrometric pH determinations. John Wiley and Sons, Inc, New York, 1954.
3. Ю. Ф. Рыбкин, Н. Ф. Шевченко, Н. А. Измайлов. «Ж. физ. хим.», 35, 220 (1961).
4. H. S. Harned, D. S. Allen. J. Phys. chem., 58, 2 (1954).
5. Н. А. Измайлов, В. В. Александров. «Ж. физ. хим.» 31, 12, (1957).
6. C. L. de Ligny, P. F. M. Luukx, M. Rehbach, A. A. Wieneke. Rec. trav. chim., 79, 699 (1960).
7. Нгуен Тхе Хыу. Кислотность растворов в смесях ацетон — вода. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1966.
8. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Изд-во «Химия», 1966.
9. В. В. Александров, Н. А. Измайлов. «Ж. физ. хим.», 32, 404 (1958).



**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
В СМЕСЯХ ЭТАНОЛ-БЕНЗОЛ И ЭТАНОЛ-БЕНЗОЛ-ВОДА**

Л. К. Осипенко, В. В. Александров

Исследовалась электропроводность растворов хлористого водорода хлористого лития и литиевых солей бензойной, салициловой и *n*-толуолсульфоновой кислот (вещества использовались для приготовления буферных растворов [1]) в смесях этанол (47%) — бензол (47%) — вода (6%), этанол (50%) — бензол (50) и этанол (25%) — бензол (75%).

Измерения проводились на установке, собранной по обычной мостовой схеме, источником тока служил звуковой генератор, нуль-инструментом — электронный осциллограф.

Эквивалентная электропроводность электролитов

| Смесь | HCl | | LiCl | |
|---------------|----------------|-----------|----------------|-----------|
| | $C \cdot 10^3$ | λ | $C \cdot 10^3$ | λ |
| Этанол (47%)— | 0,6264 | 38,76 | 0,5697 | 29,25 |
| | 1,253 | 33,65 | 1,139 | 25,21 |
| | 1,879 | 30,93 | 1,709 | 22,62 |
| Бензол (47%)— | 2,506 | 28,83 | 2,279 | 21,01 |
| | 3,132 | 27,85 | 2,857 | 19,74 |
| Вода (6%) | 3,758 | 26,16 | 3,427 | 18,82 |
| | 5,011 | 24,51 | 4,575 | 17,38 |
| | 5,638 | 23,39 | 5,145 | 16,76 |
| | 6,264 | 23,00 | 5,715 | 16,13 |
| | 10,02 | 20,81 | 9,151 | 14,13 |
| | | | | |
| Этанол (50%)— | 0,4167 | 30,68 | 0,1621 | 28,88 |
| | 0,8335 | 23,89 | 0,3242 | 23,54 |
| | 1,250 | 21,37 | 0,6485 | 19,34 |
| | 1,667 | 19,27 | 1,297 | 15,41 |
| Бензол (50%) | 2,084 | 18,02 | 2,595 | 12,63 |
| | 2,500 | 16,94 | 5,190 | 10,05 |
| | 3,334 | 15,42 | 10,38 | 8,00 |
| | 3,751 | 14,92 | | |
| | 4,167 | 14,29 | | |
| | 6,668 | 12,26 | | |
| Этанол (25%)— | 0,03125 | 3,04 | 0,02954 | 3,48 |
| | 0,06250 | 2,38 | 0,08864 | 2,07 |
| Бензол (75%)— | 0,09375 | 2,14 | 0,1182 | 1,82 |
| | 0,1250 | 1,76 | 0,1477 | 1,64 |
| | 0,1875 | 1,57 | 0,1772 | 1,51 |
| | 0,2500 | 1,34 | 0,2363 | 1,33 |
| | 0,2812 | 1,28 | 0,2659 | 1,26 |
| | 0,3125 | 1,18 | 0,2954 | 1,20 |
| | 0,5000 | 0,98 | 0,4727 | 0,97 |

Для определения электропроводности использовалась ячейка с гладкими платиновыми электродами. Для измерений в смесях этанол (47%) — бензол (47%) — вода (6%) и этанол (50%) — бензол (50%) применялась ячейка с постоянной 0,2521, а для измерений в смеси этанол (25%) — бензол (75%) — ячейка с постоянной 0,03744.

Термостатирование осуществлялось в водяном термостате при температуре $25^{\circ} \pm 0,05^{\circ} \text{C}$.

Растворы исследуемых веществ готовились методом последовательного разбавления в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Экспериментальные результаты приведены в табл. 1. Расчет предельных эквивалентных электропроводностей и констант диссоциации в смесях этанол (47%) — бензол (47%) — вода (6%) и этанол (50%) — бензол (50%) производился по методу Шедловского [2].

Для смеси, содержащей 75% бензола, с диэлектрической проницаемостью 4,1 расчет по методу Шедловского оказался затруднительным.

Экстраполяция в координатах $\frac{1}{\lambda S(z)} - \lambda c S(z) y^2$ представляла собой кривую, переходящую при малых концентрациях в прямую, почти параллельную оси $\frac{1}{\lambda S(z)}$. Более приемлемым оказался метод Крауса и Брэя [3]. Константа диссоциации хлористого водорода, подсчитанная этим

Таблица 1

в смесях этанол—бензол и этанол—бензол—вода

| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ | | $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOOLi}$ | | $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li}$ | |
|------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|---|-----------|
| $\text{C} \cdot 10^3$ | λ | $\text{C} \cdot 10^3$ | λ | $\text{C} \cdot 10^3$ | λ |
| 0,6018 | 20,07 | 0,6174 | 23,86 | 0,6202 | 23,24 |
| 1,204 | 16,03 | 1,235 | 20,15 | 1,240 | 19,54 |
| 1,805 | 14,95 | 1,852 | 18,10 | 1,860 | 16,92 |
| 2,407 | 14,15 | 2,469 | 16,60 | 2,481 | 15,92 |
| 3,009 | 12,85 | 3,087 | 15,15 | 3,101 | 14,36 |
| 3,610 | 12,37 | 3,704 | 14,47 | 3,721 | 13,69 |
| 4,814 | 11,14 | 4,939 | 13,30 | 4,962 | 12,27 |
| 5,416 | 10,42 | 5,556 | 12,64 | 5,582 | 11,66 |
| 6,018 | 10,26 | 6,173 | 12,50 | 6,202 | 11,14 |
| 9,629 | 8,67 | 9,878 | 10,75 | 9,924 | 9,62 |
| 0,4064 | 9,18 | 0,4365 | 12,57 | 0,4242 | 15,68 |
| 0,8127 | 6,81 | 0,8730 | 9,57 | 0,8485 | 12,23 |
| 1,219 | 5,73 | 1,309 | 8,14 | 1,273 | 10,38 |
| 1,625 | 5,11 | 1,746 | 7,21 | 1,697 | 9,31 |
| 2,032 | 4,61 | 2,182 | 6,55 | 2,121 | 8,59 |
| 2,438 | 4,24 | 2,619 | 6,08 | 2,545 | 8,00 |
| 3,251 | 3,76 | 3,492 | 5,33 | 3,394 | 7,11 |
| 3,659 | 3,58 | 3,928 | 5,05 | 3,818 | 6,74 |
| 4,065 | 3,43 | 4,365 | 4,86 | 4,242 | 6,45 |
| 6,505 | 2,79 | 6,984 | 4,05 | 4,788 | 5,45 |
| 0,06230 | 0,54 | 0,06162 | 0,87 | 0,02840 | 1,74 |
| 0,1246 | 0,36 | 0,09243 | 0,71 | 0,05680 | 1,27 |
| 0,1557 | 0,34 | 0,1232 | 0,63 | 0,08540 | 1,05 |
| 0,1869 | 0,31 | 0,1847 | 0,53 | 0,1136 | 0,94 |
| 0,2492 | 0,26 | 0,2462 | 0,45 | 0,1420 | 0,85 |
| 0,2804 | 0,25 | 0,2771 | 0,42 | 0,1704 | 0,78 |
| 0,3115 | 0,24 | 0,3078 | 0,40 | 0,2272 | 0,68 |
| | | 0,4925 | 0,32 | 0,2556 | 0,65 |
| | | | | 0,2840 | 0,61 |
| | | | | 0,4545 | 0,50 |

методом из электропроводности (5,24), удовлетворительно согласуется с константой, полученной ранее [4] из э. д. с. цепи без переноса (5,51).

Величины предельных эквивалентных электропроводностей и констант диссоциации исследуемых веществ в смесях этанол-бензол и этанол-бензол-вода приведены в табл. 2.

Добавка воды к смеси этанол-бензол увеличивает константы диссоциации и уменьшает величины предельных электропроводностей.

Увеличение констант диссоциации при добавке воды связано, главным образом, с увеличением основности среды, поскольку диэлектрическая проницаемость при этом изменяется незначительно.

Таблица 2
Величины ρ_K и λ_0 электролитов в смесях этанол-бензол и этанол-бензол-вода

| Вещество | Этанол (47%)— бензол (47%)— вода (6%) $\epsilon = 12,8$ $\eta = 0,866$ | | Этанол (50%)— бензол (50%) $\epsilon = 11,0$ $\eta = 0,721$ | | Этанол (25%)— бензол (75%) $\epsilon = 4,1$ $\eta = 0,606$ | |
|--------------------|--|----------|--|----------|---|----------|
| | λ_0 | ρ_K | λ_0 | ρ_K | λ_0 | ρ_K |
| HCl | 55,9 | 3,04 | 84,4 | 4,21 | 9,52 | 5,24 |
| LiCl | 45,7 | 3,23 | 55,8 | 4,13 | 7,69 | 5,06 |
| C_6H_5COOLi | 35,2 | 3,41 | 52,6 | 4,91 | 6,25 | 6,32 |
| $C_6H_4ONCOOLi$ | 41,8 | 3,39 | 50,0 | 4,54 | 5,26 | 5,70 |
| $CH_3C_6H_4SO_3Li$ | 45,0 | 3,55 | 47,6 | 4,27 | 5,00 | 5,31 |

Уменьшение предельных эквивалентных электропроводностей в результате добавки воды вызвано, вероятно, прежде всего увеличением вязкости среды, однако, если сравнить изменение λ_0 для хлористого водорода и солей, то видно, что для хлористого водорода λ_0 уменьшается значительно сильнее, чем для солей. Резкое снижение предельной электропроводности HCl при добавке воды происходит вследствие того, что вода нарушает эстафетный механизм передачи протона. В безводной смеси, содержащей 50% бензола, протон имеет аномально высокую подвижность (λ_0 для HCl в этой смеси, как видно, значительно выше, чем для солей); вода, являясь ловушкой для протона, нарушает эстафетный механизм и, следовательно, значительно снижает подвижность протона.

Обращает на себя внимание резкое уменьшение предельных электропроводностей в смеси, содержащей 75% бензола. Вероятно, такое уменьшение величин λ_0 связано с изменением структуры спирта при добавке большого количества бензола. При большом количестве бензола спирт, возможно, представляет собой некоторое подобие «айсбергов», плавающих в бензоле и поглощающих ионы, в результате чего подвижность ионов резко снижается.

Интересно сравнить значения λ_0 для литиевых солей бензойной, салициловой и *n*-толуолсульфоновой кислот—солей с одинаковым катионом и органическим анионом различной величины.

Как известно, в спиртах наблюдается следующая закономерность в подвижности анионов: чем больше анион, тем больше его подвижность. Одни авторы объясняют это сольватацией—чем больше анион, тем меньше он сольватирован, другие считают, что анионы в спиртах не сольватированы, и увеличение подвижности с ростом размера объясняется уменьшением взаимодействия более крупного иона с дипольными молекулами растворителя [5].

При добавке к спирту 50% бензола порядок расположения анионов по подвижности, как видно из таблицы, меняется: чем больше анион, тем меньше его подвижность, т. е. добавка бензола изменяет закономерность, наблюдаемую в чистом спирте. В то же время, в смеси этанол-бензол-вода подвижность анионов в зависимости от радиуса изменяется так же, как и в спирте.

Как видно из приведенных данных, различная зависимость подвижности анионов от их размера в различных растворителях в значительной мере связана со структурными особенностями этих растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Александров, Л. К. Осипенко. «Пром. хим. реактивов и особо чистых веществ», вып. 12 (18), ИРЕА, М., 1968.
2. T. Shedlovsky. «J. Franklin Inst.», 225, 739 (1938).
3. Г. Харнед, Б. Оуэн. «Физическая химия растворов электролитов». Изд-во иностр. лит., М., 1952.
4. В. В. Александров, Л. К. Осипенко, Т. А. Бережная. «Электрохимия», 4, 8, 1008 (1968).
5. Робинсон, Стокс. Растворы электролитов. Изд-во иностр. лит., М., 1963.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СПИРТАХ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА*А. М. Шкодин, В. А. Подолько*

Изучение растворов электролитов в алифатических спиртах как растворителях одной химической природы и различных физических характеристик представляет интерес для теории растворов электролитов.

В литературе имеется большое число работ, посвященных исследованию свойств растворов солей и кислот главным образом в первых трех-четырех членах гомологического ряда спиртов. На основании полученных в них результатов нередко делались выводы о применимости тех или иных теоретических закономерностей к растворителям одной химической природы. Так, была установлена линейная зависимость стандартных потенциалов и других свойств растворов от величины обратной диэлектрической проницаемости спиртов [1]. В небольшом интервале диэлектрических проницаемостей это оказалось справедливым. Однако, рассматривая изменение свойств спиртов в гомологическом ряду, можно было ожидать, что эти закономерности не будут соблюдаться в более широком интервале диэлектрических проницаемостей.

Мы исследовали растворы хлористого лития и иодистого натрия в этиловом, пропиловом, бутиловом, изоамиловом, гексиловом, гептиловом, октиловом и дециловом спиртах с помощью цепей без переноса и методом электропроводности при 25° С. Границы концентраций определялись в основном растворимостью солей и надежностью экспериментальных измерений в области разбавленных растворов (нижний предел концентраций в случае измерения э. д. с. был порядка 10_m^{-4} и 10_N^{-5} в кондуктометрических измерениях).

На основании экспериментальных данных были определены стандартные молярные электродвижущие силы цепей без переноса E_m^0 , коэффициенты активности солей γ_{\pm} , первичный эффект среды $\lg \gamma_0$, суммарные свободные химические энергии сольватации ионов ϵA_x , константы диссоциации электролитов и предельные эквивалентные электропроводности солей в спиртах. Для некоторых случаев такие сведения взяты из литературы [1, 2, 3].

Сопоставление полученных данных с данными физических свойств спиртов нам представляется довольно интересным. Так, зависимость стандартных потенциалов цепей E^0 от величины обратной диэлектрической проницаемости оказалась нелинейной (рис. 1), причем отклонение от линейности наблюдается в области диэлектрических проницаемостей порядка 14—12, т. е. в области изоамилового, гексилового спиртов. Естественно, что вычисленные по данным стандартных потенциалов величины — первичный эффект среды (рис. 2) и суммарные химические энергии сольватации — имеют такую же зависимость.

Область перехода от низших к высшим спиртам можно наблюдать и на других свойствах электролитов. Так, например, зависимость r_K от величины, обратной диэлектрической проницаемости (рис. 3), отклоняется от линейности опять-таки при $\epsilon \approx 14-12$. То же самое наблю-

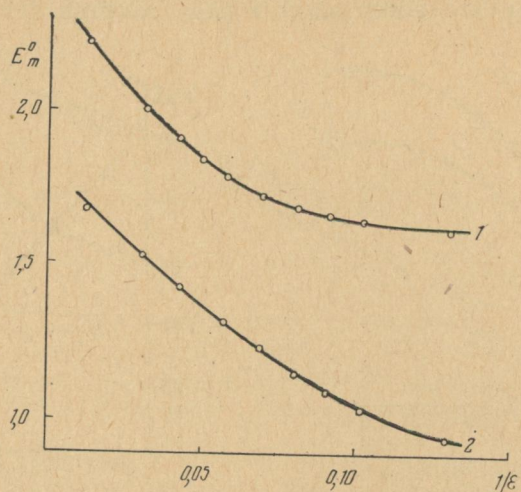


Рис. 1. Зависимость E_m^0 от $1/\epsilon$ для солей LiCl (1) и NaJ (2) в ряду алифатических спиртов при 25°C.

дается в зависимости произведения Писаржевского — Вальдена от $1/\epsilon$ (рис. 4). При диэлектрических проницаемостях $\epsilon \approx 12$ наблюдается максимум тем больший, чем меньше радиус ионов.

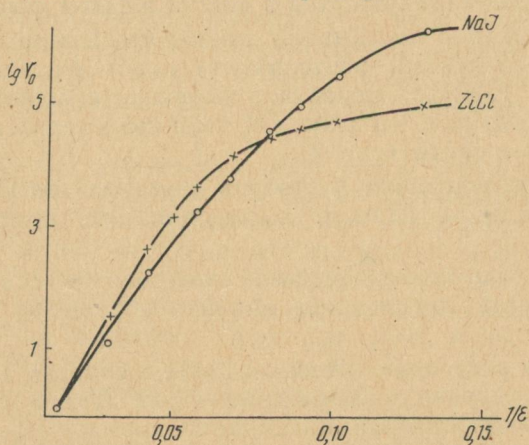


Рис. 2. Зависимость $\lg \gamma_0$ от $1/\epsilon$ для LiCl и NaJ в ряду алифатических спиртов.

Наблюдаемые эффекты в изменении свойств растворов электролитов в спиртах мы связываем с изменением молекулярных свойств спиртов при переходе от низших к высшим. Если представить изменение вязкости, диэлектрической проницаемости и других свойств спиртов в зависимости от их обобщенного момента, то также будет отмечаться нелинейность изменения свойств спиртов с удлинением их цепи.

Цветков и Маринин [4] показали, что постоянная Керра спиртов проходит через минимум и именно в области диэлектрических проницаемостей порядка 12. Это свидетельствует о различной поляризуемо-

сти молекул спиртов в электрическом поле, что в свою очередь обуславливает различие в сольватации ионов, ассоциации спиртов в чистой жидкой фазе и в других их свойствах.

Анализ литературных данных о молекулярном строении спиртов [5—9] показывает, что ассоциация в ряду спиртов (от метилового до

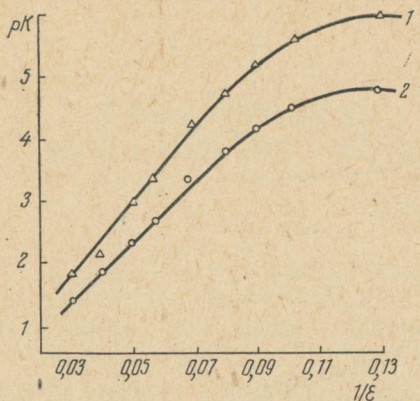


Рис. 3. Зависимость pK хлористого лития 1 и иодистого натрия 2 от величины обратной диэлектрической проницаемости алифатических спиртов.

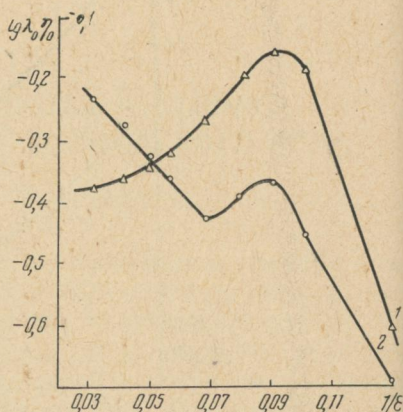


Рис. 4. Зависимость произведения $\lambda_0\eta_0$ от $1/\epsilon$: 1 — LiCl, 2 — NaI.

децилового) различается характером межмолекулярного взаимодействия и конфигурацией ассоциатов. К сожалению, в литературе нет единого мнения об ассоциации спиртов в чистой жидкой фазе.

Наши исследования показывают также, что взаимодействие ионов электролита с молекулами растворителя носит различный характер в зависимости от радиусов ионов при переходе к более высоким членам гомологического ряда спиртов. Об этом свидетельствует изменение первичного эффекта среды (рис. 2).

Оптические исследования растворов электролитов [10, 11], выполненные одновременно с нашими исследованиями, подтверждают это положение.

Факт различного взаимодействия электролитов с высшими спиртами может служить объяснением эффекта обращения ряда подвижности ионов.

Разбавленные растворы изученных солей в спиртах алифатического ряда подчиняются первому приближению теории Дебая-Хюккеля в растворителях с диэлектрической проницаемостью $\epsilon \sim 14-12$ без учета возможной ассоциации ионов. Об этом говорит совпадение экспериментальных и вычисленных коэффициентов активности, наклоны прямых $E' - \sqrt{m}$ и $\lg \gamma_{\pm} - \sqrt{m}$ и линейная зависимость коэффициентов активности от $1/\epsilon$ в ряду гидроксилсодержащих растворителей (рис. 5). На рис. 5 коэффициенты активности в высших спиртах (от изоамилового до децилового) рассчитаны с учетом степени диссоциации солей.

Факт подчинения теории Дебая-Хюккеля разбавленных растворов солей в низших спиртах оценивается по-разному. Полагают, что это результат наложения сольватационных эффектов и ассоциации ионов. По мнению А. М. Шкодина, при концентрациях 10^{-2} моль/л и меньше галоиды щелочных металлов в низших спиртах, как и в воде, практиче-

ски полностью диссоциированы. Этот вывод основывается на следующем:

а) если оправдывается теория, то оправдываются и предпосылки теории (полная диссоциация в теории Дебая-Хюккеля);

б) к выводу о полной диссоциации солей в низших спиртах при-

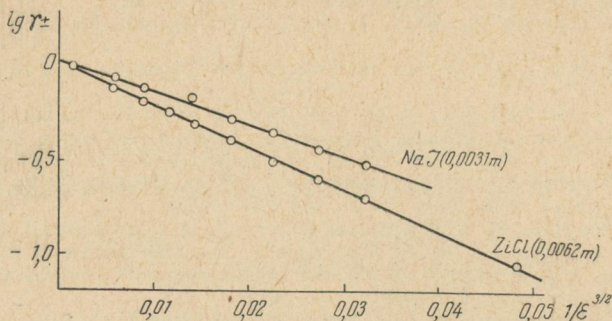


Рис. 5. Зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от $1/\epsilon^{3/2}$ для растворов NaJ и LiCl в воде и спиртах алифатического ряда.

водят не только данные э. д. с., но и другие независимые методы исследования метод электропроводности [12], метод распределения [13], метод светрассеяния и другие [14];

в) п Н. А. Измайлову [15], константа ассоциации солей определяется энергией сольватации ионов и молекул электролита

$$\ln K_{\text{асс}}^{-1} = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\sum A_x}{RT} - \frac{A_{\text{сол}\pm}}{RT}$$

Донорно-акцепторная теория сольватации предсказывает, а эксперимент подтверждает близость энергетических характеристик сольватации в воде в низших спиртах [15—17]. Следовательно, условия ассоциации в разбавленных водных и спиртовых растворах близки между собой;

г) бьерровская ассоциация ионов может иметь место на коротких расстояниях между ионами, в этом случае растворитель находится в состоянии диэлектрического насыщения. По имеющимся данным [18—20], в области насыщения диэлектрическая проницаемость воды и низших спиртов одинакова $\epsilon \sim 4$. Таким образом, условия для ассоциации ионов в водных и спиртовых растворах практически одни и те же, поэтому ассоциация спиртовых растворов будет иметь место приблизительно при тех же концентрациях, что и в воде.

В то же время наши исследования электропроводности растворов солей в низших спиртах указывают, что рК исследованных солей порядка 2—3. Это противоречие, как полагает А. М. Шкодин, может быть следствием несовершенства теории электропроводности и существующих методов расчета констант ассоциации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измаилов, Е. Ф. Иванова. «Ж. физ. хим.», **29**, 1422 (1955); «Ж. физ. хим.», **29**, 1614 (1).
2. А. М. Шкодин, Л. Я. Шаповалова. «Изв. вузов СССР, Химия и хим. технология», **9**, 563 (1967).
3. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая. «Укр. хим. ж.», **34**, 332 (1968); «Укр. хим. ж.», **34**, 1113 (1968).
4. В. Цветков, Маринин. ДАН СССР, **62**, 67 (1948).
5. Harris, Naug, V. L. Alger. J. chem. phys., **21**, 1943 (1953).

6. W. Dannhaser, L. W. Bahe. *J. chem. phys.*, **40**, 3058 (1964).
7. А. З. Голик, А. Ф. Скрашевский, И. И. Адаменко. *ЖСХ*, **8**, 1015 (1967).
8. Г. П. Рощина, Е. Д. Ищенко. «Укр. физ. ж.», **12**, 852 (1967).
9. K. L. Le Fevre, A. I. Williams. *J. chem. sos., Jap.*, 108 (1960).
10. Ю. Г. Фролов, В. В. Сергиевский, Т. В. Уварова. «Труды Московск. хим. технолог. ин-та им. Д. И. Менделеева», вып. 5, 201, 1966.
11. Ю. П. Сырников. *ЖСХ*, **7**, 489 (1966). Изд-во «Наука», Ташкент, 1965, стр. 60.
12. P. Walden. *Elektrochemie nichtwässerigen Lösungen*, Leipzig, Verlag von I. Barth, 1924.
13. Ф. И. Трахтенберг, А. И. Бродский. «Ж. физ. хим.», **10**, 725 (1937).
14. А. С. Каурова. «Вісник Київського університету. Серія хім. фіз.» № 7, 22 (1967).
15. Н. А. Измайлов. *Электрохимия растворов*. Изд-во ХГУ, Харьков, 1959.
16. Н. А. Измайлов. *ДАН СССР*, **149**, 884 (1963).
17. С. И. Дракин, М. Х. Карапетьянц, Л. И. Ербанова, Р. Х. Курмалиев, В. А. Лантухова, В. Б. Соколов. *Закономерности сольватации ионов в спиртах. «Труды I конференции по аналит. химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам», ч. 2, М., 1968.*
18. В. А. Михайлов. «Ж. физ. хим.», **30**, 2602 (1956).
19. Р. Робинсон, Р. Стокс. *Растворы электролитов*. Изд-во иностр. лит., М., 1963.
20. Р. Р. Салем. «Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам», Харьков, 1968.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЕРХЛОРАТА И БРОМИДА НАТРИЯ В АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

Л. Л. Садовничай, С. Г. Росенко, А. М. Шкодин,
Л. К. Борозенец, З. А. Гридина

С целью выявления влияния структуры растворителей одной химической природы на свойства электролитов была измерена электропроводность бромистого натрия в пропиловом, бутиловом, амиловом, гексилевом спиртах и перхлората натрия в ряду пропиловый-нониловый спирты. В литературе имеется информация об электропроводности этих солей только в метиловом [1, 2] и этиловом [3] спиртах.

Растворители для исследования приготавливались по существующим методикам [4, 5]. Соли очищались двухкратной перекристаллизацией из водных растворов. Сопротивления растворов измерялись на установке, описанной в работе [6], при температуре $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ в ячейке с платиновыми электродами. Ввиду плохой растворимости бромистого натрия его электропроводность удалось измерить только до гексилевого спирта.

В табл. 1 и 2 приведены значения удельной и эквивалентной электропроводности NaClO_4 и NaBr в алифатических спиртах.

Изотермы электропроводности солей в координатах $\lg \lambda - \lg c$ (рис. 1) указывают на различное состояние электролита в низших и высших спиртах. В пропиловом, бутиловом, амиловом спиртах изотермы состоят из двух участков с различными углами наклона, которые значительно меньше 0,5, особенно в области очень разбавленных растворов. В высших спиртах угол наклона изотерм с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя приближается к 0,5, т. е. в этих спиртах электролиты подчиняются закону разведения Оствальда.

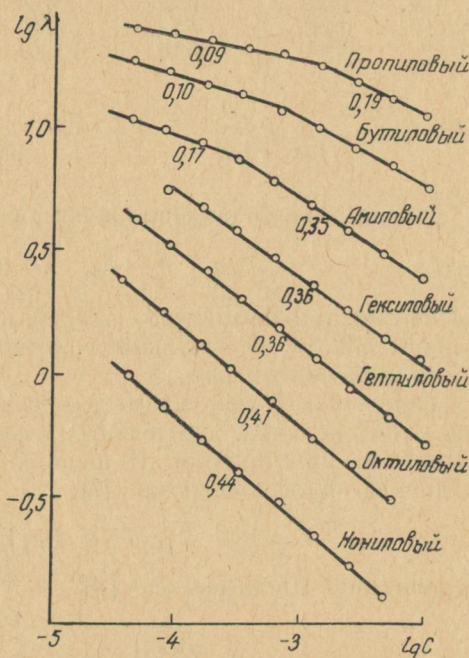


Рис. 1. Изотермы электропроводности перхлората натрия в алифатических спиртах при 25°C .

Электропроводность перхлората натрия

| № п/п | С · 10 ⁴ моль/л | Пропиловый ε = 20,1 η = 1,955 _{спз} | | Бутиловый ε = 17,1 η = 2,583 _{спз} | | Амиловый ε = 13,9 η = 3,556 _{спз} | |
|-------|-------------------------------|--|---|--|---|--|---|
| | | λ · 10 ⁵ ом ⁻¹ · см ⁻¹ | λ ом ⁻¹ · г · экв ⁻¹ · см ² | λ · 10 ⁵ ом ⁻¹ · см ⁻¹ | λ ом ⁻¹ · г · экв ⁻¹ · см ² | λ · 10 ⁵ ом ⁻¹ · см ⁻¹ | λ ом ⁻¹ · г · экв ⁻¹ · см ² |
| | | | | | | | |
| 1 | 100,000 | 12,17 | 12,17 | 5,91 | 5,91 | 24,07 | 2,41 |
| 2 | 50,000 | 7,18 | 14,35 | 3,63 | 7,27 | 15,18 | 3,02 |
| 3 | 25,000 | 4,19 | 16,75 | 2,20 | 8,81 | 9,57 | 3,83 |
| 4 | 12,500 | 2,37 | 18,99 | 1,31 | 10,47 | 6,01 | 4,81 |
| 5 | 6,250 | 1,32 | 21,08 | 0,77 | 12,30 | 3,75 | 6,00 |
| 6 | 3,125 | 0,70 | 22,53 | 0,44 | 13,94 | 2,29 | 7,32 |
| 7 | 1,562 | 0,37 | 23,68 | 0,24 | 15,35 | 1,34 | 8,56 |
| 8 | 0,781 | 0,19 | 24,59 | 0,13 | 16,17 | 0,75 | 9,66 |
| 9 | 0,391 | 0,10 | 25,62 | — | — | 0,41 | 10,44 |

$$\lambda_0 = 26,0$$

$$pK = 2,52$$

$$\lambda_0 = 17,9$$

$$pK = 2,89$$

$$\lambda_0 = 12,7$$

$$pK = 3,67$$

Предельное уравнение Онзагера.

$$\lambda = \lambda_0 - (A + B\lambda_0) \sqrt{c}$$

применимо для бромистого натрия и перхлората натрия только в метиловом спирте. В остальных растворителях наблюдаются существенные отклонения от него.

Полученные кондуктометрические данные использованы для нахождения величин предельных эквивалентных электропроводностей и констант диссоциации. В низших спиртах расчеты проводились по уравнению Фуосса-Онзагера [7]

$$\lambda = \lambda_0 - S(c\gamma)^{1/2} + Ec\gamma \lg c\gamma + Ic\gamma - K_{\Lambda} c\gamma f_{\pm}^2 \lambda$$

и уравнению Шедловского [8]

$$\frac{1}{\lambda S(z)} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{c\lambda f_{\pm}^2 S(z)}{K\lambda_0^2}$$

в высших — по уравнению Фуосса-Крауса [9]

$$\frac{F(z)}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{c\lambda f_{\pm}^2}{K\lambda_0^2 F(z)}$$

Значения pK и λ₀ бромистого натрия и перхлората натрия в спиртах приведены в табл. 1 и 2.

Результаты данной работы, как и предыдущие наши исследования [6, 10], показывают, что величины предельных эквивалентных электропроводностей падают с уменьшением диэлектрической проницаемости

Таблица 1

в алифатических спиртах при 25°C

| Гексиловый $\epsilon = 12,5$ $\eta = 4,611_{\text{спз}}$ | | Гептиловый $\epsilon = 11,1$ $\eta = 5,551_{\text{спз}}$ | | Октиловый $\epsilon = 9,8$ $\eta = 7,30_{\text{спз}}$ | | Нониловый $\epsilon = 8,6$ $\eta = 8,30_{\text{спз}}$ | |
|--|--|--|--|---|--|---|--|
| $\kappa \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\lambda \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\kappa \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\lambda \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\kappa \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\lambda \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\kappa \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\lambda \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ |
| 11,31 | 1,13 | 5,42 | 0,54 | — | — | — | — |
| 7,28 | 1,46 | 3,44 | 0,69 | 16,28 | 0,33 | 6,48 | 0,13 |
| 4,55 | 1,82 | 2,20 | 0,88 | 10,53 | 0,42 | 4,22 | 0,17 |
| 2,91 | 2,33 | 1,48 | 1,18 | 7,02 | 0,56 | 2,76 | 0,22 |
| 1,90 | 3,04 | 0,94 | 1,51 | 4,65 | 0,74 | 1,85 | 0,30 |
| 1,23 | 3,93 | 0,62 | 1,97 | 3,08 | 0,99 | 1,25 | 0,40 |
| 0,75 | 4,77 | 0,41 | 2,62 | 2,04 | 1,30 | 0,85 | 0,54 |
| 0,46 | 5,94 | 0,27 | 3,41 | 1,39 | 1,78 | 0,58 | 0,74 |
| 0,25 | 6,42 | 0,16 | 4,14 | 0,91 | 2,32 | 0,39 | 0,99 |

$\lambda_0 = 9,5$
 $\rho\kappa = 4,14$

$\lambda_0 = 7,7$
 $\rho\kappa = 4,63$

$\lambda_0 = 5,3$
 $\rho\kappa = 4,96$

$\lambda_0 = 3,8$
 $\rho\kappa = 5,51$

Таблица 2

Электропроводность бромистого натрия в алифатических спиртах при 25°C

| № п/п | $C \cdot 10^4$ моль/л | Пропиловый $\epsilon = 20,1$ $\eta = 1,955_{\text{спз}}$ | | Бутиловый $\epsilon = 17,1$ $\eta = 2,583_{\text{спз}}$ | | Амиловый $\epsilon = 13,9$ $\mu = 3,556_{\text{спз}}$ | | Гексиловый $\epsilon = 12,5$ $\eta = 4,611_{\text{спз}}$ | |
|-------|--------------------------|--|--|---|--|---|--|--|--|
| | | $\kappa \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\lambda \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\kappa \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\lambda \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\kappa \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\lambda \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ | $\kappa \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $\lambda \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ |
| 1 | 50,000 | 6,50 | 12,99 | 3,19 | 6,37 | — | — | — | — |
| 2 | 25,000 | 3,75 | 14,98 | 1,94 | 7,76 | 7,77 | 3,11 | 4,00 | 1,60 |
| 3 | 12,500 | 2,10 | 16,81 | 1,15 | 9,18 | 4,87 | 3,90 | 2,51 | 2,00 |
| 4 | 6,250 | 1,14 | 18,27 | 0,67 | 10,64 | 3,18 | 5,09 | 1,53 | 2,45 |
| 5 | 3,125 | 0,60 | 19,15 | 0,38 | 12,24 | 1,94 | 6,21 | 0,99 | 3,20 |
| 6 | 1,562 | 0,30 | 19,72 | 0,21 | 13,44 | 1,15 | 7,39 | 0,60 | 3,83 |
| 7 | 0,781 | — | — | 0,12 | 14,72 | 0,66 | 8,16 | 0,34 | 4,33 |
| 8 | 0,391 | 0,07 | 20,24 | 0,06 | 15,57 | 0,35 | 9,06 | 0,19 | 4,77 |

$\lambda_0 = 21,9$
 $\rho\kappa = 2,39$

$\lambda_0 = 16,2$
 $\rho\kappa = 3,09$

$\lambda_0 = 10,8$
 $\rho\kappa = 3,66$

$\lambda_0 = 7,9$
 $\rho\kappa = 4,13$

растворителей и увеличением их вязкости. Это связано с изменением электростатического взаимодействия между ионами электролита, а также между ионами и молекулами растворителя.

Произведение предельной эквивалентной электропроводности на вязкость растворителя для изученных солей не постоянно, а изменяется

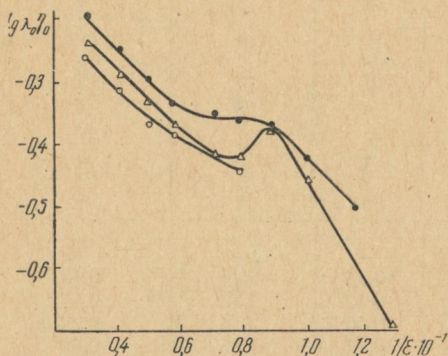


Рис. 2. Зависимость $\lg \lambda_0$ от $1/\epsilon$ спиртов:
● — NaClO_4 , ○ — NaBr , △ — NaI .

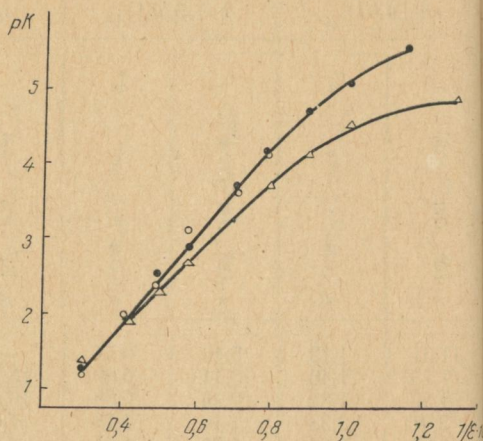


Рис. 3. Зависимость ρ_K солей от $1/\epsilon$ спиртов:
● — NaClO_4 , ○ — NaBr , △ — NaI .

от спирта к спирту. Зависимость $\lg \lambda_0$ от обратной величины диэлектрической проницаемости имеет нелинейный характер. Как видно из рис. 2, для NaClO_4 кривая в области гексилового-гептилового спиртов имеет излом, для NaI кривая проходит через максимум [11].

Результаты работы показали, что подвижности изученных анионов натриевых солей во всех алифатических спиртах сохраняют последовательность $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^-$. В то же время ряд подвижностей катионов в этих растворителях, как показано в одной из наших работ [11], претерпевает обращение в области диэлектрических проницаемостей [11—13]. Это дает возможность предположить, что характер сольватации катионов и анионов в спиртах различен.

Зависимость ρ_K NaClO_4 и NaI от обратной величины диэлектрической проницаемости носит также нелинейный характер, и отклонения от линейности наблюдаются опять-таки в области гексилового и гептилового спиртов (рис. 3). Для бромистого натрия получить полную картину зависимости ρ_K и $\lg \lambda_0$ от $1/\epsilon$ не удалось ввиду его плохой растворимости.

Интересно, что в низших спиртах константы диссоциации натриевых солей совпадают, тогда как в высших наблюдается существенное различие в их силе. Очевидно, это связано с различной сольватирующей способностью низших и высших спиртов.

Обнаруженные изменения свойств 1-1-валентных электролитов в указанной области диэлектрических проницаемостей можно объяснить структурными различиями в строении низших и высших алифатических спиртов. Обзор литературы по строению указанных растворителей не дает возможности однозначно судить о структуре их ассоциатов, однако почти все работы указывают на то, что существенные изменения в свойствах спиртов проявляются в области гексилового-гептилового спиртов [12, 13], т. е. в тех же растворителях, в которых наблюдаются отклонения и в свойствах электролитов.

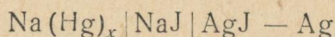
ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Jervis, D. R. Muir, J. P. Butler, A. R. Gordon. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2855 (1953).
2. E. Copley, H. Hartley. *J. Chem. Soc.*, 2488 (1930).
3. E. Copley, D. Murray-Rust, H. Hartley. *J. Chem. Soc.*, 2492 (1930).
4. А. Вайсбергер и др. *Органические растворители*, М., 1958.
5. Bamelis Pol, Huyskens Pierre, Mecussen Emile. *J. Chim. phys. et phys-chim. biol.*, **62**, 158 (1965).
6. А. М. Шкодин, Л. П. Садовничая. «*Ж. физ. хим.*», **36**, 1826 (1962).
7. R. M. Fuoss. *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2659 (1959).
8. T. Shedlovsky. *J. Franklin Inst.*, **225**, 739 (1938).
9. R. M. Fuoss, C. A. Kraus. *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 476 (1933).
10. А. М. Шкодин. «*Изв. вузов СССР, Химия и хим. технология*», **4**, 941 (1961).
11. А. М. Шкодин, Л. П. Садовничая. «*Докл. АН УРСР, сер. Б*», 357 (1968).
12. В. Цветков, В. Маринин. «*Докл. АН СССР*», **62**, 67 (1948).
13. R. J. W. Le Fevre, A. G. Williams. *J. Chem. Soc.*, 108, 128 (1960).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
РАСТВОРОВ ИОДИСТОГО НАТРИЯ В СМЕСЯХ
ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ — ГЕКСАН

А. М. Шкодин, И. Н. Вьюнник

В настоящей работе исследовалась зависимость электродвижущей силы цепи без переноса



от концентрации иодистого натрия и состава смешанного растворителя при 35 и 45° С. В нашем исследовании смешанный растворитель представляет собой смеси полярного компонента — спирта и неполярного — гексана.

Растворители очищали как указано в работе [1]. Чистоту растворов проверяли по плотности, полученные данные соответствовали литературным [1]. Из чистых растворителей готовили смеси, характеристика которых приведена в таблице. Диэлектрические проницаемости смесей измеряли на мостовой установке [2] при температурах 35 и 45° С. Приготовление электродов и методика измерений э. д. с. описаны в [3].

По полученным данным были рассчитаны концентрационные значения E' и E'' , как в работе [3]. Экстраполяция зависимостей E' от \sqrt{m} и E'' от m на бесконечное разведение приводила к совпадающим результатам (расхождение не более 1 мв, что составляет 0,07–0,09% от определяемых величин). Прямолинейные участки $E' = f(\sqrt{m})$ рассчитывали еще и по методу наименьших квадратов. При этом экстраполяционные данные совпадают с расчетными (расхождение 3–4 мв). Сравнение экспериментальных наклонов прямых, построенных по уравнению $E' = f(\sqrt{m})$, с теоретически рассчитанными ($\text{tg } \alpha = 2kA'$) показало, что для восьми смесей (до $\epsilon \approx 10-12$) эти наклоны совпадают (см. таблицу). Для тех смесей, где наклоны не совпадают учитывали неполную диссоциацию электролита

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[-\frac{K}{\gamma_{\pm}^2 m} \pm \sqrt{\frac{K^2}{\gamma_{\pm}^4 m^2} + \frac{4K}{\gamma_{\pm}^2 m}} \right].$$

Константы диссоциации получены в нашей лаборатории Н. К. Левинской. Поправку на степень диссоциации вводили методом последовательных приближений. В таблице приведены значения E_m^0 .

Произведены расчеты концентрационных коэффициентов активности иодистого натрия в исследованных смесях по формуле

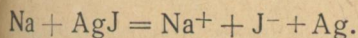
$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E_m^0 - E'}{2k}.$$

| Мол. доли C ₆ H ₁₄ в смеси | ε | | E _m ⁰ , в | | lg γ ₀ | | ΣA _x , ккал г-ион | | Наклоны прямых E' - √m | | | | -ΔS _p , э. е. |
|--|------|------|---------------------------------|--------|-------------------|--------|------------------------------------|--------|---------------------------|--------------|------------|--------------|-----------------------------|
| | 35° | 45° | 35° | 45° | 35° | 45° | 35° | 45° | 35° | | 45° | | |
| | | | | | | | | | те- ор. | экс- пер. | те- ор. | экс- пер. | |
| 0,06 | 20,0 | 18,7 | 1,3560 | 1,3320 | 2,7337 | 2,8716 | 149,30 | 148,25 | 0,40 | 0,39 | 0,44 | 0,42 | 57,6 |
| 0,10 | 18,2 | 17,1 | 1,3400 | 1,3200 | 2,8642 | 2,9587 | 148,93 | 148,00 | 0,46 | 0,45 | 0,49 | 0,49 | 44,9 |
| 0,12 | 17,7 | 16,6 | 1,3350 | 1,3180 | 2,9051 | 2,9747 | 148,82 | 147,95 | 0,48 | 0,47 | 0,52 | 0,51 | 41,5 |
| 0,13 | 17,2 | 16,1 | 1,3280 | 1,3130 | 2,9623 | 3,0142 | 148,65 | 147,83 | 0,50 | 0,50 | 0,54 | 0,52 | 39,2 |
| 0,15 | 16,5 | 15,4 | 1,3220 | 1,3050 | 3,0114 | 3,0776 | 148,52 | 147,65 | 0,53 | 0,53 | 0,58 | 0,58 | 38,0 |
| 0,19 | 15,1 | 14,2 | 1,3030 | 1,2900 | 3,1668 | 3,1965 | 148,08 | 147,30 | 0,60 | 0,58 | 0,64 | 0,65 | 28,1 |
| 0,22 | 13,5 | 12,9 | 1,2825 | 1,2700 | 3,3344 | 3,3549 | 147,61 | 146,84 | 0,71 | 0,69 | 0,74 | 0,75 | 29,9 |
| 0,26 | 12,1 | 11,5 | 1,2620 | 1,2390 | 3,5020 | 3,6006 | 147,13 | 146,13 | 0,81 | 0,82 | 0,92 | 0,91 | 47,3 |
| 0,30 | 11,0 | 10,3 | 1,2280 | 1,2120 | 3,7800 | 3,8145 | 146,35 | 145,50 | 0,95 | 0,83 | 1,03 | 0,88 | 36,9 |
| 0,35 | 9,8 | 9,2 | 1,2180 | 1,2100 | 3,8618 | 3,8304 | 146,12 | 145,46 | 1,13 | 1,04 | 1,21 | 1,06 | 16,1 |

Зависимость коэффициентов активности от концентрации для четырех смесей представлена на рисунке.

Энергии переноса электролита из смешанного растворителя в бесконечно разбавленный водный раствор и суммарные энергии сольватации ΣA_x рассчитаны как в работе [4, 5]. Результаты расчета приведены в таблице.

В гальванической цепи (1) протекает реакция



Убыль изотермического изобарного потенциала (-ΔG_p) в электрохимической реакции измеряется максимальной полезной работой, равной nFE⁰:

$$-\Delta G_p = nFE^0. \quad (4)$$

Из температурного коэффициента электродвижущей силы $(\frac{\partial E^0}{\partial T})_p$ рассчитано изменение

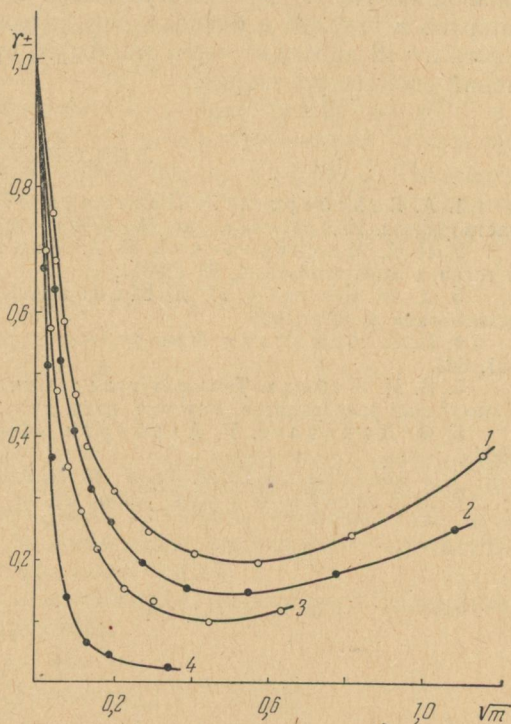
энтропии для реакции гальванического элемента [6] по уравнению

$$\Delta S_p = nF \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

и изменение энтальпии реакции

$$\Delta H_p = \Delta G_p + T\Delta S_p. \quad (6)$$

В восьми исследованных смесях разбавленные растворы подчиняются первому приближению теории Дебая-Хюккеля. Об этом говорит



Зависимость коэффициентов активности иодистого натрия от концентрации в смесях этилового спирта и гексана при 35° С: диэлектрические проницаемости растворителей:

1 - ε = 20,0; 2 - ε = 17,2; 3 - ε = 13,5; 4 - ε = 9,8.

совпадение экспериментальных и рассчитанных коэффициентов активности, совпадение теоретических и экспериментальных наклонов прямых зависимости E' от \sqrt{m} и линейная зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от $1/\epsilon^3$. Этот факт мы рассматриваем как свидетельство в пользу практически полной диссоциации разбавленных растворов ($m < 10^{-2}$ моль/1000 г).

Зависимость стандартной молярной э. д. с. от обратной величины диэлектрической проницаемости нелинейна, на кривой зависимости E' от $1/\epsilon$ при 35°C имеется два излома; первый — в области $\epsilon \approx 15$ —16 (при соотношении спирта к гексану 4:1), второй — в области $\epsilon \approx 10$ —12 (при соотношении спирта к гексану 7:3). Излом в области $\epsilon \approx 15$ —16 при 45°C исчезает. Зависимость энтропии электрохимической реакции протекающей на электродах, от состава смешанного растворителя имеет экстремальные точки при тех же соотношениях компонентов (максимум соответствует области $\epsilon \approx 15$ —16, минимум — области $\epsilon \approx 10$ —12).

Первый излом, по-видимому, обусловлен изменением структуры спирта под влиянием гексана. Излом в области $\epsilon \approx 10$ —12 можно объяснить изменением поляризации молекул спирта в поле иона. И. Малеким показано [7, 8], что изменение молярной поляризации растворов спиртов в гексане и бензоле при наложении электрического поля в области $\epsilon \approx 12$ проходит через минимум, что и находит отражение при изменении свойств растворов.

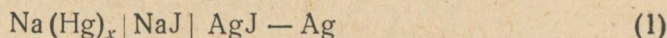
ЛИТЕРАТУРА

1. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. Изд-во иност. лит. М., 1958.
2. П. А. Мельяновский, С. А. Михайленко, А. А. Котенко. Приборы и техника эксперимента, 4, 92 (1961).
3. А. М. Шкодин, Л. Я. Шаповалова. «Изв. вузов СССР, Химия и химическая технология», 9, 563 (1966).
4. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Изд-во ХГУ, Харьков, 1959, с. 151, 353.
5. В. И. Лебедь. Температурная зависимость термодинамических характеристик сольватации электролитов. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1966.
6. Ф. Даниэльс, Р. Альберти. «Физ. хим.», Изд-во «Высшая школа», 1967.
7. J. Malecki. J. Chem. Phys., 36, № 8, 2144 (1962).
8. J. Malecki. Acta phys. polon., 21, 13 (1962).

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТАЦИИ
ИОДИСТОГО НАТРИЯ В СМЕСЯХ ЭТИЛОВОГО СПИРТА
И ГЕКСАНА**

А. М. Шкодин, И. Н. Вьюнник

Нами изучена э. д. с. цепи без переноса



в зависимости от концентрации иодистого натрия при 25, 35, 45° С в 10 смесях этилового спирта с гексаном. Из концентрационной зависимости э. д. с. определены стандартные молярные э. д. с. (E_m^0). По данным о стандартных молярных э. д. с. гальванической цепи (1) рассчитаны суммарные энергии сольватации иодистого натрия при указанных температурах:

$$\Sigma A_{xM} = \Sigma A_{xH_2O} - 2,3 \nu RT \lg \gamma_0, \quad (2)$$

где $\lg \gamma_0 = \frac{E_{H_2O}^0 - E_M^0}{2k}$, $k = 2,3 RT/F$.

Величины стандартных молярных э. д. с. E_m^0 и суммарных энергий сольватации ΣA_x для иодистого натрия в воде при 25, 35, 45° С взяты из [1]. В качестве стандарта можно было бы взять состояние иодистого натрия в этиловом спирте, но, к сожалению, отсутствуют соответствующие данные для этилового спирта при 35 и 45° С.

Температурная зависимость изобарного потенциала сольватации ($\Sigma A_x = -\Delta G_c$) выражается уравнением

$$\frac{\partial \Delta G_c}{\partial T} = -\Delta S_c. \quad (3)$$

По известным значениям ΔG_c и ΔS_c вычислены теплоты сольватации $-\Delta H_c$ с помощью уравнения Гибса—Гельмгольца:

$$\Delta G_c = \Delta H_c - T \Delta S_c. \quad (4)$$

Результаты приведены в таблице.

Зависимость энергии сольватации ΣA_x от обратной величины диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$, как и зависимость стандартной молярной э. д. с. E_m^0 , имеет изломы. Излом в области диэлектрических проницаемостей $\epsilon \approx 15-16$ при 45° С исчезает, а в области $\epsilon \approx 10-12$ остается при всех исследованных температурах (рис. 1). Энтропия соль-

| № смеси | Концентрация C_6H_{14} , мол. доли | ϵ (25°) | ϵ (35°) | ϵ (45°) | E_m^0 (25°), в | E_m^0 (35°), в |
|---------|--------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 0,06 | 21,2 | 20,0 | 18,7 | 1,3815 | 1,3560 |
| 2 | 0,10 | 19,3 | 18,2 | 17,1 | 1,3590 | 1,3400 |
| 3 | 0,12 | 18,7 | 17,7 | 16,6 | 1,3540 | 1,3350 |
| 4 | 0,13 | 18,4 | 17,2 | 16,1 | 1,3470 | 1,3280 |
| 5 | 0,15 | 17,7 | 16,5 | 15,4 | 1,3380 | 1,3220 |
| 6 | 0,19 | 15,9 | 15,1 | 14,2 | 1,3145 | 1,3030 |
| 7 | 0,22 | 14,1 | 13,5 | 12,9 | 1,2960 | 1,2825 |
| 8 | 0,26 | 13,1 | 12,1 | 11,5 | 1,2800 | 1,2620 |
| 9 | 0,30 | 11,8 | 11,0 | 10,3 | 1,2440 | 1,2280 |
| 10 | 0,35 | 10,3 | 9,8 | 9,2 | 1,2240 | 1,2180 |
| 11 | 0,40 | 9,0 | — | — | 1,2100 | — |

ватации иодистого натрия во всех смесях этилового спирта с гексаном более отрицательна, чем в воде. Энергии, теплоты и энтропии сольва-

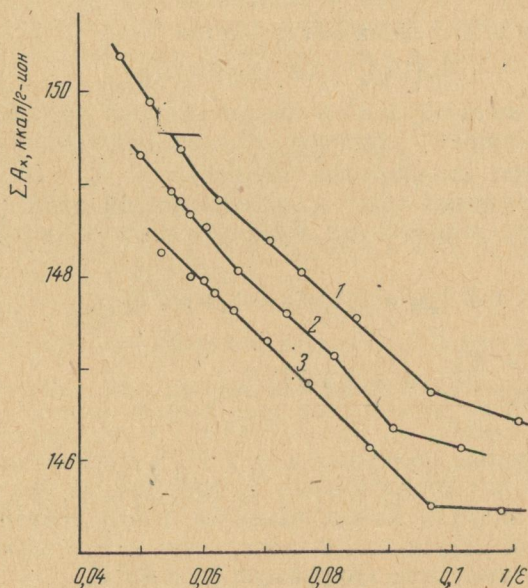


Рис. 1. Зависимость суммарной химической энергии сольватации иодистого натрия от обратной величины диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ в смесях этилового спирта и гексана (1 — 25° С, 2 — 35° С, 3 — 45° С).

тации с увеличением доли неполярного компонента смешанного растворителя становятся более экзотермичными. Это свидетельствует о том, что электролит в неводных растворителях оказывает большее упорядочивающее действие, чем в водных растворах.

В исследованном интервале температур теплоты сольватации остаются постоянными, а энергии, как и в воде [1], уменьшаются с ростом температуры и являются линейной функцией температуры. Зависимость энтропии и теплоты сольватации от состава смешанного растворителя имеет экстремальные точки (рис. 2), как и отклонения от линейности на рис. 1, при соотношении гексана и этанола $\sim 1:4$ и $\sim 3:7$ (или при

| $E_m^0(45^\circ)$ в | $-\Delta H_c(25^\circ)$, ккал г·моль | $-\Delta H_c(35^\circ)$, ккал г·моль | $-\Delta H_c(45^\circ)$, ккал г·моль | $-\Delta S_c$, э. е. |
|------------------------|---|---|---|--------------------------|
| 1,3320 | 182,1 | 182,1 | 182,1 | 106,5 |
| 1,3200 | 177,6 | 177,6 | 177,6 | 93,0 |
| 1,3180 | 176,4 | 176,4 | 176,4 | 89,5 |
| 1,3130 | 175,6 | 175,6 | 175,6 | 87,5 |
| 1,3050 | 175,0 | 175,0 | 175,0 | 86,0 |
| 1,2900 | 171,6 | 171,6 | 171,6 | 76,5 |
| 1,2700 | 171,8 | 171,8 | 171,8 | 78,5 |
| 1,2390 | 176,5 | 176,5 | 176,5 | 95,5 |
| 1,2120 | 172,7 | 172,7 | 172,7 | 85,5 |
| 1,2100 | 166,0 | 166,0 | 166,0 | 64,5 |
| — | — | — | — | — |

диэлектрических проницаемостях $\epsilon \approx 15-16$ и $\epsilon \approx 10-12$). Положение экстремальных точек соответствует изломам в зависимости свойств самого смешанного растворителя от его состава [2, 3, 4, 5].

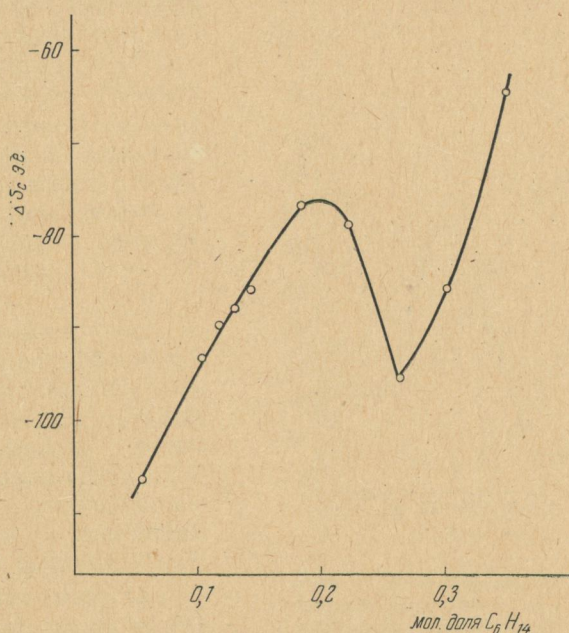


Рис. 2. Зависимость энтропии сольватации иодистого натрия от состава в смесях этилового спирта и гексана.

Таким образом, причиной отклонений свойств растворов иодистого натрия от линейной зависимости (рис. 1) или появления экстремальных точек (изменение $-\Delta H_c$ и ΔS_c) является изменение структуры самого смешанного растворителя с изменением его состава, а электролиты, особенно с малыми размерами ионов, являются индикаторами этих изменений.

В первом случае (область $\epsilon \approx 15-16$) происходит изменение первоначальной ассоциации молекул спирта под влиянием неполярного компонента гексана.

Второй излом (область $\epsilon \approx 10-12$) вообще характерен для спиртов и смесей спиртов с неполярными растворителями, о чем свидетельствует изменение постоянной Керра [6] и ряда свойств спиртов в смесях с неполярными растворителями [7, 8].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лебедь. Температурная зависимость термодинамических характеристик сольватации электролитов. Автореф. канд. дисс., Харьков, 1966.
2. А. М. Шкодин, Т. П. Согоян, Л. И. Каркузаки, Л. И. Козынюк. «Укр. хим. ж.», **30**, 237 (1964).
3. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая. «Укр. хим. ж.», **4**, 330 (1968).
4. А. М. Шкодин, Е. Ф. Квятковская. «Электрохимия», **4**, 723 (1968).
5. А. М. Шкодин, Н. К. Левицкая, И. Н. Вьюнник. «Тезисы докладов на втором симпозиуме по физико-химическому анализу жидких систем», Яремча, 1967.
6. В. Цветков, В. Маринин. ДАН СССР, **62**, 67 (1948).
7. J. Malecki. J. Chem. Phys., **36**, № 8, 2144 (1962).
8. J. Malecki. Acta phys. polon., **21**, 13 (1962).

ОКИСЛЯЕМОСТЬ ПОРОШКООБРАЗНЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe—Co

Г. М. Шаповалова, И. Н. Вьюнник, Е. В. Марков,
Н. Д. Горбань, Э. Л. Карякина, В. П. Корниенко

В настоящей работе излагаются первые результаты исследования окисляемости порошкообразных сплавов Fe и Co кислородом, воздухом и однопроцентной соляной кислотой.

Исследование окисляемости порошков системы Fe—Co кислородом проводилось термографическим методом. Для характеристики окисляемости была выбрана температура начала реакции T_n . Так как реакции окисления порошкообразных металлов очень часто протекают с большим экзотермическим эффектом, начало их легко фиксируется методом дифференциального термического анализа.

Порошкообразное железо, кобальт и их сплавы были получены из соответствующих чистых и соосажденных твердых растворов оксалатов путем термического разложения в атмосфере азота с последующим восстановлением водородом при постоянной температуре [1, 2]. Твердые растворы оксалатов получались совместным осаждением металлоионов из раствора [2]. Восстановленные металлические образцы охлаждались

в реакционном сосуде до комнатной температуры в токе водорода и сразу же подвергались окислению пропускавшимся током кислорода или воздуха при плавном нагреве.

На рис. 1 приведена кривая зависимости T_n от состава сплавов системы Fe—Co (1), восстановленных при 500° С. Видно, что чистый порошкообразный Co обладает пониженной окисляемостью. Самой высокой T_n обладает сплав состава 33,5 ат. % Fe, 66,5 ат. % Co. Это соответствует области существования упорядоченного твердого раствора на диаграмме состояния системы Fe—Co [3]. В литературе имеются

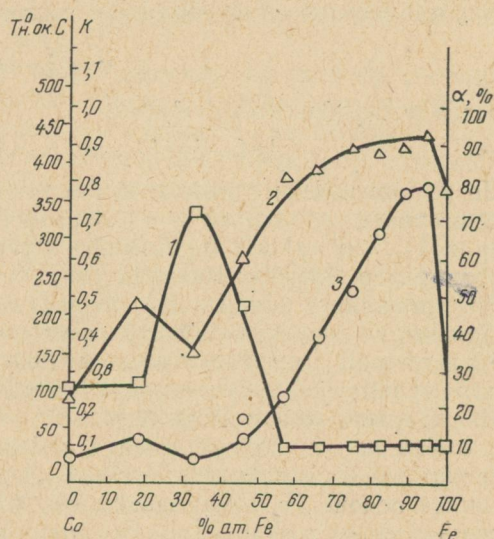


Рис. 1. Зависимость доли растворившегося вещества α за $t=6$ мин (2); константы скорости растворения K (3); температуры начала окисления кислородом $T_{n.ок. С}^0$ (1) от состава для системы Fe—Co.

данные о существовании химического соединения Co_3Fe . Препараты состава от 100 до 50 ат. % Fe являются очень активными и взаимодействуют с кислородом уже при комнатной температуре, т. е. являются пирофорными. Этот участок кривой соответствует однофазной области существования α -твердых растворов на диаграмме состояния. Сплав состава 18 ат. % Fe и 82 ат. % Co обладает пониженной окисляемостью и попадает в двухфазную область существования $\alpha + \gamma$ фаз. На диаграмме состояния эта область лежит в несколько более узком интервале концентраций, однако имеются сведения о расширении областей гетерогенности ($\alpha + \gamma$ и $\gamma + \varepsilon$) для порошкообразных сплавов, полученных из солевых твердых растворов, и значительном сужении гомогенной области γ -твердых растворов [4]. T_n окисления препаратов кислородом и воздухом практически совпадают. Препараты, полученные восстановлением при 400°C , полностью повторяют кривую окисляемости порошков, восстановленных при 500°C .

Кроме изучения окисляемости порошкообразных бинарных сплавов системы Fe—Co кислородом и воздухом, было проведено исследование взаимодействия их с однопроцентной соляной кислотой при комнатной температуре. Скорость взаимодействия препаратов с кислотой оценивалась по количеству выделившегося водорода. Полученные экспериментальные данные о кинетике растворения металлических порошков рассчитывались по обобщенному уравнению Ерофеева [5]:

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

в его логарифмической форме

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

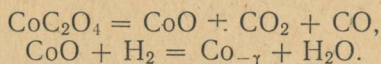
По рассчитанным с помощью опытов величинам доли растворившегося вещества α за время $t = \text{const мин}$ строилась зависимость α -состав (рис. 1). Ход кривой 2 указывает на высокую реакционную способность препаратов, богатых железом (от 100 до 50 ат. % Fe). Сплавы, богатые Co, проявляют значительно более низкую реакционную способность. Для выражения зависимости ее от состава были графически определены величины константы скорости окисления порошков в соляной кислоте из уравнения (2) и построена зависимость K-состав. Кривая 3 (рис. 1) по характеру аналогична кривой 2.

Как видно, наблюдается довольно четкое разделение системы по реакционной способности сплавов на две части: область активных сплавов на основе Fe и малоактивных, богатых Co. Сравнение всех приведенных кривых однозначно приводит к этому.

Для контроля полноты восстановления порошкообразных металлов и их сплавов, а также с целью выяснения фазового состава образующихся материалов была снята серия рентгенограмм по всему составу. Продуктом восстановления оксалата Fe является α -Fe с решеткой объемно центрированного куба. Все препараты от 95 до 33 ат. % Fe дают в результате восстановления α -твердые растворы на основе Fe. Для проверки данных, полученных в результате качественного фазового анализа порошков, были рассчитаны параметры α фазы. Зависимость значений параметра от состава приведена на рис. 2. Эти растворы являются метастабильными, о чем свидетельствуют нелинейная зависимость изменения параметров решетки с изменением концентрации.

В результате восстановления оксалата Co появляется две металлические фазы, представляющие собой Co_{-6} с плотной гексагональной упаковкой и Co_{-7} с решеткой гранецентрированного куба. Причем Co_{-7} преобладает в продукте восстановления. Появление Co_{-7} , по-видимому,

можно объяснить следующим. Реакция разложения оксалата Со в атмосфере водорода идет по стадиям



Решетка СоО представляет собой две совмещенные гранцентрированные кубические подрешетки катиона и аниона. Следовательно, восстановление СоО идет без изменения кристаллической структуры катионной подрешетки, что вытекает из принципа кристаллического соответствия Данкова [6]. Скорость перехода $\text{Co}_{-\gamma} \rightarrow \text{Co}_{-\varepsilon}$ при комнатной температуре мала вследствие перекрытия выигрыша свободной энергии за счет образования стабильной фазы ($\text{Co}_{-\varepsilon}$) проигрышем поверхностной энергии и энергии, затрачиваемой на перестройку кристаллической решетки. Препарат, содержащий 18 ат. % Fe, образует в результате восстановления две фазы: α и γ . Этому соответствует наличие двух экзотермических пиков на термограмме окисления этого сплава.

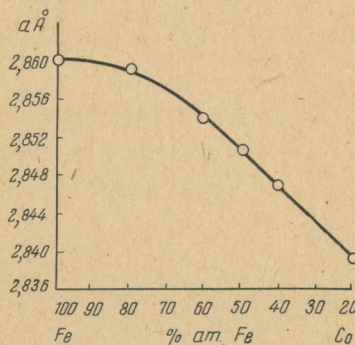
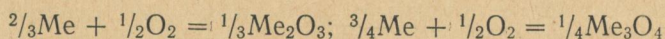


Рис. 2. Изменение параметра кристаллической решетки a от состава для системы Fe—Со.

Таким образом, полученные нами зависимости свойств (температура начала окисления кислородом, доля растворившегося металла в кислоте за время $t = \text{const}$, константы скорости окисления) от состава сплавов указывает на прямую связь их с диаграммой состояния системы Fe—Со. Рентгеноструктурный анализ продуктов окисления дает нам картину образования непрерывного ряда твердых растворов окислов $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ со структурой шпинели от 95 до 33 ат. % Fe. Для образца с содержанием 18 ат. % Fe наблюдается двухфазная область, состоящая из твердого раствора $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ и Co_3O_4 . В результате окисления чистого Со образуется Co_3O_4 . По литературным данным [7], все окислы Fe и Со обладают хорошей взаимной растворимостью. Значения нормальных потенциалов металлов довольно близки. Это дает основание полагать, что на реагирующей поверхности сплава в начальный момент реакции не происходит преимущественного образования окисла менее благородного металла Fe [8]. Пользуясь значениями стандартного изменения свободной энергии реакции [9]



и уравнением $-\Delta Z = RT \ln K_p$, можно подсчитать значения упругости диссоциации окислов Fe_2O_3 и Co_3O_4 . Для первого $\Delta Z_{298}^0 = -244$ ккал, $P_{\text{O}_2} = 10^{-87}$, для второго $\Delta Z_{298}^0 = -180$ ккал, $P_{\text{O}_2} = 10^{-72}$. В атмосфере чистого кислорода оба металла должны полностью окисляться. Так как образующиеся окислы дают твердые растворы, то окисление металлов происходит одновременно, несмотря на различие в упругости диссоциации окислов на 15 порядков.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Schuele. J. Phys. Chem., **63**, 83, 1959.
2. F. Hund. Z. für Elektrochemies, **59**, 76, 609, 1952.

3. А. Е. Волл. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. Физматгиз, М., 1962.
 4. F. Lihl, H. Wagner, P. Zemseh. Z. für Elektrochemies, 56, 7, 619, 1952.
 5. Б. В. Ерофеев. ДАН БССР, 52, 515, 1946.
 6. П. Д. Данков. «Изв. физ.-хим. анализа», 16, 84, 1943.
 7. В. П. Корниенко, М. Н. Дубровская, Г. М. Шаповалова. «Укр. хим. ж.», 19, 271, 1963.
 8. «Окисление металлов» (под ред. Бенара), т. 1. Металлургиздат, М., 1968.
 9. У. Д. Верятин, В. П. Маширев и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Атомиздат, М., 1965.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИНЫ СОРБЦИИ И ЭНЕРГИИ ОБМЕНА АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЛЯНОКИСЛЫХ АМИНОВ В ВОДНЫХ И МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

К. П. Петрищев, А. Т. Давыдов

Изучение влияния температуры на ионообменное равновесие позволяет рассчитать термодинамические функции для оценки механизма протекающих реакций. Большинство исследований проведено в водной среде, преимущественно для минеральных ионов [1—7]. В то же время обмену в неводных и смешанных средах посвящено небольшое количество работ [8, 9].

Мы считали целесообразным исследовать влияние температуры на ионообменное равновесие некоторых алифатических аминов в метаноле. Это необходимо в связи с разработкой нового метода очистки метанола от различных азотсодержащих соединений на катионите КУ-2 [10] с целью нахождения оптимального технологического режима ведения процесса очистки.

Для расчета энергии обмена катионов $\Delta u = u_1 - u_2$, где Δu — разность энергии связи первого и второго ионов с поверхностью сорбента, необходимо найти константы обмена при различных температурах опыта. Для определения константы обмена мы пользовались преобразованным уравнением Никольского [11], которое для общего случая имеет вид

$$a = a_m - K^{z_1} a \left(\frac{a}{c_0 V - a} \right)^{\frac{z_1}{z_2}}, \quad (1)$$

где a — количество сорбированных ионов, мг · экв на 1 г сорбента;

c — исходная концентрация вытесняющих ионов, мг · экв/мл;

K — постоянная обмена;

z_1, z_2 — заряды обменивающихся ионов;

V — объем реагирующего раствора;

a_m — предельная сорбция, мг · экв/г.

Термодинамические функции обмена рассчитывали из соотношения Вант-Гоффа [6], которое после преобразования и интегрирования приобретает следующий вид:

$$\Delta Q = \frac{RT_1 T_2 (\ln K_2 - \ln K_1)}{T_2 - T_1}. \quad (2)$$

В уравнении (2) $\Delta Q = \Delta u$, так как в опытах давление и объем оставались практически неизменными.

Все эксперименты проведены в статических условиях на катионите КУ-2-8 в Н-форме, предварительно подготовленном по известной мето-

дике [12]. Были использованы метанольные и водные растворы солянокислых аминов с интервалом концентраций $0,01 \div 0,1 N$. Исходные и равновесные концентрации аммиака и аминов определяли потенциометрическим титрованием с формалином [13]. В результате проведенных опытов было установлено, что для всех изучаемых органических катионов равновесие устанавливается за 2 и 10 суток для водного и метанольного соответственно.

Для получения физико-химических констант обмена навески катионита КУ-2 в Н-форме заливали 100 мл (по 1 мл) растворов солянокислых метиламинов и аммония в метаноле и воде. Колбы находились в термостате с температурой 0, 25, 50, 95°С для водных растворов, раствор периодически перемешивали в течение двух суток, для неводного раствора температура в термостате была 0, 25, 50°С, перемешивание проводили на протяжении 10 суток. Далее в равновесном растворе определяли количество десорбированного водорода путем титрования 0,01 N раствором NaOH, а сорбированного амина — потенциометрически.

Расчетные данные термодинамических величин обмена катионов приведены в таблице. Из приведенных данных видно, что при повыше-

Таблица 1
Экспериментальные и расчетные энергетические данные по обмену катионов.
КУ-2-Н+солянокислые амины, аммоний

| $t^{\circ}\text{C}$ | a_m | K | ΔU , кал | ΔF , кал | ΔS , энтроп единиц | $t^{\circ}\text{C}$ | a_m | K | ΔH , кал | ΔF , кал | ΔS , энтроп единиц |
|---|-------|-------|---------------------|---------------------|----------------------------------|---|-------|-------|---------------------|---------------------|----------------------------------|
| H_2O NH_4^+ | | | | | | CH_3OH NH_4^+ | | | | | |
| 0 | 4,92 | 0,269 | 1195 | 832,0 | 1,27 | 0 | 5,01 | 0,602 | 1030 | 336,0 | 2,43 |
| 25 | 4,98 | 0,223 | 652 | 953,5 | -0,97 | 25 | 5,33 | 0,513 | 1005 | 454,0 | 1,77 |
| 50 | 5,01 | 0,205 | 448 | 1118,5 | -2,23 | 50 | 5,2 | 0,45 | | | |
| 95 | 4,95 | 0,188 | | | | | | | | | |
| CH_3NH_3^+ | | | | | | CH_3NH_3^+ | | | | | |
| 0 | 4,76 | 0,591 | 730 | 332,5 | 1,39 | 0 | 4,81 | 0,369 | 1276 | 625,5 | 2,27 |
| 25 | 4,77 | 0,528 | 2130 | 433,5 | 5,47 | 25 | 4,83 | 0,303 | 788 | 770,5 | -0,06 |
| 50 | 4,95 | 0,400 | 1050 | 624,2 | 1,7 | 50 | 4,92 | 0,273 | | | |
| 95 | 4,96 | 0,328 | | | | | | | | | |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ | | | | | | $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ | | | | | |
| 0 | 3,07 | 0,835 | 1160 | 156,3 | 3,5 | 0 | 3,91 | 1,29 | 907 | -102,1 | 3,82 |
| 25 | 3,10 | 0,698 | 1950 | 305,5 | 5,3 | 25 | 4,09 | 1,12 | 723 | -39,2 | 2,45 |
| 50 | 3,87 | 0,54 | 946 | 443,7 | 1,45 | 50 | 3,92 | 1,02 | | | |
| 95 | 3,78 | 0,451 | | | | | | | | | |
| $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ | | | | | | $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ | | | | | |
| 0 | 4,42 | 0,535 | 727 | 396 | 1,16 | 0 | 4,57 | 0,306 | 610 | 701 | -0,31 |
| 25 | 4,52 | 0,467 | 1790 | 546 | 4 | 25 | 4,53 | 0,278 | 670 | 835 | 0,76 |
| 50 | 4,55 | 0,37 | 535 | 710 | -0,5 | 50 | 4,57 | 0,242 | | | |
| 95 | 4,71 | 0,34 | | | | | | | | | |

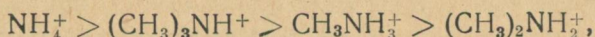
нии температуры обменной реакции наблюдается увеличение сорбции исследуемых катионов. Очевидно, это связано с изменением подвижности катионов, частично с дегидратацией и десольватацией их, приво-

дядшей к уменьшению размера ионов, а также вследствие незначительного роста величины набухания катионита [8]. Рост величины изменения свободной энергии $-\Delta F$ с увеличением температуры также указывает на улучшение обмена.

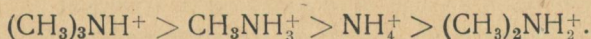
Из изложенного следует, что с повышением температуры опыта сродство исследуемых катионов к сорбенту возрастает. Так, величина сорбции метиламинов и аммония изменялась в водном растворе в интервале температур от 0 до 95° С в 1,2—1,5 раза. Значение изменения свободной энергии $-\Delta F$ в водных растворах для метиламмония и особенно для диметиламмония меньше, чем для аммония и триметиламмония. Это связано, вероятно, с различными структурными особенностями и меньшей гидратационной способностью последних.

При переходе от водной среды к метанольной указанные катионы при обмене меняют сольватную оболочку. Так, при обмене ионов аммония в метаноле константа обмена возрастает от 0,269 до 0,602 при 0° С, т. е. обмен иона аммония в метаноле значительно ухудшается. Эти соображения подтверждаются и уменьшением изменения свободной энергии обмена. В этом случае изменение свободной энергии $-\Delta F$ в интервале температур 0—25° С снижается с 832,5 до 336 кал в метаноле. Подобным же образом ведет себя в метаноле и ион диметиламмония. Происходящие изменения величин сорбции в сторону их уменьшения можно объяснить увеличением сольватных оболочек этих катионов по сравнению с гидратными. Что же касается обмена метиламмония и триметиламмония в метаноле, то значение изменения свободной энергии $-\Delta F$ по сравнению с водным раствором возрастает. Это можно объяснить только уменьшением размера сольватированного иона в метаноле по сравнению с водой и увеличением его подвижности.

При обмене метиламинов и аммония на ион водорода в водном растворе и метаноле наблюдается влияние химической природы среды на постоянную обмена. Так, при обмене в водной среде изученные катионы по значению константы обмена располагаются в такой ряд:



а в метаноле он несколько видоизменяется:



Такое изменение сродства ионов к сорбенту объясняется изменением степени набухания катионита в воде и метаноле, а также изменением радиуса сорбируемых ионов в различных по диэлектрической проницаемости средах. Сорбционные ряды сохраняют порядок с повышением температуры реакции обмена.

В отличие от минеральных сорбентов, где влияние температуры на значение константы обмена почти не сказывается [14, 15], при обмене ионов на синтетических катионитах это влияние значительно. Например, для некоторых изученных катионов константа обмена в водной и метанольной средах уменьшается примерно в 1,5 раза с повышением температуры, а для других возрастает в связи с указанными ранее причинами.

Как видно из таблицы, обмен ионов практически не сопровождается изменением энтропии системы. На основании этого факта можно предположить [8], что в процессе ионного обмена структура скелета катионита не претерпевает заметных изменений.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Э. Апелъцин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье, А. С. Смирнов. Ионы и их применение. Стандартгиз, М., 1949.
 2. Е. С. Перемыслова, Р. П. Сташко. «Ж. прикл. хим.», 24, № 8, 877, 1951.
 3. Р. Кунин, Р. Майерс. Ионообменные смолы. Изд-во иностр. лит. М., 1952.
 4. O. Bonner, W. Payne. J. Phys. chem., 58, 183, 1954.
 5. O. Bonner, L. Livingston. J. Phys. chem., 60, 530, 1956.
 6. А. А. Крылова, В. С. Солдатов, Г. Л. Старобинец. «Ж. физ. хим.», 60, № 2, 438, 1966.
 7. А. А. Крылова, В. С. Солдатов, Г. Л. Старобинец. «Ж. прикл. хим.», 60, № 6, 1203, 1966.
 8. А. Т. Давыдов, Г. М. Лисовина. Сб. «Хроматография, ее теория и применение», Изд-во АН СССР, М., 1960.
 9. Г. Л. Старобинец, Л. В. Новицкая. «Ж. физ. хим.», 62, № 5, 1098, 1968.
 10. М. М. Караваев, К. П. Петрищев. «Хим. пром.», № 11, 840, 1968.
 11. А. Т. Давыдов, Р. Ф. Скоблионок. «Тр. Ин-та химии ХГУ», 10, 107, 1952.
 12. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. Р. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения». Госхимиздат, М., 1960.
 13. И. М. Кольтгоф, Р. Бельчер, В. Стенгер, Д. Матсуяма. Объемный анализ, т. II, Госхимиздат, 1952.
 14. Е. А. Матерова. «Уч. зап. ЛГУ», вып. 7, 79, 36, 1945.
 15. O. Magisted, M. Fireman, V. Merby. Soil. Sei, 57, 371, 1944.
-

**КИНЕТИКА СОРБЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ
ИЗ ВОДНЫХ И МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ
НА КАТИОНИТЕ КУ-2**

*К. П. Петрищев, М. М. Караваев, А. Т. Давыдов,
Л. К. Дергаченко*

Влияние неводного растворителя на кинетику обмена сказывается различно. Так, при исследовании сорбции некоторых ароматических аминов из неводных сред П. Дональд [1] установил, что даже незначительная добавка воды к раствору ускоряет скорость ионообмена. В. Горшков с сотрудниками [2] нашел, что при сорбции щелочных металлов из смешанных сред присутствие метанола благоприятно сказывается на скорости сорбции K^+ и Na^+ .

В настоящей работе изучалась скорость поглощения иона аммония и катионов некоторых алифатических аминов в связи с необходимостью выбора оптимальных технологических параметров ведения очистки метанола на катионитных фильтрах [3]. Все опыты проведены на катионите КУ-2-8 в *H*-форме, предварительно подготовленном по известной методике [4]. Использовалась фракция катионита с диаметром зерна 0,5 мм. Навеска катионита в один грамм загружалась в термостатируемую колонку между двумя пористыми пластинками. Через колонку со скоростью 200 мл/мин пропускали водные или метанольные растворы изучаемых аминов в гидратной форме в интервале концентраций 0,005 + 0,1 *N*. После этого катионит регенерировался 1 *N* водным раствором соляной кислоты, в котором определяли количество сорбированного иона потенциометрическим титрованием с формалином [5].

Полученные результаты обрабатывали по уравнению Беррера [6], предложенному им для расчета коэффициента диффузии в шарообразную частицу:

$$\frac{Q}{Q_{\infty}} = F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{D^i \pi^2 n^2 t}{r_0^2}\right), \quad (1)$$

где Q — количество ионов, обменявшихся ко времени t , мг · экв;

Q_{∞} — полная емкость навески смолы, мг · экв;

D^i — коэффициент диффузии, см²/сек⁻¹;

r_0 — радиус набухшего зерна катионита, см.

Из этого уравнения Бойд [6] рассчитал значение Bt

$$Bt = \frac{D^i \pi^2 t}{r_0^2}. \quad (2)$$

Для расчета коэффициентов диффузии мы пользовались этими значениями применительно к нашему случаю, т. е.

$$D = \frac{Br_0^2}{\pi^2}. \quad (3)$$

Необходимо заметить, что в процессе обмена изменяются размеры частиц сорбента и величины коэффициента диффузии ионов, что затрудняет решение уравнения (1) [2]. Поэтому в первом приближении можно предположить, что в начале процесса обмена коэффициент диффузии сохраняет постоянную величину и в уравнении (3) можно использовать среднеарифметическое значение кинетического коэффициента B для начальных промежутков времени, отвечающих крутому участку кинетической кривой.

Радиус набухшего зерна катионита находили как среднеарифметическое значение из 200 определений на микроскопе МБС-1. Он оказался равным 0,36 м.м.

Константу скорости ионообмена R' определяли графическим решением уравнения Бойда [6] для фракционного равновесия при диффузии ионов через жидкостную пленку:

$$\lg(1 - F) = - \left(\frac{R'}{2,303} \right) t. \quad (4)$$

Построив график в координатах $t, \lg(1 - F)$, представляющий собой прямую линию, по тангенсу наклона определяли константу скорости сорбции.

Энергию активации реакции обмена рассчитывали по известному уравнению Аррениуса, которое после преобразования имеет вид

$$E = \frac{4,576T_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{R_2}{R_1}. \quad (5)$$

В этом уравнении постоянный коэффициент 4,576 равен $R = 2,303$. Полученные величины коэффициентов диффузии изучаемых аминов при различных температурах из 0,01 N метанольных растворов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты диффузии органических катионов из 0,01 N метанольных растворов

| Сорбируемый ион | $D \cdot 10^7 \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ | | |
|---|---|------|------|
| | 20°C | 35°C | 50°C |
| $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_3^+$ | 2,17 | 3,57 | 7,67 |
| CH_3NH_3^+ | 2,24 | 2,5 | 7,05 |
| NH_4 | 1,5 | 2,5 | 2,7 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ | 0,83 | 1,8 | — |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ | 0,75 | 0,88 | — |

В процессе опыта величина кинетического коэффициента B , как и функция F , для всех катионов не остается постоянной, например, для метиламмония (табл. 2), и увеличивается по мере заполнения катионита вытесняющим ионом. Это свидетельствует о наличии внешнелиффузионного механизма реакции обмена [4]. На это не указывает измене-

ние коэффициента диффузии катионов при сорбции из 0,005 и 0,1 *N* метанольных растворов. Так, для NH_4^+ в 0,005 *N* растворе коэффициент диффузии оказался равным $1,1 \cdot 10^{-7}$, а для 0,1 *N* раствора — $4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$. Такое изменение коэффициента диффузии иона NH_4^+ представляется верным, так как при внешнедиффузионном механизме реакции скорость обмена пропорциональна концентрации иона в растворе.

Все изученные катионы по скорости обмена (табл. 1) располагаются в закономерный ряд

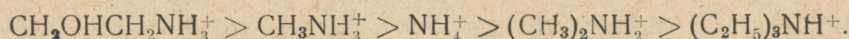


Таблица 2

Исходные данные для расчета коэффициента диффузии иона метиламмония в метаноле при температуре 35° С

| Время опыта (<i>t</i>), сек | $\Gamma = \frac{Q}{Q_\infty}$ | <i>Vt</i> | <i>B</i> , сек ⁻¹ |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------|------------------------------|
| 16 | 0,137 | 0,024 | 0,00150 |
| 23 | 0,155 | 0,030 | 0,00193 |
| 44 | 0,309 | 0,100 | 0,00227 |
| 62 | 0,502 | 0,304 | 0,00490 |
| 64 | 0,517 | 0,308 | 0,00512 |
| 92 | 0,702 | 0,734 | 0,00800 |

В ср.

Примечание. $D = \frac{Br_0^2}{\pi^2} = \frac{0,0019 \cdot 0,036^2}{3,14^2} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$.

Подобный ряд получен и по константам обмена аминов. Здесь наблюдается некоторая аналогия между влиянием неводного растворителя как на кинетику обмена, так и на ионообменное равновесие обмена аминов (табл. 3).

Таблица 3

Концентрационные константы обмена органических катионов в метанольных растворах

| Сорбируемый ион | <i>K</i> |
|---|----------|
| $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_3^+$ | 0,28 |
| CH_3NH_3^+ | 0,303 |
| NH_4^+ | 0,51 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ | 1,12 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_1^+$ | 1,25 |

С ростом температуры скорость обмена и коэффициент диффузии увеличиваются (табл. 1), что, вероятно, связано с некоторым ростом набухания катионита, а также с десольватацией ионов. Так, коэффициент диффузии иона моноэтаноламина в интервале температур 20—50° С увеличивается в 3,5 раза (с $2,17 \cdot 10^{-7}$ до $7,67 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$), а для триэтиламмония рост оказался незначительным, что объясняется большей способностью к сольватации последнего, а также меньшей десольватацией с увеличением температуры.

Величины энергии активации (табл. 4) подтверждают диффузионный характер кинетики сорбции алифатических аминов, так как их значения лежат в области, характерной для диффузии ионов.

Таблица 4
Энергия активации обмена алифатических
аминов на катионите КУ-2

| Сорбируемый ион | E , кал/моль |
|---|----------------|
| $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_3^+$ | 4,330 |
| CH_3NH_3^+ | 3,080 |
| NH_4^+ | 3,160 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_3^+$ | 5,720 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ | 2,940 |

С увеличением температуры энергия активации падает, т. к. внутренняя энергия системы растет, т. е. высота потенциального барьера уменьшается. Например, для метиламмония энергия активации в интервале температур 20—35°С составляет 3080 кал, в интервале 35—50°С — 1850 кал, а для иона аммония — 3160 и 2890 кал соответственно. Не оценивая значение энергии активации как абсолютной величины, мы рассматривали ее как относительный критерий, характеризующий поведение изученных аминов в ряду их сорбируемости.

Интересно проследить влияние добавок воды на кинетику сорбции аминов. С этой целью были определены коэффициенты диффузии иона аммония из 0,01 *N* водного раствора, 50% и 100% метанола. Коэффициенты диффузии оказались равными соответственно $1,45 \cdot 10^{-7}$, $2,0 \cdot 10^{-7}$ и $2,5 \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{сек}^{-1}$. На основании сказанного можно сделать вывод о влиянии химической природы растворителя на скорость обмена. Положительное влияние органического компонента видно также из того, что коэффициенты диффузии NH_4^+ из 0,01 *N* водного раствора NH_4Cl , 30, 50, 70 и 100% метанола оказались равными $1,3 \cdot 10^{-7}$; $1,5 \cdot 10^{-7}$; $1,6 \cdot 10^{-7}$; $1,9 \cdot 10^{-7}$; $2,21 \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{сек}^{-1}$ соответственно.

С изменением радиуса зерна катионита коэффициент диффузии алифатических аминов увеличивается незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Donald, Talanta, № 2, 209 (1966).
2. В. И. Горшков, Г. М. Панченков, Т. В. Иванова. «Ж. физ. хим.», 34, № 8, 1690 (1962).
3. М. М. Караваев, К. П. Петрищев. «Хим. пром.», № 11, 840 (1968).
4. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, М., 1960.
5. Н. М. Кольтгоф, Р. Бельчер, В. Стенгер, Д. Матсуяма. Объемный анализ, т. II, Госхимиздат, М., 1952.
6. Boyd, Adams, Myers. Сб. «Хроматографический метод разделения ионов». Изд-во иностр. лит., М., 1949, стр. 333.

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НА Pt-, Au-ЭЛЕКТРОДАХ
ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ФЕРРО-ФЕРРИЦИАНИДА КАЛИЯ**

*Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский, В. И. Ларин,
В. В. Джелали, Э. М. Златопольская*

В работе [1] было показано, что электротермография (ЭТГ) может быть использована как новый метод исследования электродных процессов. Дальнейшее выяснение возможностей применения этого метода требует более детального изучения природы температурных эффектов у электродов (ΔT). Для изучения механизма возникновения ΔT наиболее удобными являются системы, в которых не только не меняется химический состав участвующих в процессе электролиза соединений, но и не происходит замена лигандов и перестройка координационной сферы в комплексах, а имеет место лишь изменение заряда электроактивных частиц в ходе электродной реакции.

Измерения ΔT при электролизе водных растворов, содержащих гексацианоферроат и гексацианоферриат калия на Pt-электродах [2, 3], показали, что изучение этой системы методом ЭТГ позволяет получить новые данные, необходимые для более глубокого понимания условий и механизма возникновения температурных градиентов у электродов. Помимо теоретического интереса эти результаты могут иметь практическое значение в связи с развитием химотроники [4].

Изучались системы

$\text{Me}/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{H}_2\text{O}/\text{Me}$, где Me — Pt, Au.

Концентрация окисленной (C_{ox}) и восстановленной (C_{red}) форм изменялась от 0 до 0,5 моль/л. Суммарная концентрация $C = C_{\text{ox}} + C_{\text{red}}$

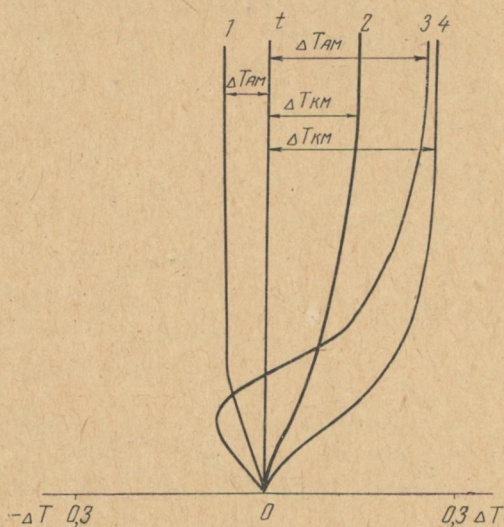


Рис. 1. Характерные электротермограммы процесса электролиза раствора 0,375 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0,125 \text{ М } \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:
1, 2 — соответственно $\Delta T_{\text{ам}}$ и $\Delta T_{\text{км}}$ при $i = 1 \text{ а/дм}^2$; 3, 4 — $\Delta T_{\text{ам}}$ и $\Delta T_{\text{км}}$ при $i = 2 \text{ а/дм}^2$.

во всех опытах была 0,5 моль/л. Методика исследования была такой же, как в [5]. Опыты проводились в двухкамерной Н-образной ячейке.

При помощи регистрирующей установки [6] автоматически снимались кривые, показывающие изменение градиента температуры ΔT во времени у поверхности раздела электрод-раствор в процессе электролиза.

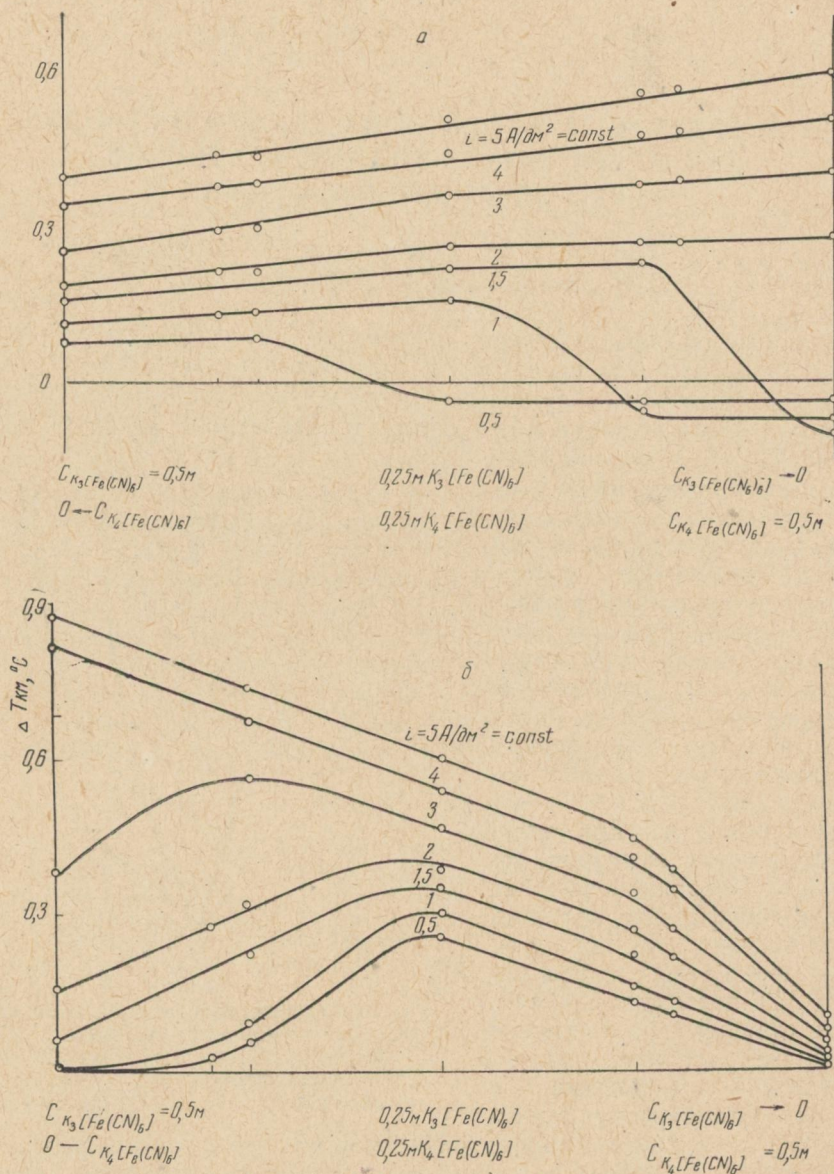


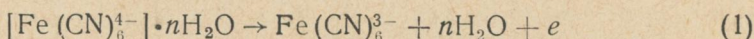
Рис. 2. Зависимость $\Delta T_{ам}$ (а) и $\Delta T_{км}$ (б) от состава раствора для различных $i = \text{const}$.

По полученным электротермограммам ($\Delta T-t$ -кривым) строились графики, характеризующие зависимость ΔT от состава раствора или режима электролиза. На рис. 1 представлены характерные анодная и катодная электротермограммы, снятые в различных условиях электролиза.

На рис. 2, а, б приведены результаты измерения температурных эффектов на аноде ($\Delta T_{\text{ам}}$) и катоде ($\Delta T_{\text{км}}$) при различных плотностях тока i . Как видно из рисунка, при электролизе окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ наблюдаются заметные локальные изменения температуры у электродов. В зависимости от состава раствора и плотности поляризующего тока температурные градиенты могут быть либо положительными, либо отрицательными.

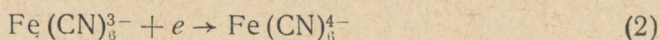
Из рис. 2, а видно, что при $i \leq 1,5 \text{ а/дм}^2$ у анода отчетливо наблюдаются отрицательные $\Delta T_{\text{ам}}$, причем с уменьшением i область отрицательных значений $\Delta T_{\text{ам}}$ расширяется. Так, для $i \leq 0,5 \text{ а/дм}^2$ отрицательный $\Delta T_{\text{ам}}$ отмечается для всех растворов с отношением концентраций $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]:[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 3/2$. С ростом i область отрицательных значений $\Delta T_{\text{ам}}$ уменьшается, абсолютная величина ΔT при этом увеличивается.

Возникновение отрицательных ΔT на аноде при малых i можно, по-видимому, объяснить тем, что при окислении на аноде сильно гидратированного гексацианоферрат (II)-иона затрачивается большое количество энергии на его дегидратацию

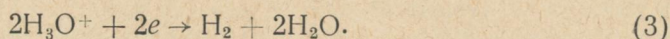


и малым вкладом положительных тепловых эффектов, так как процесс протекает практически обратимо. При более высоких плотностях тока ($i > 1,5 \text{ а/дм}^2$) $\Delta T_{\text{ам}}$ становится положительным, что связано с переходом к необратимому электролизу, т. е. с протеканием следующей ступени электродной реакции, адсорбцией кислорода на Pt и образованием пассивирующих слоев труднорастворимых соединений, что приводит к появлению значительных экзотермических эффектов у анода.

Из рис. 2, б видно, что $\Delta T_{\text{км}} = 0$ в случае $C_{\text{ред}} = 0,5 \text{ моль/л}$ (при $C_{\text{ок}} \rightarrow 0$) и $C_{\text{ок}} = 0,5 \text{ моль/л}$ (при $C_{\text{ред}} \rightarrow 0$), когда реакция



протекает обратимо. В других случаях $\Delta T_{\text{км}} > 0$, что обусловлено протеканием реакции



Следовательно, измерение ΔT может служить более надежным критерием обратимости электродных процессов, чем измерение поляризации, и позволяет получить дополнительные данные о механизме реакций.

Изучение процесса электролиза на Au-электродах показало, что характер зависимости ΔT от состава раствора аналогичен приведенным на рис. 1, 2. Величины $\Delta T_{\text{ам}}$ на Au-аноде совпадают с $\Delta T_{\text{ам}}$ на Pt, а значения $\Delta T_{\text{км}}$ — несколько выше, чем на Pt, что объясняется, по-видимому, большей работой выхода электрона на Pt и, следовательно, большей эндотермичностью электродного процесса на Pt-катоде.

Сравнение полученных результатов с данными параллельных измерений $\varphi-t$ и $\varphi-i$ кривых позволило сделать вывод, что метод ЭТГ выявляет новые стороны, характеризующие особенности электродных реакций при электролизе в окислительно-восстановительных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский. «Докл. АН УССР», № 11, 1497, 1964.
2. Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский, В. И. Ларин, Э. М. Златополь-

ская, В. В. Джелали. 4 Всесоюз. конф. по калориметрии. Изд-во ЛГУ, Л., 1968, стр. 111.

3. В. И. Ларин. Материалы научн. конф. молодых ученых хим. ф-та и Ин-та химии ХГУ, Харьков, 1968, стр. 18.

4. М. Л. Фиш. Химотронные приборы в автоматике. «Техника», Киев, 1967.

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

6. Н. П. Галушко, Д. Н. Грицан, Г. Л. Шатровский. Сб. «Исследования и производственные рекомендации в области электроосаждения металлов». Изд-во ХГУ, Харьков, 1964, стр. 69.

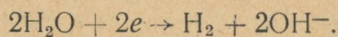
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПЛАТИНЕ
И МЕДИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

Д. Н. Грицан, В. Д. Калугин

Кислотность электролита, а также природа кислоты оказывают существенное влияние на кинетику электродных процессов. Так, при электроосаждении серебра из растворов нитрата [1] и кадмия — из сульфата, содержащего добавки поверхностно-активных веществ различной природы [2, 3], наблюдаются весьма характерные периодические явления. Одним из условий возникновения автоколебаний потенциала катода является создание определенной кислотности раствора. Так как выяснение роли кислотности и природы кислоты имеет большое значение для понимания механизма подобных периодических электрохимических процессов, нами было предпринято осциллографическое исследование катодной поляризации ($\Delta\varphi_k$) и ее изменения во времени (t) при стабилизации тока в цепи на Pt- и Cu-электродах при электролизе разбавленных растворов кислот, а также смесей этих кислот с индифферентными солями, имеющими одноименные анионы.

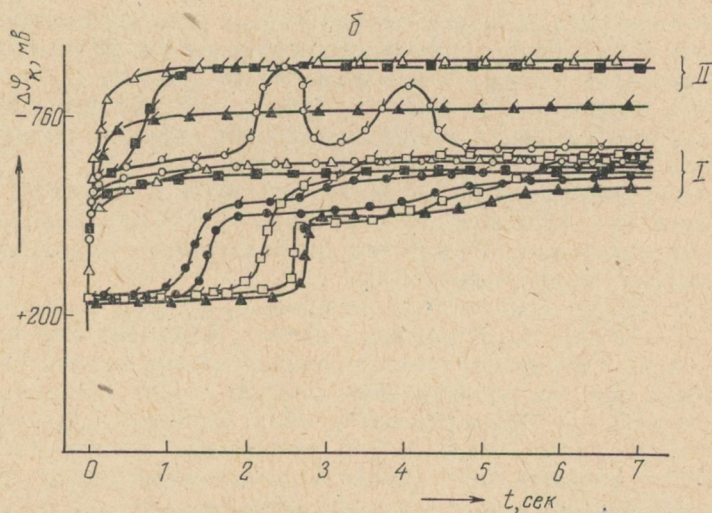
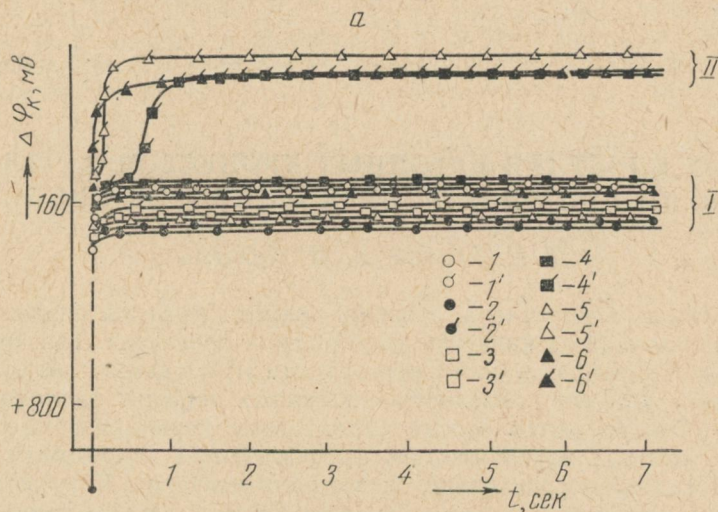
Измерения выполнены по методике, описанной в работе [4]. Растворы готовились на дистилляте из реактивов х. ч. Соли дополнительно перекристаллизовывались. Обработка осциллограмм $\Delta\varphi_k - t$ проведена по водородной шкале потенциалов.

На Pt-электроде (см. рисунок, позиция *a*) кривые имеют одинаковый характер для всех исследованных кислот. В момент включения поляризующего тока потенциал электрода практически мгновенно смещается в область, условно обозначенную цифрой I. При введении в раствор кислоты избытка индифферентной соли характер $\Delta\varphi_k - t$ -кривых оказывается различным. Если для одноосновных кислот ход кривых практически не меняется, то в случае многоосновных кислот после небольшой задержки потенциал дополнительно смещается в область еще более отрицательных значений — область II. Дополнительный скачок в смеси многоосновная кислота + соль можно объяснить увеличением емкости двойного электрического слоя, вызванным значительным снижением в нем концентрации $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -ионов и сжатием диффузной части последнего при введении в раствор кислоты индифферентной соли, а также достаточно высокой электрохимической активностью этих кислот или их ионов. В области II электродных потенциалов наиболее вероятным электродным процессом является



В случае Cu-катода (см. рисунок, позиция *b*) кривые включения подобны таковым на платине при электролизе растворов H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и H_3PO_4 , а также смесей этих кислот с солями. В смеси $\text{HCl} + \text{NaCl}$ через две секунды после включения тока $\Delta\varphi_k$ периодически меняет

свою величину. Особенность электролиза остальных кислот и их смесей с фоном проявляется в том, что после небольшого скачка на кривой включения наблюдается горизонтальный участок, протяженность которого зависит от природы кислоты. В дальнейшем наблюдается крутой



Оциллограммы включения при $i_k = 60 \text{ ма/см}^2$ на платиновом (а) и медном (б) катодах, в 0,1 N растворах кислот и смесей 0,1 N кислот с добавками индифферентных электролитов: 1 — HCl; 1' — HCl + 0,5N NaCl; 2 — HClO₄; 2' — HClO₄ + 0,1N KClO₄; 3 — HNO₃; 3' — HNO₃ + 0,5N NaNO₃; 4 — H₂SO₄; 4' — H₂SO₄ + 0,5N Na₂SO₄; 5 — H₂C₂O₄; 5' — H₂C₂O₄ + (насыщенный раствор) Na₂C₂O₄; 6 — H₃PO₄; 6' — H₃PO₄ + 0,5N Na₃PO₄.

Для H₃PO₄ и H₃PO₄ + 0,5N Na₃PO₄ измерения выполнены при $i_k = 15 \text{ ма/см}^2$.

Порядок обозначения кривых в случае б тот же, что и в а.

подъем кривой, после чего потенциал принимает более отрицательные значения сравнительно медленно, ступенчато и со временем устанавливается постоянное его значение, соответствующее области I.

По характеру изменения поляризации во времени на Си-электроде изученные кислоты можно разбить на две группы. К первой относятся кислоты, кинетика катодного процесса для которых определяется выделением водорода. Кинетические особенности второй группы кислот характеризуются наличием нескольких последовательно протекающих стадий, природа которых не всегда ясна и в каждом отдельном случае требует специального исследования. Так, например, установлено, что первый горизонтальный участок на $\Delta\varphi_k-t$ -кривой в HNO_3 обусловлен восстановлением продуктов окисления поверхности медного электрода, образующихся до включения поляризующего тока.

В тех случаях, когда потенциал катода дополнительно сдвигается из области I в область II или ступенчато достигает области I (Си-катод), решающую роль в кинетике электродного процесса играют факторы, влияющие на скорость доставки в зону реакции частиц различной химической природы, способных восстанавливаться на катоде. По-видимому, периодические явления, которые наблюдаются в этих условиях электролиза, являются результатом периодического изменения баланса нескольких промежуточных продуктов в зоне электродной реакции и отражают интенсивность взаимодействия поверхности металла электрода с компонентами электролита.

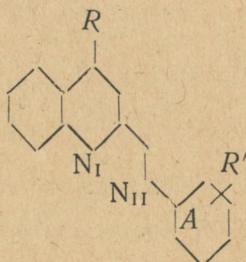
ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Пильчиков. *Compte Rendus*, **109**, 135 (1889).
 2. Д. Н. Грицан, Н. С. Цветков. «Ж. физ. хим.», **26**, 1110 (1952).
 3. Д. Н. Грицан, Д. С. Шун, Б. М. Булгаков. *Ж. физ. хим.*, **29**, 953 (1955).
 4. Д. Н. Грицан, В. Д. Калугин. «Укр. хим. ж.», **34**, 889 (1968).
-

РАСЧЕТ π -ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ И ИХ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Л. Н. Савенкова, И. В. Кривошей, А. Л. Гершунс

Для расчета электронной структуры молекул в настоящее время широко применяются различные полуэмпирические методы квантовой химии. Простейший из них — метод молекулярных орбит в приближении Хюккеля (ХМО) [1] пригоден для расчета больших органических молекул при изучении сходных свойств в рядах родственных соединений. В настоящей работе методом ХМО проведен расчет основного состояния молекул типа шиффовых оснований:



Здесь $R = H, C_6H_5$; $R' = H, CH_3, NH_2, Cl, OH, N(CH_3)_2, C_6H_5$. Рассматриваемые соединения представляют интерес как специфические и чувствительные реактивы на ионы Cu (1) [2].

Выбор параметров и обоснование модели. Для проведения необходимых расчетов мы воспользовались значениями параметров, предложенными Стрейтвизером [1], метильная группа рассматривалась как псевдогетероатом.

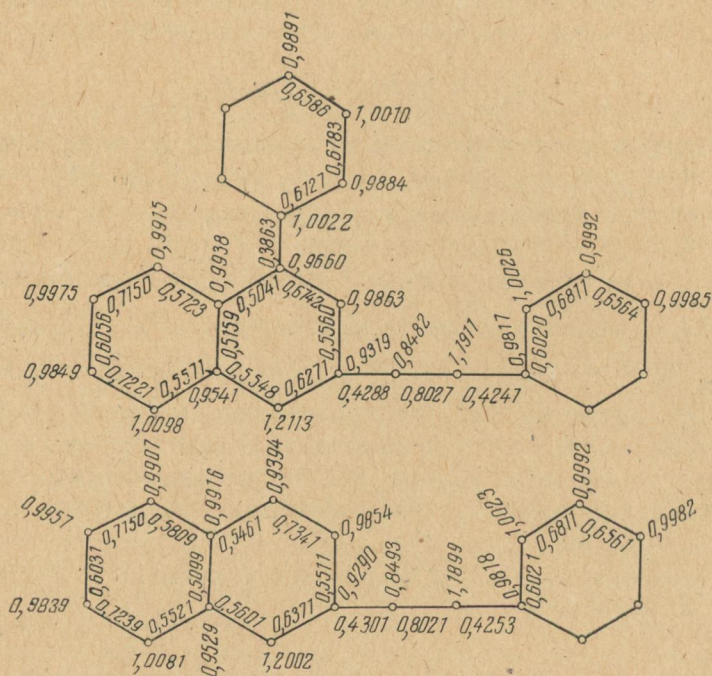
Выбор геометрической модели представляет некоторые трудности. Так, в работе В. И. Минкина с сотрудниками [3] показано, что в молекуле азометина угол поворота кольца A вокруг связи $N_{11}-C$ лежит в интервале $40-60^\circ$, тогда как Фавиньи и Гамба [4] получили для этого угла значение 30° . Поскольку вопрос о геометрии изучаемых нами структур не выяснен, в качестве первого приближения рассматривалась плоская модель.

Расчеты выполнены по программе ЭЛА [5] на ЭЦВМ М-20.

Результаты расчета. В данной работе детальное обсуждение распределения π -электронной плотности на всех атомах и связях не проводилось, а даны только молекулярные диаграммы (см. рисунок) некоторых типичных систем. Таблица содержит значения π -электронной плотности на атомах азота N_1 и N_{11} для всех рассчитанных молекул. Из представленных на рисунке молекулярных диаграмм видно, что для случая $R, R' = H$ наибольшая π -электронная плотность сосредоточена на атомах азота N_1 и N_{11} . Таким образом, рассматриваемая модель

дает качественно правильное представление о механизме комплексообразования по атомам азота в подобных системах [2]. Интересно проследить, как изменяются заряды на атомах азота в ряду рассчитываемых молекул.

В рамках модели расчет показывает, что введение $R = C_6H_5$ при-



Молекулярные диаграммы незамещенных структур.

| R | | H | | | | C ₆ H ₅ | | | |
|----------------------------------|-----------------|----------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------|
| | | q _{N_I} | pK _{II} | q _{N_{II}} | pK _I | q _{N_I} | pK _{II} | q _{N_{II}} | pK _I |
| H | | 1,2002 | 4,70 | 1,1899 | 3,54 | 1,2113 | 5,46 | 1,1911 | 3,68 |
| | NH ₂ | 1,2093 | — | 1,1812 | — | 1,2200 | — | 1,1824 | — |
| | о | 1,2001 | — | 1,1905 | — | 1,2112 | — | 1,1917 | — |
| Cl | м | — | — | — | — | 1,2195 | — | 1,1825 | — |
| | п | — | — | — | — | 1,2130 | — | 1,1893 | — |
| | п | — | — | — | — | 1,2111 | — | 1,1913 | — |
| OH | п | 1,2018 | — | 1,1887 | — | 1,2129 | — | 1,1899 | — |
| | п | 1,2070 | 5,66 | 1,1850 | 3,53 | 1,2170 | 5,51 | 1,1860 | 3,10 |
| | п | 1,2050 | 5,13 | 1,1860 | 3,52 | 1,2160 | 5,13 | 1,1870 | 3,45 |
| N(CH ₃) ₂ | м | 1,2001 | — | 1,1906 | 3,00 | 1,2112 | — | 1,1918 | — |
| | п | 1,2148 | 5,76 | 1,1831 | — | 1,2253 | — | 1,1843 | — |
| C ₆ H ₅ | п | 1,2020 | 5,14 | 1,1891 | 3,46 | — | — | — | — |

водит к значительному повышению π -электронной плотности на атоме азота N_I. Существенное увеличение q_{N_I} происходит при орто- или пара-замещении в кольце A, тогда как наибольшее значение q_{N_{II}} имеет место при метазамещении.

Сопоставление с экспериментом. Известно [7], что значения π -электронной плотности на атоме азота связано со значением pK — показателем константы кислотной ионизации этого атома:

$$pK = k\Delta E_\pi + C,$$

где ΔE_π — разность π -электронной энергии основания и кислоты. ΔE_π может быть вычислена как поправка первого порядка теории возмущений [8]:

$$\Delta E_\pi = \sum_r q_r \delta\alpha_r + \sum_{r < s} p_{rs} \delta\beta_{rs},$$

где q_r — π -электронная плотность на r атоме, p_{rs} — порядок связи между атомами r и s . В методе ХМО $\alpha_N = \alpha_0 + h_N \beta_0$, где α_N — кулоновский интеграл атома азота, α_0 и β_0 — стандартные кулоновский и обменный интегралы атома углерода в бензоле, h_N — параметр гетероатома. Тогда $\delta\alpha_N = (h_N^+ - h_N^*)\beta_0$, где h_N^* — параметр атома азота в основании, h_N^+ — параметр атома азота в кислоте и $pK = k\Delta h_N \beta_0 q_N + C$, где k , Δh_N , β_0 и C — константы. В первом приближении можно считать, что pK_I характеризует процесс, связанный только с протонизацией азота N_{II} , а pK_{II} — с протонизацией азота N_I . При сравнении приведенных в таблице данных по pK и рассчитанных значений π -электронной плотности q_N можно видеть хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных данных.

В заключение, авторы выражают благодарность Б. А. Дунаю за помощь в осуществлении расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит. «Мир», М., 1965.
2. А. Л. Гершунс, И. А. Растрепина. В кн. «Азотетины». Изд-во Ростовск. ун-та, 1967, стр. 244.
3. В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Е. А. Медянцева, Ю. А. Остроумов. В кн. «Азотетины». Изд-во Ростовск. ун-та 1967, стр. 72.
4. G. Favini, A. Gamba. J. chim. phys., **62**, 995 (1965).
5. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Г. Дядюша, В. И. Хильченко. Методы вычислений в квантовой химии. Изд-во «Наукова Думка», К., 1967.
6. В. А. Науменко, Л. П. Адамович, А. Л. Гершунс. См. статью в настоящем сборнике.
7. G. Wettermark, E. Wallström. Arkiv Kemi, **28**, 445 (1968).
8. H. Longuet-Higgins. J. Chem. Phys. **18**, 275 (1950).