

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТОМ XXXVI 36

ВЫПУСК ФИЗИЧЕСКИЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХАРЬКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ А. М. ГОРЬКОГО

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТОМ XXXVI

ВЫПУСК ФИЗИЧЕСКИЙ

Ю. Г. АЛЬТШУЛЕР

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ В САНТИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Для измерения диэлектрических свойств веществ в сантиметровом диапазоне используются обычно волноводы или эндовибраторы простейших форм (прямоугольные, цилиндрические). Однако эти измерительные системы для частот порядка 10^9 гц имеют значительные размеры, что, с одной стороны, усложняет изготовление таких систем, а с другой — требует для проведения измерений больших количеств исследуемого вещества.

В. Л. Патрушевым [1] предложен метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости жидкостей с помощью настраивающегося П-образного эндовибратора и проведена экспериментальная проверка метода в дециметровом диапазоне.

Применение настраивающихся П-образных эндовибраторов позволяет значительно уменьшить размеры системы, а, следовательно, и количество испытываемого вещества. Существенным преимуществом П-образного эндовибратора является также значительно большая его широкодиапазонность по сравнению с эндовибраторами простейших форм. Представлялось небезынтересным произвести разработку аналогичной аппаратуры для измерения диэлектрической проницаемости жидкостей в сантиметровом диапазоне. Ниже приводятся описание конструкции такого типа, а также некоторые результаты измерений, сделанных с помощью этой аппаратуры на $\lambda = 10$ см.

Установка состояла из магнетронного генератора ($\lambda = 10$ см), отрезка двухпроводной линии, эндовибратора и индикаторного контура.

С целью стабилизации частоты питание всех цепей магнетронного генератора осуществлялось от аккумуляторов и сухих батарей достаточной емкости. Измерительная система представляла собой настраивающийся П-образный эндовибратор (рис. 1), имевший следующие основные размеры: диаметр полости $D = 35$ мм, высота полости $L = 35$ мм и диаметр подвижного плунжера $d = 3$ мм. Все основные детали эндовибратора, кроме микрометрического винта и гайки, были выполнены

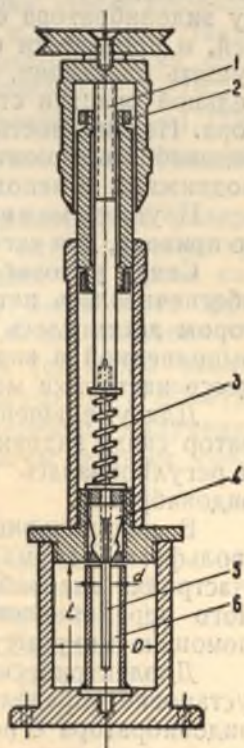


Рис. 1

из латуни. Микрометрический винт 1 и гайка 2 изготовлялись из стали; шаг винта был равен 0,5 мм, ход — 35 мм; резьба винта и гайки тщательно шлифовались. Для избежания вертикального люфта микрометрический винт был снабжен специальной пружиной 3, устранявшей его свободный ход. Уменьшение горизонтальных люфтов обеспечивалось тщательно сделанной резьбой винта и гайки и направляющими цапгами, одна из которых 4 служила также для осуществления контакта между резонатором и подвижным латунным плунжером. Латунный плунжер 5 скреплялся наглухо с микрометрическим винтом. Барабан микрометрического винта был разделен на сто равных частей; таким образом, перемещение плунжера можно было фиксировать с точностью до 0,005 мм.

Исследуемая жидкость помещалась в специальный измерительный стаканчик 6, состоящий из цилиндрической стеклянной части (с внутренним диаметром 8,5 мм и высотой 34 мм) и латунного дна, снабженного штифтом с резьбой, с помощью которого стаканчик закреплялся на дне эндовибратора. Стеклянный цилиндр шлифовался к латунному дну и снаружи крепился тонким слоем замазки из раствора каолина в жидком стекле. Емкость сосуда была ≈ 2 см³. Положение стаканчика в эндовибраторе ясно из рис. 1. Таким образом, для смены исследуемого объекта было достаточно отвернуть верхнюю крышку эндовибратора с микрометрическим устройством, крепившимся на ней, и произвести смену жидкостей пипеткой, а также промыть и просушить стаканчик, не вынимая его. При необходимости более тщательной очистки стаканчика его можно было вывинтить из эндовибратора. Неизменность положения стаканчика, а также верхней крышки эндовибратора контролировалась по совпадению рисок, нанесенных на подвижных и неподвижных частях.

Плунжер можно было перемещать от руки или посредством нитяного привода, для чего на микрометрической головке укреплялся шкивок.

Связь эндовибратора с генератором и индикаторным контуром обеспечивалась петлями связи. Согласование генератора с эндовибратором достигалось с помощью настраиваемой двухпроводной линии, выполненной в виде телескопической системы, длина которой в процессе настройки могла изменяться от 80 до 140 мм.

Для уменьшения воздействия колебательного контура на генератор связь эндовибратора с генератором делалась достаточно слабой и регулировалась путем изменения глубины погружения петель в эндовибратор.

В индикаторный контур включался кристаллический детектор (вольфрам — германий) и гальванометр чувствительностью $1^\circ = 10^{-6}$ А. Настройка эндовибратора в резонанс осуществлялась путем вертикального перемещения подвижного плунжера, которое производилось с помощью микрометрического винта.

Диэлектрическая проницаемость жидкостей на описанной выше установке определялась относительным методом путем градуировки эндовибратора с помощью жидкостей с известными диэлектрическими проницаемостями, определенными на волне 10 см при температуре 20° С. В качестве таких „эталонных“ жидкостей были использованы: бензол, диэтиловый эфир, этилацетат и смесь из 0,5 моля диэтилового эфира и 0,5 моля четыреххлористого углерода. В аналогичных условиях ($\lambda = 10$ см, $t = 20^\circ$ С) диэлектрические проницаемости этих жидкостей и смеси были измерены С. А. Суловым [2] и А. П. Капустиным [3].

Перед употреблением указанные выше жидкости очищались следующим образом:

Бензол. Криоскопический бензол промывался предварительно крепкой серной кислотой до прекращения ее окрашивания, затем 10%-ным раствором соды и, наконец, дистиллированной водой. После промывки бензол сушился над хлористым кальцием в течение двух суток и над металлическим натрием сутки. После сушки бензол разгонялся над металлическим натрием на фракции. В работу была взята фракция, собранная в пределах 80,4 — 80,5° С. Измеренный на рефрактометре Пульфриха при 20° С показатель преломления этой фракции оказался равным $n_D^{20} = 1,50086$, удельный вес $d_4^{20} = 0,8788$ (согласно табличным данным для бензола $n_D^{20} = 1,50123$ и $d_4^{20} = 0,8789$) [4].

Диэтиловый эфир. Диэтиловый эфир промывался раствором соды, затем несколько раз дистиллированной водой. После промывки он сушился над хлористым кальцием в течение двух суток и над металлическим натрием — до прекращения выделения водорода. Разгонка на фракции производилась над металлическим натрием. В работу была взята фракция, собранная в пределах 35,5 — 35,7° С. Показатель преломления этой фракции оказался равным $n_D^{20} = 1,3529$ и удельный вес $d_4^{20} = 0,714$ (согласно табличным данным для эфира $n_D^{20} = 1,3538$ и $d_4^{20} = 0,714$).

Этилацетат. Этилацетат промывался 10%-ным раствором соды, а затем 50%-ным раствором хлористого кальция. После промывки он сушился двое суток над хлористым кальцием и в течение такого же времени — над пятиокисью фосфора, а затем разгонялся на фракции. В работу была взята фракция, собранная в пределах 77,5 — 78,5° С. Показатель преломления этой фракции оказался равным $n_D^{20} = 1,37301$ и удельный вес $d_4^{20} = 0,901$ (согласно табличным данным для этилацетата $n_D^{20} = 1,3727$ и $d_4^{20} = 0,901$).

Четыреххлористый углерод. Четыреххлористый углерод промывался спиртовым раствором едкого кали и затем дистиллированной водой. После промывки производилась сушка над едким кали и разгонка над парафином на фракции. В работу была взята фракция, собранная при температуре 76,8° С. Показатель преломления этой фракции $n_D^{20} = 1,46110$ и удельный вес $d_4^{20} = 1,5868$ (согласно табличным данным для четыреххлористого углерода $n_D^{20} = 1,46072$ и $d_4^{20} = 1,5868$).

В таблице 1 сгруппированы результаты измерений, полученные при градуировке эндовибратора. Построенная по этим данным градуировочная кривая представлена на рис. 2.

Таблица 1

Вещество	ϵ ($t = 20^\circ$ С)	Резонансное положение плунжера $d_{ср}$
Воздух	1	15,54
Бензол	2,26	20,59
Смесь (0,5 моля диэтилового эфира и 0,5 моля четыреххло- ристого углерода)	3,1	22,61
Диэтиловый эфир	4,18	24,04
Этилацетат	6,1	26,02

В качестве контрольной жидкости был использован четыреххлористый углерод; сравнение результатов измерения его диэлектрической

проницаемости ($\epsilon = 2,15$) с данными других авторов [2, 3] позволяет отметить вполне удовлетворительное согласование величины ϵ .

Проверка влияния уровня жидкости в стаканчике на резонансные положения плунжера показала, что в данной системе оно начинает сказываться при погружении плунжера менее чем на 6 мм. Это об-

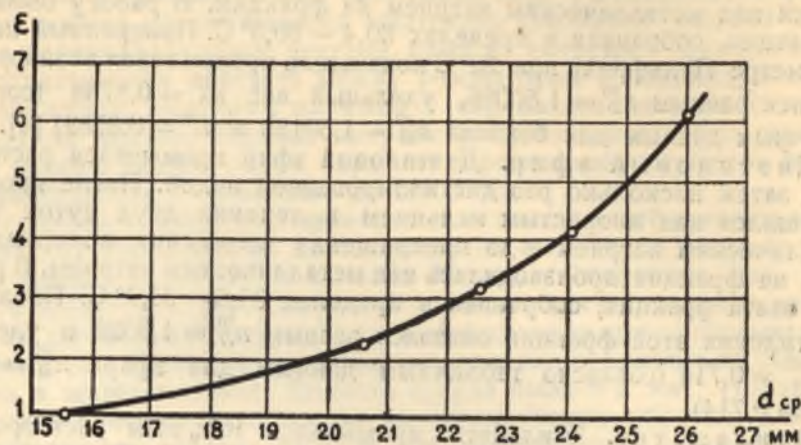


Рис. 2

стоятельство, повидимому, вызвано наличием краевых эффектов при малом погружении плунжера. Для устранения такого нежелательного эффекта плунжер при всех измерениях погружался в жидкость более

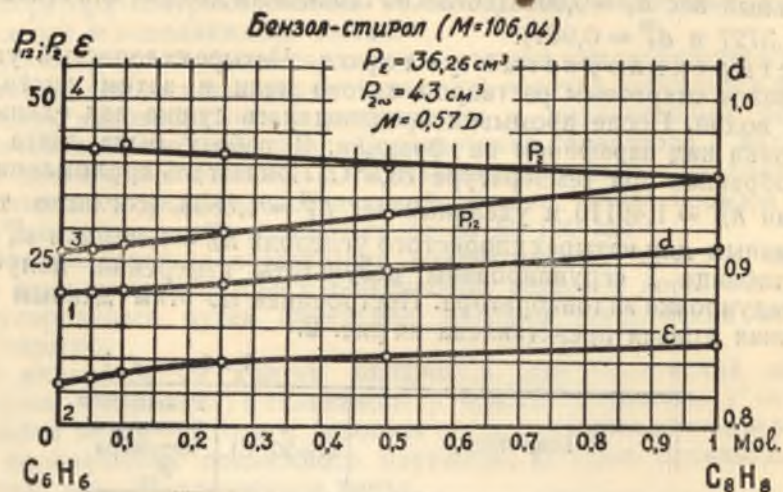


Рис. 3

чем на 6 мм (стаканчик практически заполнялся полностью). Этим же эффектом при данной конфигурации контура ограничивался и верхний предел измерения диэлектрической проницаемости (в данном случае 6,1). Точность измерения диэлектрической проницаемости лимитировалась точностью измерения диэлектрических проницаемостей „градуировочных“ веществ и была порядка одного процента, хотя резонансные свойства эндовибратора позволяют значительно повысить ее, особенно на начальном участке градуировочной кривой.

Описанная установка была использована для определения диэлектрической проницаемости и дипольного момента чистого моностирола (очистка моностирола была произведена в лаборатории высокополимеров СГУ). Контрольные измерения показателя преломления и удельного веса моностирола дали следующие результаты: $n_D^{20} = 1,54507$ и $d_4^{20} = 0,9074$. Диэлектрическая проницаемость чистого моностирола, измеренная на данной установке, оказалась равной 2,48.

На рис. 3 приведены результаты измерения изотерм диэлектрической проницаемости ϵ , а также удельных весов d в зависимости от концентрации для системы бензол — моностирол. На том же рисунке приведены вычисленные значения поляризации смеси P_{12} и поляризации моностирола P_2 , на основании которых методом „полярных растворов“ был определен дипольный момент моностирола, оказавшийся равным $0,57 \times 10^{-18}$. Линейный ход изотерм поляризации дает основание полагать, что в системе бензол — моностирол взаимодействие между компонентами отсутствует.

Выводы

1. Применена и развита для сантиметрового диапазона методика измерения диэлектрических проницаемостей жидкостей с помощью настраивающегося П-образного эндовибратора.

2. Разработана и осуществлена конструкция П-образного эндовибратора, удовлетворяющая требованиям подобных измерений в сантиметровом диапазоне. Показано, что метод требует для измерений весьма небольшое количество ($\sim 2 \text{ см}^3$) исследуемого объекта.

3. Измерена диэлектрическая проницаемость чистого моностирола на волне 10 см. Получены изотермы диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации для системы бензол — моностирол. Определен дипольный момент молекулы моностирола.

* * *

Считаю своим долгом выразить благодарность профессору П. В. Голубкову за внимательное руководство работой и ценные указания.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Патрушев. Изв. АН СССР, серия физич. № 3, 571—573, 1940.
2. С. А. Сулов. ЖТФ. Сборник трудов по технической физике. 91—104, 1948.
3. А. П. Капустин. ЖЭТФ, т. 17, вып. III, 21—30, 1947.
4. Техническая энциклопедия (справочник физико-химических величин).

Поступила в редакцию
в июне 1951 г.

Н. В. КОТОНОВ

ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ Д. П. ВЕЩЕСТВ В САНТИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Среди различных методов измерения электрических констант на сантиметровых волнах наибольшее развитие и распространение получили методы с применением волновода. Они обладают тем преимуществом, что позволяют производить исследования веществ, электрические характеристики которых варьируются в очень широких пределах.

Практическому распространению этих методов в значительной степени способствует возможность использовать стандартную аппаратуру, техника изготовления которой достаточно хорошо разработана, а использование ее для исследовательских целей подробно освещено в специальной литературе.

Волноводные методы измерения Д. П. основаны на исследовании распределения электрического поля вдоль волновода, частично заполненного исследуемым веществом. Задача заключается в определении комплексного коэффициента распространения электромагнитной волны в исследуемом диэлектрике. Различными авторами [1, 2, 3, 4] было предложено и рассмотрено теоретически несколько модификаций, представляющих собой частный случай распространения волн типа H_{01} в прямоугольном волноводе при заданном расположении испытуемого образца. Некоторые из этих модификаций получили и практическое осуществление [1, 2, 3].

В целях обобщения известных результатов представляет интерес рассмотреть случай заполнения волновода несколькими слоями различных диэлектриков. Исследование этого случая позволяет установить условия оптимального расположения испытуемого образца внутри волновода. Кроме того, оказывается возможным получить точные выражения для коэффициента распространения в исследуемом диэлектрике в явной форме.

Теоретическая часть

Рассмотрим прямоугольный волновод с идеально-проводящими стенками, в котором распространяется только волна типа H_{01} . Пусть волновод заполнен тремя различными средами с коэффициентами распространения $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2$ (см. рис. 1).

Исходя из известных уравнений:

$$E_{yn} = Z_n (A_n e^{i\gamma_n x} + B_n e^{-i\gamma_n x}), \quad (1)$$

$$H_{zn} = A_n e^{i\gamma_n x} - B_n e^{-i\gamma_n x}, \quad (2)$$

где: $\lambda_{св}$ — длина волны в свободном пространстве,
 $\lambda_{кр}$ — критическая длина волны,

$$\gamma_n = \frac{2\pi \sqrt{\epsilon_n - \left(\frac{\lambda_{св}}{\lambda_{кр}}\right)^2}}{\lambda_{св}} \quad \text{— коэффициент распространения,}$$

$$Z_n = \frac{2\pi}{\lambda_{св} \cdot \gamma_n} \quad \text{— волновое сопротивление среды,}$$

A_n, B_n — постоянные коэффициенты,
 n — номер участка (множитель $e^{i\omega t}$ опущен).

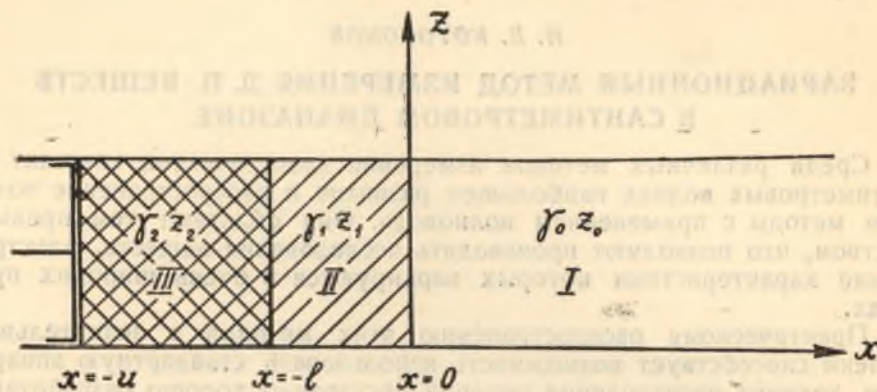


Рис. 1

и принимая во внимание граничные условия, которые в рассматриваемом случае имеют вид:

$$\text{при } X = -u \quad E_y = 0 \quad (3)$$

$$X = -l \quad E_y = E_{y_1} \quad H_z = H_{z_1} \quad (4)$$

$$X = 0 \quad E_{y_1} = E_{y_0} \quad H_{z_1} = H_{z_0} \quad (5)$$

для коэффициента отражения в области $X > 0$ получим:

$$\frac{B_0}{A_0} = \frac{Z_1^2 \operatorname{th} i\gamma_1 l + Z_1 Z_2 \operatorname{th} i\gamma_1 (u-l) - Z_0 Z_1 - Z_2 Z_0 \operatorname{th} i\gamma_1 l \operatorname{th} i\gamma_2 (u-l)}{Z_1^2 \operatorname{th} i\gamma_1 l + Z_1 Z_2 \operatorname{th} i\gamma_2 (u-l) + Z_0 Z_1 + Z_2 Z_0 \operatorname{th} i\gamma_1 l \operatorname{th} i\gamma_2 (u-l)} \quad (6)$$

Если участки I и III заполнены воздухом, а участок II — исследуемым диэлектриком, то уравнение (6) принимает вид:

$$\frac{B_0}{A_0} = \frac{Z_1^2 \operatorname{th} i\gamma_1 l + Z_1 Z_0 \operatorname{th} i\gamma_0 (u-l) - Z_0 Z_1 - Z_0^2 \operatorname{th} i\gamma_1 l \cdot \operatorname{th} i\gamma_2 (u-l)}{Z_1^2 \operatorname{th} i\gamma_1 l + Z_1 Z_0 \operatorname{th} i\gamma_0 (u-l) + Z_0 Z_1 + Z_0^2 \operatorname{th} i\gamma_1 l \cdot \operatorname{th} i\gamma_2 (u-l)} \quad (7)$$

Формула (7) соответствует наиболее общему случаю расположения образца в волноводе.

Рассмотрим несколько частных задач:

1. $l = \infty$. В этом случае мы приходим к предложенному Н. Н. Маловым методу „бесконечного слоя“, в котором исследуется только поверхностное отражение на границе раздела. Коэффициент распространения γ_1 исследуемого диэлектрика выражается через экспериментально измеряемые величины следующим образом:

$$\gamma_1 = \frac{2\pi}{\lambda_g} \frac{k - l \operatorname{tg} 2\pi \frac{X_0}{\lambda_g}}{1 - i \operatorname{tg} 2\pi \frac{X_0}{\lambda_g}}$$

$$\text{где: } k = \frac{E_{\min}}{E_{\max}}$$

X_0 — координата ближайшего от поверхности раздела минимума,
 λ_g — длина волны в воздушной части волновода.

Метод практически применим только для сильнопоглощающих веществ ($\operatorname{tg} \delta \gg 0,1$), так как в противном случае возникают существенные экспериментальные затруднения в выборе величины l , которая должна быть настолько большой, чтобы проходящая в диэлектрик волна полностью в нем поглощалась.

2. $R = \frac{B_0}{A_0} = 0$, что соответствует методу „черного тела“ для радиоволн, также предложенному Н. Н. Маловым.

Из уравнения (7) легко видеть, что при заданных диэлектрических константах сред условие $R = 0$ выполняется только при одной вполне определенной толщине диэлектрика (в силу единственности решения уравнения $R = 0$). К сожалению, экспериментальный подбор толщин слоев, соответствующих условию отсутствия отражения, чрезвычайно затруднителен.

3. $u = l$. В этом случае формулы (6) и (7) принимают вид:

$$\frac{B_0}{A_0} = \frac{1 - \frac{Z_0}{Z_1} \operatorname{cth} i\gamma_1 l}{1 + \frac{Z_0}{Z_1} \operatorname{cth} i\gamma_1 l} \quad (3.1)$$

что соответствует случаю, рассмотренному Старобинским и др. [1, 2, 3].

Как справедливо замечает в своей работе Старобинский, ошибка в величине Д. П. при очень тонких слоях диэлектрика ($l < \frac{\lambda_d}{4}$, где λ_d — длина волны в диэлектрике и в волноводе) получается настолько большой, что измерения на очень тонких образцах этим методом невозможны.

Оптимальная толщина слоя диэлектрика, соответствующая минимальной ошибке измерений, составляет $\frac{\lambda_d}{4}$ или кратное этой величине

($l = (2n + 1) \frac{\lambda_d}{4}$, $n = 0, 1, 2, \dots$). Экспериментальный подбор ее для неизвестного диэлектрика представляется довольно трудоемкой операцией и требует относительно больших затрат исследуемого вещества.

Особое внимание при этом методе измерения Д. П. следует обращать на устранение зазоров между образцом и стенками волновода, так как наличие зазоров вносит существенную погрешность в измеряемую величину.

Пользование этим методом встречает и математические трудности, так как связано с необходимостью решать трансцендентное комплексное уравнение. Из известных методов решения графический [2] дает слишком грубые результаты, а метод последовательных приближений, примененный Г. Д. Бурдуном [3], практически пригоден только для веществ с малыми потерями. Следует иметь в виду, что неоднозначность решения трансцендентного уравнения вынуждает прибегать к повторным измерениям с иной толщиной диэлектрика.

4. $u = l = \frac{\lambda_g}{4}$. В этом случае коэффициент отражения имеет вид:

$$-\frac{B_0}{A_0} = \frac{1 - \frac{Z_0}{Z_1} \operatorname{th} i\gamma_1 l}{1 + \frac{Z_0}{Z_1} \operatorname{th} i\gamma_1 l} \quad (4.1)$$

Полученное соотношение аналогично предложенному И. А. Эльциным, который получил для γ_1 трансцендентное уравнение:

$$\frac{\operatorname{cth} i\gamma_1 l}{i\gamma_1 l} = \frac{\lambda_g}{i2\pi l} \frac{1 - ik \operatorname{tg} 2\pi \left(\frac{l + X_0}{\lambda_g}\right)}{k - i \operatorname{tg} 2\pi \left(\frac{l + X_0}{\lambda_g}\right)}. \quad (4.2)$$

Этот метод дает возможность получить уравнение для γ_1 в явной форме методом удвоенной толщины, предложенным Д. Машем, Л. Мянцем, И. Фабелинским [5].

Действительно, обозначая в уравнении (4—2)

$$\frac{1 - ik \operatorname{tg} 2\pi \left(\frac{l + X_0}{\lambda_g}\right)}{k - i \operatorname{tg} 2\pi \left(\frac{l + X_0}{\lambda_g}\right)} = Z_n,$$

где $n = 1, 2$, а Z_1 и Z_2 соответствуют одинарной и двойной толщине, получим:

$$\gamma_1 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_g}\right)^2 \frac{1}{(2Z_1 Z_2 - Z_1^2)}. \quad (4.3)$$

Помимо этих уже описанных в литературе методов, уравнение (6) позволяет получить ряд других частных случаев, которые также могут быть использованы для измерения Д. П.

5. Положим $n = \infty$, что физически означает существование в среде III только бегущей волны. Осуществить это практически возможно, например, такими способами:

а) III участок волновода заполняется достаточной толщины слоем сильнопоглощающего вещества, чтобы отражением волны от второй поверхности слоя можно было пренебречь, т. е. чтобы волна внутри этого слоя полностью затухала;

б) за слоем исследуемого диэлектрика помещается полностью рассеивающая или поглощающая энергию падающей волны нагрузка в виде, например, излучающего рупора или неотражающего аттенюатора.

Для простоты расчета положено: $\gamma_2 = \gamma_0$; $Z_2 = Z_0$; тогда уравнение (6) примет вид:

$$\frac{B_0}{A_0} = \frac{\operatorname{th} i\gamma_1 l [Z_1^2 - Z_0^2]}{\operatorname{th} i\gamma_1 l [Z_1^2 + Z_0^2] + 2Z_1 Z_0}. \quad (5.1)$$

Введя обычные обозначения: $\frac{B_0}{A_0} = e^{-2\varphi}$,

где $\varphi = \Theta + i\psi$,

$$\operatorname{th} \Theta = k = \frac{E_{\min}}{E_{\max}},$$

$$\psi = \frac{\pi}{2} - 2\pi \frac{x_0}{\lambda_g},$$

x_0 — координата первого от поверхности диэлектрика минимума, можно получить для γ_1 уравнение:

$$\gamma_0 \gamma_1 \operatorname{cth} i\gamma_1 l = \frac{\gamma_0^2 \operatorname{th} \varphi - \gamma_1^2}{\operatorname{th} \varphi - 1}. \quad (5.2)$$

Отсюда с помощью метода удвоенной толщины найдем выражение для γ_1 в алгебраической форме:

$$a\gamma_1^4 + b\gamma_1^2 + c = 0,$$

где:

$$a = 1 + \operatorname{th} \varphi_2 - 2 \operatorname{th} \varphi_1,$$

$$b = \gamma_0^2 [(\operatorname{th} \varphi_1 - 1)^2 (\operatorname{th} \varphi_2 - 1) + 2 (\operatorname{th}^2 \varphi_1 - \operatorname{th} \varphi_2)],$$

$$c = \varphi_0^2 \operatorname{th} \varphi_1 [\operatorname{th} \varphi_1 - \operatorname{th} \varphi_2 + \operatorname{th} \varphi_1 \operatorname{th} \varphi_2].$$

Очевидно, что в случае $n = \infty$ распределение поля вдоль волновода определяется суперпозицией падающей и двух отраженных волн. Отраженные от передней и задней поверхностей диэлектрика волны имеют разность фаз, соответствующую оптическому пути волны в диэлектрике, который составляет удвоенную толщину слоя.

Если использовать настолько тонкие слои диэлектрика, чтобы $\operatorname{th} i\gamma_1 l$ был мал по модулю, тогда можно положить $\operatorname{th} i\gamma_1 l \cong i\gamma_1 l$. Таким образом, мы ограничимся случаем, когда разность фаз, обусловленная оптической разностью хода, мала и отражение происходит от диэлектрического листа бесконечно малой толщины.

При этих предположениях из уравнения (5.1) будем иметь:

$$\frac{B_0}{A_0} = \frac{\gamma_0^2 - \gamma_1^2}{\gamma_0^2 + \gamma_1^2 - 2i \frac{\gamma_0}{l}}. \quad (5.3)$$

Обозначая $\frac{B_0}{A_0} = l^{-2\varphi}$ из (5.3), найдем:

$$\gamma_1^2 = \gamma_0^2 \left[\operatorname{th} \varphi + \frac{l}{\gamma_0} (1 + \operatorname{th} \varphi) \right]. \quad (5.4)$$

6. $R = \frac{B_0}{A_0} = \operatorname{const}$. Если отражение происходит от двух слоев различных диэлектриков, как это изображено на рис. 1, то комплексный коэффициент отражения будет определяться:

а) отражением волны от свободной поверхности первого диэлектрика;

б) отражением волны от границы раздела II и III диэлектриков;

в) отражением волны от границы раздела III диэлектрика и металлического дна волновода;

г) оптическим путем волны во втором диэлектрике, который составляет удвоенную толщину его слоя;

д) оптическим путем волны в третьем диэлектрике, который соответствует удвоенной толщине его слоя.

Для рассмотрения возможностей, которые представляет этот случай, допустим, что толщина слоев изменяется; например, увеличивается толщина слоя второго диэлектрика. Очевидно, коэффициент отражения претерпит изменение только за счет увеличения оптического пути в этом слое, так как остальные условия (а, б, в, д) останутся неизменными. Затем уменьшается толщина слоя третьего диэлектрика. При этом коэффициент отражения претерпит прямо противоположное изменение за счет сокращения оптического пути в третьем диэлектрике.

Таким образом, можно полностью компенсировать изменение коэффициента отражения, обусловленное изменением толщины слоя второго диэлектрика, за счет электрически-эквивалентного изменения толщины третьего слоя. В результате подобных вариаций, очевидно, первоначальный коэффициент отражения сохраняет неизменное значение.

Устанавливая в подобных вариациях эквивалентные изменения толщин, мы тем самым производим сравнение оптических путей во втором и третьем диэлектриках (точнее сравниваются при этом вращения оптического пути во втором и третьем диэлектрике), т. е. сравнение диэлектрических констант этих диэлектриков.

Этот принцип может быть положен в основу вариационного метода сравнения диэлектрических констант веществ друг с другом или с одним, выбранным в качестве эталонного.

Примем в выражении (6) в качестве переменных u и l , тогда необходимым условием $R = \frac{R_0}{A_0} = \text{const}$ будет:

$$\Delta R = \left(\frac{\partial R}{\partial l}\right) \Delta l + \left(\frac{\partial R}{\partial u}\right) \Delta u = 0. \quad (6.1)$$

Из уравнения (6) найдем вариации:

$$\left(\frac{\partial R}{\partial l}\right) = \frac{i\gamma_1 2Z_0 Z_1 \text{sh}^2 i\gamma_2 (u-l) [Z_1^2 - Z_0^2]}{[\text{знам. } 6]^2 \text{ch}^2 i\gamma_1 l \text{ch}^2 i\gamma_2 (u-l)}, \quad (6.2)$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial u}\right) = \frac{i\gamma_1 2Z_0 Z_1 Z_2}{[\text{знам. } 6]^2 \text{ch}^2 i\gamma_1 l \text{ch}^2 i\gamma_2 (u-l)}. \quad (6.3)$$

Из условия (6.1) следует:

$$\frac{i\gamma_1 2Z_1 Z_0^2}{[\text{знам. } 6]^2 \text{ch}^2 i\gamma_1 l \text{ch}^2 i\gamma_2 (u-l)} [\Delta u \cdot Z_1^2 + \Delta l (Z_1^2 - Z_0^2) \text{sh}^2 i\gamma_2 (u-l)]. \quad (6.4)$$

Это имеет место тогда, когда

$$\Delta u \cdot Z_1^2 + (Z_1^2 - Z_0^2) \Delta l \text{sh}^2 i\gamma_2 (u-l) = 0,$$

отсюда:

$$\gamma_1^2 = \gamma_2^2 \left[\frac{\Delta u}{\Delta l \text{sh}^2 i\gamma_2 (u-l)} \right]. \quad (6.5)$$

Известно, что для малопотерных веществ ($\text{tg } \delta \leq 0,1$) можно определить отдельно действительную и мнимую части Д. П. Действительная часть Д. П. определяет α из фазовых соотношений, а угол потерь $\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ по амплитудным измерениям к. с. в.

При исследовании веществ такого рода вполне допустимо и естественно в качестве эталонного диэлектрика употреблять воздух.

В этом случае:

$$\gamma_2 = \gamma_0 = \beta_0 \quad \gamma_1 = i\alpha_1 + \beta_1$$

и уравнение (6.5) дает:

$$\beta_1^2 - \alpha_1^2 + 2i\alpha_1\beta_1 = \beta_0^2 \left[1 - \frac{\Delta u}{\Delta l \sin^2 \beta_0 (u-l)} \right]. \quad (6.6)$$

Отсюда, пренебрегая α_1^2 , получим:

$$2\alpha_1\beta_1 = 0$$

$$\beta_1^2 = \beta_0^2 \left[1 + \frac{\Delta u}{\Delta l \sin \beta_0 (u-l)} \right], \quad (6.7)$$

что дает возможность определить действительную часть Д. П. Угол потерь может быть определен из измерений к. с. в. на полуволновом образце, изготовление которого при известной Д. П. не представляет трудностей.

Помимо математических упрощений измерение на образцах, электрическая длина которых равна целому числу полуволен, обладает

тем преимуществом, что измеряемая величина к. с. в. в этом случае максимальна и сравнительно медленно изменяется в окрестности $\frac{\lambda_d}{2}$, что облегчает измерения и повышает их надежность.

Положим: $l = m \cdot \lambda_d$, где $m = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$

Как и в случае (4), уравнение (4.2) обращается в:

$$\frac{\text{cth } i\gamma_1 l}{i\gamma_1 l} = \frac{\lambda_g}{i2\pi l} k, \quad (6.8)$$

а

$$\text{cth } i\gamma_1 l = \text{cth } \alpha_1 l$$

$$i\gamma_1 l \cong i2\pi \cdot m.$$

Из (6.8) получим:

$$k = \left(\frac{\lambda_d}{\lambda_g}\right) \text{cth } m\alpha_1 \lambda_d. \quad (6.9)$$

Из этого выражения может быть найдено диэлектрическое затухание ($\alpha \lambda_d$), а следовательно, и

$$\epsilon'' = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\lambda_{\text{св}}}{\lambda_d}\right)^2 \alpha_1 \lambda_d. \quad (6.10)$$

Из (6.9) и (6.10) легко определить угол потерь $\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$.

Ошибка в измеряемой величине при использовании вариационного метода, как это следует из выражения (6.5), дается соотношением:

$$\delta(\gamma_1^2) = \frac{\gamma_2^2}{\sin^2 \gamma_2 (u-l)} \left[\frac{\delta(\Delta u)}{\Delta l} + \left(\frac{\Delta u}{\Delta l}\right) \frac{\delta(\Delta l)}{\Delta l} \right]. \quad (6.11)$$

Следовательно:

1. Ошибка будет тем меньше, чем меньше коэффициент распространения электромагнитной волны для третьего участка волновода. С этой точки зрения в качестве эталонного следует выбирать диэлектрик с малой Д. П. Для малопотерных веществ, например, целесообразно употреблять воздух.

2. При прочих равных условиях ошибка будет минимальной в том случае, когда

$$\sin \gamma_2 (u-l) = 1.$$

Оптимальным условием измерений соответствует расположение образца на расстоянии $(u-l) = (2n+1) \frac{\lambda_g}{4}$ от закорачивающего плунжера, как это предложено И. А. Эльциным.

3. Ошибка не зависит от толщины образца, поэтому можно применять для измерений Д. П. тонкие пластины.

Аппаратура

Схематический чертеж экспериментальной установки дается на рисунке 2.

Для измерений Д. П. ряда твердых диэлектриков была использована стандартная измерительная волноводная линия с некоторыми дополнениями и изменениями, повышающими точность отсчета. Волновод стандартной линии имел прямоугольное сечение с размерами $28,5 \times 12,6 \times 320$ мм.

Посредине широкой стороны волновода находилась щель $2,5 \times 80$ мм для индикаторного зонда. Зонд в виде серебряной проволоки диаметром 0,3 мм являлся продолжением центрального проводника настраиваемой коаксиальной линии. По направляющему пазу в виде ласточкина хвоста перемещался строго параллельно стенкам волновода ползун, несущий эндовибратор и коаксиальную линию.

Передвижение ползуна осуществлялось микрометрическим винтом. Положение зонда определялось по миллиметровой шкале и по лимбу с точностью до 0,01 мм. Глубина погружения зонда регулируется

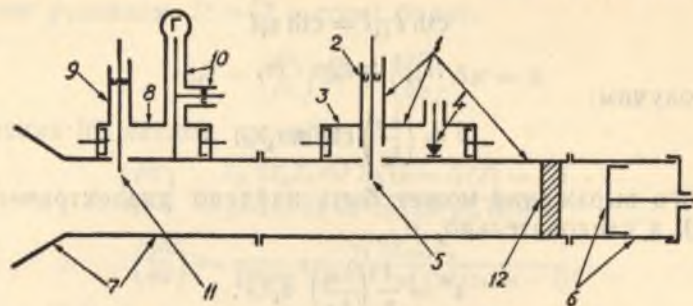


Рис. 2

- | | |
|---|--|
| 1. Измерительная волноводная линия с эндовибратором и коаксиальным резонатором. | 8. Промежуточный эндовибратор. |
| 2. Коаксиальная линия зонда. | 9. Коаксиальный шлейф штыва возбуждения. |
| 3. Эндовибратор. | 10. Коаксиальный фидер и шлейф генератора. |
| 4. Кристаллический детектор. | 11. Штыв возбуждения. |
| 5. Зонд. | 12. Образец. |
| 6. Приставка с поршнем. | |
| 7. Приставка с рупором. | |

вращением верхней винтовой головки, жестко связанной с центральным проводником коаксиальной линии.

С одного конца линии к волноводу крепился отрезок волновода с излучающим рупором, а с другого — отрезок волновода с бесконтактным поршнем. Поршень перемещался микрометрическим винтом и положение его можно было отсчитывать по миллиметровой шкале и специальной головке с точностью до 0,01 мм.

Генератором незатухающих колебаний служил отражательный клистрон. Максимальная мощность генератора — около 7 мвт.

Напряжение на анод подавалось от выпрямителя со стабилизированным напряжением. Области возбуждения клистрона подбирались регулировкой отрицательного потенциала на отражательном электроде, напряжение на который подавалось от сухих батарей БС—70.

В результате предпринятых по стабилизации питания мер длина волны генератора практически оставалась неизменной в течение всего времени измерений.

Вывод энергии из клистрона осуществлялся коаксиальным фидером, центральный проводник которого, пересекая промежуточный эндовибратор, служил вибратором. Коаксиальный фидер оканчивался коаксиальным шлейфом настройки. Высокочастотные колебания в волноводу возбуждались штывом, который являлся продолжением центрального проводника другого коаксиального шлейфа.

Степень связи волновода с промежуточным эндовибратором регулировалась глубиной погружения штыва в волновод.

В качестве индикаторного контура служил кристаллический детектор и гальванометр типа φ чувствительностью $0,1 \times 10^{-6}$ А.

Результаты измерений

Вышеописанная установка была применена для измерения вариационным методом Д. П. ряда твердых диэлектриков. Перед измерениями производилась настройка установки. Для повышения точности отсчета положения минимума необходимо добиться максимальной крутизны кривой напряженности поля в области минимума. Это достигается подводом максимальной энергии от клистрона в волновод (увеличением погружения штыва) и максимальным поступлением энергии из волновода в индикатор за счет глубины погружения зонда.

Однако чрезмерно глубокое погружение штыва и зонда может повлечь нарушение стабильности генератора и исказить характер распределения электромагнитного поля вдоль волновода. Искажение формы стоячей волны, проявляющееся, например, в асимметрии кривой распределения, приводит к значительным ошибкам в измерениях.

Оптимальным условиям измерений соответствует строго симметричная кривая с максимальной крутизной в области минимума, которая достигается экспериментальным подбором глубины погружения штыва и зонда.

Наличие с одного конца измерительной линии излучающего рупора позволяло избегать тех трудностей настройки и измерений, которые свойственны закрытым с обеих сторон волноводам.

Легко снимаемая приставка с другого конца линии позволяла производить быструю замену одного образца другим, не выключая установки.

Процесс измерения Д. П. вариационным методом заключался в следующем. Первоначально в возбужденный на волну H_{01} волновод помещался образец толщины l_1 . Поршень передвигался в положение u_1 , отсчитываемое по микрометрическому винту так, чтобы расстояние его до образца составляло около четверти волны в волновод.

При данной толщине образца и положении поршня зондом определялось положение минимума x_0 .

Оставляя зонд в одной из произвольно выбранных точек, заменяют образец толщины l_1 образцом толщины l_2 .

В результате изменения толщины происходит смещение минимума поля, а, следовательно, и изменение показаний индикатора. Перемещая затем поршень в новое положение, добиваются первоначальных показаний индикатора. Если новому положению поршня и толщине l_2 соответствует первоначальное положение минимума x_0 , то производят отсчет u_2 по микровинту.

В целях повышения точности измерений положение поршня выбирается так, чтобы $\sin 2\pi \frac{(u-l)}{\lambda_g} = 1$, в этом случае расчетная формула принимает вид:

$$\varepsilon_2 = 1 + \left(\frac{\lambda_{св}}{\lambda_g}\right)^2 \frac{\Delta u}{\Delta l}.$$

Вычисления величин Д. П. при этом становятся весьма простыми и сводятся к нахождению величин:

$$\Delta l = l_2 - l_1$$

$$\Delta u = u_2 - u_1$$

и подстановке их в расчетную формулу.

Определение $\lambda_{св}$ и λ_g не представляет принципиальных или экспериментальных трудностей.

Образцы диэлектриков изготовлялись в виде плоскопараллельных пластин различной толщины. Допуск на толщину образцов составлял 0,01 мм.

Пластины диэлектриков имели несколько меньшее сечение, чем волновод (12 × 28 мм вместо 12,6 × 28,5 мм). Наличие зазоров между образцом и стенками волновода, как это показали специальные исследования, не оказывает существенного влияния на точность измерений. Это свидетельствует, повидимому, о нечувствительности вариационного метода к наличию зазоров и является преимуществом данного метода перед другими волноводными методами.

Для иллюстрации в таблице 1 приведены данные и результаты измерений вариационным методом одного из исследованных диэлектриков — эбонита.

Таблица 1

Толщина образца	Положение поршня	Δl	Δu	Д. П. $\epsilon_2 = 1 + 0,68 \frac{\Delta u}{\Delta l}$
$l_1 = 1,65$	$u_1 = 61,00$	0,50	1,23	$\epsilon_2 = 2,66$
$l_2 = 2,15$	$u_2 = 62,23$			
$l_1 = 2,70$	$u_1 = 61,97$	0,55	1,37	$\epsilon_2 = 2,68$
$l_2 = 2,15$	$u_2 = 60,60$			

Результаты измерений эбонита, полистирола, плексигласа и парафина приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование диэлектрика	Д. П. измерения $\lambda = 3,2$ см	Г. Д. Бурдун $\lambda = 3,2$ см	А. И. Старобинский $\lambda = 10$ см
Эбонит	2,67	2,67	2,70
Полистирол	2,50	2,50	2,50
Парафин	2,30	2,24	2,28
Плексиглас	2,62	2,61	—

В 3-й и 4-й графах таблицы 2 приведены для сравнения данные других авторов.

Сопоставление полученных значений Д. П. с экспериментальными данными других авторов указывает на возможность применения для измерений вариационного метода.

Выводы

1. Предложено общее выражение для коэффициента отражения от двухслойного диэлектрика, заполняющего волновод.
2. Считая второй слой воздухом, получено выражение для коэффициента отражения при произвольном расположении образца в волноводе.
3. Показано, что ранее известные и применявшиеся для измерений условия расположения образца в волноводе являются частными случаями, вытекающими из предложенных формул.

4. Предложено два метода измерений Д. П. тонких слоев жидких и твердых диэлектриков.

5. Установлены оптимальные условия измерений вариационным методом.

6. Вариационный метод проверен экспериментально на эбоните, полистироле, плексигласе, парафине.

7. Показано, что данный метод выгодно отличается сравнительной простотой как самих измерений, так и вычисления Д. П.

8. Показано, что вариационный метод позволяет производить измерения на сравнительно тонких слоях диэлектриков ($l < \frac{\lambda_d}{4}$).

В заключение автор выражает глубокую благодарность профессору П. В. Голубкову за предложенную тему и исключительное внимание к работе и доценту Б. М. Заморозкову за ценные критические замечания и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Старобинский ЖТФ. 17, 1209, 1947.
2. S. Roberts and A. Hippel, *J. Appl. Phys.* 17, 610, 1946.
3. Г. Д. Бурдун. ЖТФ 20, 813, 1950.
4. И. А. Эльцин. ЖТФ 20, вып. 6, 1950.
5. Д. Маш, Л. Маянц, И. Фабелинский. ЖТФ 19, 1192, 1949.

З. И. ОРНАТСКАЯ, О. КОЗИНА

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ

Исследования последних лет значительно расширили круг веществ, относящихся по своим электрическим свойствам к классу полупроводников. В литературе имеются данные относительно полупроводникового характера электропроводности обширной группы соединений с общей формулой XU_2O_4 , где X и Y атомы различных металлов [1]. Все известные нам результаты получены, однако, для соединений, в которых металлы X и Y являются дву- и трехвалентными, поэтому нам представлялось интересным исследование поведения электропроводности соединения типа XU_2O_4 , в котором X — шестивалентный, а Y — одновалентный металлы.

В качестве такого соединения нами был взят вольфрамат натрия, для которого и приводятся в настоящей статье результаты по измерению температурной зависимости электропроводности.

Методика измерений и изготовление образцов

Для исследований нами использовался мелкокристаллический вольфрамат натрия (при комнатной температуре устойчивой является форма δ -кристаллов) [2], из которого спрессовывались в специальной пресс-форме образцы в виде пластинок $0,1 \times 1,2 \text{ см}^3$. Приготавливался вольфрамат натрия химиком нашей лаборатории В. М. Пяртли (за что приносим ей благодарность). Спрессовались образцы при двух различных давлениях; в одном случае оно составляло 1700 кг/см^2 (эти образцы были любезно предоставлены в наше распоряжение В. И. Кирьяшкиным, за что мы выражаем ему признательность), в другом случае давление было меньше, но не измерялось, так как прессование производилось при помощи ручного пресса.

В дальнейшем для краткости первое давление именуется „большое давление“, второе — „малое давление“. Спрессованные образцы просушивались в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 4–6 часов, после чего подвергались термической обработке — прокаливанию в обычной атмосфере или в вакууме при температуре $550 \pm 5^\circ$. Electroдами служили впрессованные в образец при его изготовлении платиновые проволочки или узкая полоска графита, нанесенная на образец, к которой поджималась платиновая фольга. Опытная проверка показала, что такая замена электродов не отражается на результатах измерений.

Во время измерений образец вместе с прижатой к середине его термопарой находился в стеклянной трубке, помещенной в электрическую печь. Измерения проводились частично обычным компенси-

онным методом, частично методом непосредственного измерения тока через образец при заданном падении потенциала на образце. Предварительными измерениями проверялась выполнимость закона Ома в интервале напряжений от 0,5 до 6 вольт.

Результаты измерений

Измерения с образцами, прокаленными в обычной атмосфере

Прокаливанию в обычной атмосфере подвергались образцы, спрессованные как под малым, так и под большим давлением. Первая группа образцов давала кривые температурной зависимости электропроводности, вычерченные общепринятым способом как $\ln \sigma \left(\frac{1}{T} \right)$, хорошо удовлетворяющие формуле

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{u}{kT}} \quad (1)$$

где $u = \frac{\Delta E}{2}$ — определяет работу диссоциации,

k — константа Больцмана,

T — абсолютная температура на отдельных температурных интервалах при различных u .

Как видно из графика (рис. 1), первый излом прямой происходит при температуре 315—330° С, второй — в интервале 420—440°. При повторных измерениях на одном и том же образце участки кривых электропроводности, соответствующие низким температурам — до 315—330° С, незначительно смещаются относительно друг друга и немного отличаются по наклону; выше этих температур экспериментальные точки ложатся на одну прямую.

Подсчет величины ΔE и энергии диссоциации u из tg угла наклона различных участков кривой, исходя из предположения о применимости формулы (1) к отдельным участкам кривой, дал следующие значения:

до первого излома $u = 0,65 - 0,77 \text{ ev}$, $\Delta E = 1,3 - 1,54 \text{ ev}$.

Для участка между первым и вторым изломом $u_2 = 0,94 \text{ ev}$, $\Delta E_2 = 1,88 \text{ ev}$ и для участка температур выше $T = 440^\circ \text{ C}$, $u_3 = 1,28 \text{ ev}$, $\Delta E_3 = 2,56 \text{ ev}$.

Температурный интервал измерений был от 220 до 550° С, значения σ в этом интервале менялись от 10^{-9} до $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Вторая группа образцов, прокаленных в обычной атмосфере, но спрессованных под большим давлением, при измерениях обнаружила отсутствие второго излома кривой электропроводности (при температуре $\approx 440^\circ \text{ C}$) у ряда образцов и незначительный излом у некоторых образцов. Кроме того, первый излом сместился из области температур 315—330° в область 340—360° С. Повторные измерения на одних и тех же образцах опять-таки дали некоторый разброс наклона кривых при низких температурах и полное совпадение на участке после первого излома (рис. 2).

Расчет энергии диссоциации из приведенных кривых дал следующие значения u и ΔE :

до излома $u_1 = 0,69 - 0,78 \text{ ev}$ $\Delta E_1 = 1,38 \text{ ev} - 1,56 \text{ ev}$

после излома $u_2 = 1,1 \text{ ev}$ $\Delta E_2 = 2,2 \text{ ev}$.

Область температур, в которых производились измерения —

от 180 до 550° С, — в этом интервале σ менялась от 10^{-8} до $10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

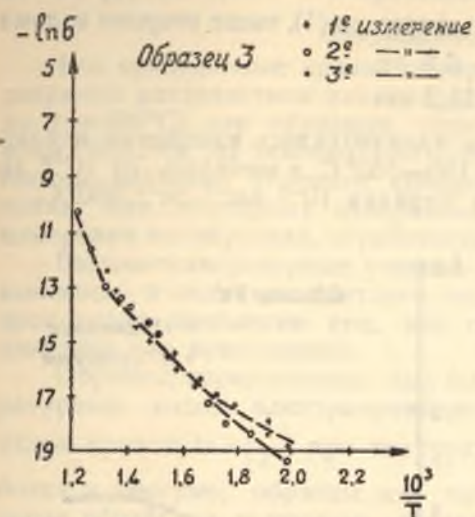


Рис. 1. Кривая температурной зависимости $\ln \sigma$ электропроводности для образцов, спрессованных под малым давлением и прокаленных в обычной атмосфере

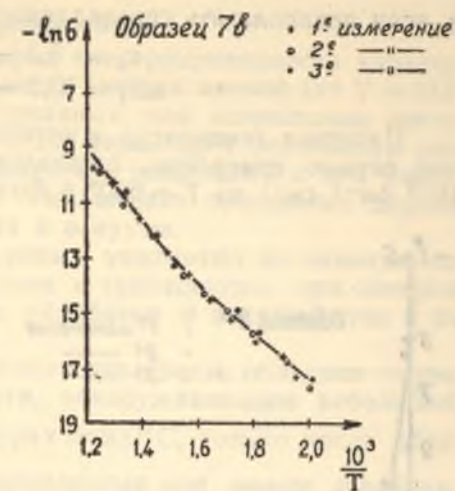


Рис. 2. Кривая температурной зависимости $\ln \sigma$ электропроводности для образцов, спрессованных под большим давлением и прокаленных в обычной атмосфере

Измерения с образцами, прокаленными в вакууме

В целях повышения механической прочности прокаливанию в вакууме при температуре 540—550° С предшествовало прокалывание в обычной атмосфере при этой же температуре. Прокаливанию в вакууме подвергались образцы, спрессованные как при малом, так и при большом давлении.

Для группы образцов, спрессованных под малым давлением, получены результаты, показанные на рис. 3.

Как видно из рисунка 3, кривые $\ln \sigma \left(\frac{1}{T} \right)$ имеют два излома: первый в области температур 320—340°, второй — при температуре 495—505° С. Все результаты повторных измерений выше температур 320—340° хорошо укладываются на одну прямую, ниже этих температур при повторных измерениях значения электропроводности меняются в сторону уменьшения. В тех случаях, когда образец исследовался непосредственно после обработки в вакууме, при первых измерениях наблюдалась проводимость при комнатной температуре, при всех последующих измерениях проводимость, которую позволяли измерить наши приборы (т. е. σ порядка $10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), обнаруживалась лишь при температуре 180—190°.

При температуре выше 495—505° образцы, обработанные в вакууме, обнаруживают более резкое увеличение электропроводности с температурой, чем образцы, прокаленные в обычной атмосфере.

Энергия диссоциации и величина ΔE соответственно имели значения:

до первого излома $u_1 = 0,6 - 0,8 \text{ ev}$

$\Delta E_2 = 1,2 - 1,6 \text{ ev}$

от первого до второго излома

$$u_2 = 0,94 \text{ эВ}$$

$$\Delta E_2 = 1,88 \text{ эВ}$$

и, если предполагать справедливость формулы (1), выше второго излома

$$u_3 = 5,1 - 5,6 \text{ эВ}$$

$$\Delta E_3 = 10,2 - 11,2 \text{ эВ}$$

Интервал температур, в котором производились измерения, исключая первое измерение, оставался $180-550^\circ\text{C}$, σ менялась от 10^{-9} до $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ до $T = 500^\circ$ и была порядка $10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ 550°C .

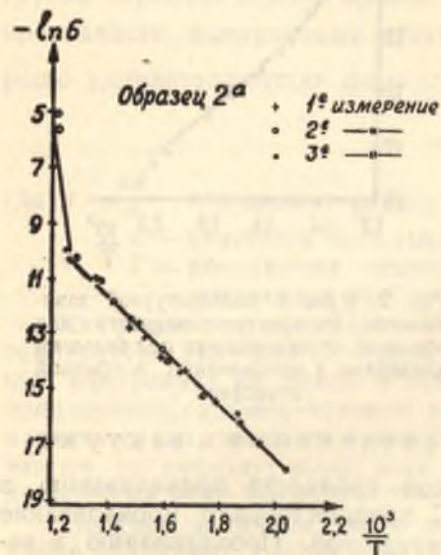


Рис. 3. Кривая температурной зависимости $\lg \sigma$ электропроводности для образцов, спрессованных под малым давлением и прокаленных в вакууме

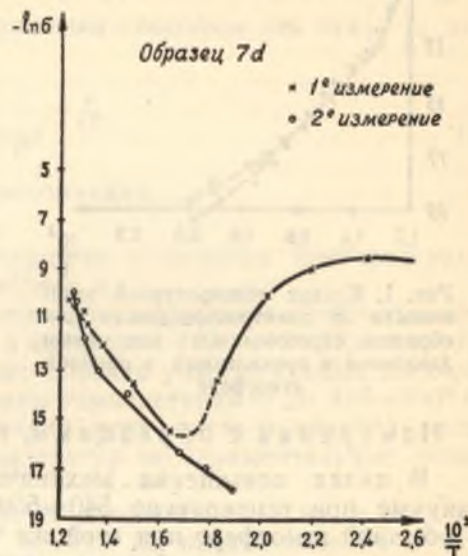


Рис. 4. Кривая температурной зависимости $\lg \sigma$ электропроводности для образцов, спрессованных под большим давлением и прокаленных в вакууме

Группа образцов, спрессованных под большим давлением и также прокаленных в обычной атмосфере и в вакууме, обнаружила, как это видно из рис. 4, несколько отличное поведение температурной зависимости электропроводности.

При первом измерении образцы обнаруживают значительную проводимость — σ при $21^\circ\text{C} \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (при комнатной температуре), которая еще возрастает на полпорядка при повышении температуры до $150-170^\circ$. После этого наблюдается резкое уменьшение проводимости вплоть до температуры $300-315^\circ\text{C}$, затем появляется линейный рост $\lg \sigma$ электропроводности от обратной температуры. Расчет дает для линейного участка $u = 1,1 \text{ эВ}$, $\Delta E = 2,2 \text{ эВ}$. При последующих измерениях на тех же образцах, как это видно из рис. 4, ход кривой $\lg \sigma$ принимает обычный вид прямой с двумя изломами — при температуре $300-315^\circ$ и при температуре $460-480^\circ\text{C}$. Соответствующие значения величины u будут в этом случае: $u_1 = 0,64 \text{ эВ}$ — $0,78 \text{ эВ}$, $\Delta E_1 = 1,28 - 1,56 \text{ эВ}$, $u_2 = 1,1 \text{ эВ}$, $\Delta E_2 = 2,2 \text{ эВ}$ и на последнем участке $u_3 = 2,1$, $\Delta E_3 = 4,2 \text{ эВ}$. Порядок величины σ на линейных участках менялся от 10^{-9} до $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Из сравнения графиков 3 и 4, полученных для двух последних групп образцов, можно заключить, что угол наклона участка кривых при температуре выше $480-490^\circ\text{C}$ в значительной степени зависит от давления, при котором был спрессован образец.

Обсуждение результатов

Все приведенные кривые логарифма электропроводности характеризуются постоянством наклона среднего участка кривой (от $T = 315^\circ$ до $T = 480^\circ\text{C}$) для образцов, спрессованных под одинаковым давлением. Участок до температуры $315-320^\circ$ характерен небольшим разбросом значений углового коэффициента с тенденцией к его увеличению при повторных измерениях. Исключение составляют первые измерения на образцах, обработанных в вакууме.

Высокотемпературные участки кривых указывают на сильную зависимость и величины третьего наклона и температуры, при которой происходит появление его, как от обработки в вакууме, так и от давления при спрессовании.

Образцы, спрессованные под большим давлением, обладают температурным ходом электропроводности, обнаруживающим небольшой излом кривой $\lg \left(\frac{\sigma}{T}\right)$ при температурах $\approx 500^\circ\text{C}$, только после обработки в вакууме; образцы же, изготовленные при малом давлении, после обработки в вакууме характеризуются резким ростом проводимости выше температуры 500°C .

Для внесения большей ясности в картину поведения электропроводности нами была проведена проверка знака носителей методом термозонда. Измерения при комнатной температуре усложнились из-за большого сопротивления образцов, однако, как удалось установить по измерениям на некоторых образцах, знак носителей был положительный. При температурах $460-480^\circ$ измерения показали отрицательный знак носителей.

Наличие изломов кривой логарифма электропроводности указывает, очевидно, на существование локальных уровней в энергетической схеме вольфрамата натрия, обусловленных примесями. Весьма вероятной примесью у вольфрамата натрия можно считать некоторое избыточное количество WO_3 т. е. стехиометрическая формула $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$ часто не выдерживается [3]. Повышение величины электропроводности при комнатных температурах после обработки в вакууме говорит о зависимости ее от содержания кислорода.

Участки кривых логарифма электропроводности при низких температурах до первого излома следует считать соответствующими переходам, связанным с локальными примесными уровнями. Величина проводимости несколько меняется при повторных измерениях и наклон кривых колеблется, правда, в небольшом интервале значений (величина u_1 имеет значения от 0,65 до 0,8).

После первого излома кривые отличаются большим постоянством наклона для всех промеренных образцов. Величина наклона не меняется после обработки образцов в вакууме. Величина u_2 , определяемая из этого наклона, имеет значение $0,94 \text{ эВ}$ для образцов, спрессованных под малым давлением, и $1,1 \text{ эВ}$ для образцов, спрессованных под большим давлением. Видимо, эти участки кривых можно рассматривать как соответствующие собственной проводимости вольфрамата натрия. Несколько иначе приходится подходить к объяснению третьего, высокотемпературного участка.

Попытка связать обычным образом величину \lg угла наклона

с энергией диссоциации приводит в некоторых случаях к непомерно большим значениям u и ΔE — порядка 5—10 *ев*. Кроме того, на величине наклона и на значениях температуры, при которых он наступает, заметно сказывается характер обработки образца. Все это позволяет высказать предположение о том, что при температурах, близких к температуре превращения δ -кристаллов в γ -кристаллы (564—587°С) [2], начинает происходить перераспределение ионов металла, в результате которого облегчается обмен электронами между металлическими ионами различной валентности, в проводимости начинают принимать участие некоторые добавочные количества электронов.

При обработке в вакууме из образца удаляется некоторое количество кислорода, которое, видимо, не целиком восполняется последующим поглощением его из атмосферы. В связи с этим увеличивается количество металлических ионов промежуточной и дробной валентности, поэтому эффект, вызываемый перераспределением металлических ионов, выступает в этом случае значительно резче. Наиболее вероятно, что ионами с промежуточной валентностью будут ионы вольфрама, так как вольфрам относится к группе переходных металлов. Кроме того, как указывалось ранее, возможно, примесь в вольфраме натрия является WO_3 , при обработке в вакууме легко переходящий в WO_2 или WO_3 с избытком кислорода. Из сопоставления приведенных выше кривых следует, что увеличение давления при прессовании затрудняет появление перераспределения ионов вблизи 550°С.

Возможность изменения в расположении металлических ионов, занимающих междуузлия, соответствующие тетраэдрическому и октаэдрическому положениям, в кубической кислородной решетке плотной упаковки отмечается для соединений типа XU_2O_4 [4].

Интересно отметить, что участки кривых, соответствующие собственной проводимости, отличаются небольшим увеличением наклона в случае измерений на образцах, спрессованных под большим давлением ($u_2 = 0,94$ *ев* — $u_2 = 1,1$ *ев*).

Влияние давления при прессовании образца на наклон кривой электропроводности отмечали в своей работе В. П. Жузе и И. Н. Старченко [5] для образцов Cu_2O_3 , однако, в случае Cu_2O_3 характерным являлось уменьшение наклона.

Образец 3 Таблица 1

T°	$\frac{10^3}{T}$	σ Ом ⁻¹ .см ⁻¹	ln σ	ρ Ом.см
504	1,98	$4 \cdot 10^{-9}$	-19,3	$2,5 \cdot 10^8$
539	1,86	$1,1 \cdot 10^{-8}$	-18,3	$9,1 \cdot 10^7$
563	1,78	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-18,0	$6,25 \cdot 10^7$
588	1,7	$3,55 \cdot 10^{-8}$	-17,2	$2,8 \cdot 10^7$
606	1,65	$6,1 \cdot 10^{-8}$	-16,6	$1,6 \cdot 10^7$
629	1,59	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-15,9	$7,7 \cdot 10^6$
644	1,55	$1,8 \cdot 10^{-7}$	-15,5	$5,5 \cdot 10^6$
662	1,51	$3,4 \cdot 10^{-7}$	-14,9	$2,9 \cdot 10^6$
691	1,45	$6,1 \cdot 10^{-7}$	-14,3	$1,6 \cdot 10^6$
708	1,41	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-13,6	$8,3 \cdot 10^5$
726	1,38	$1,5 \cdot 10^{-6}$	-13,4	$6,6 \cdot 10^5$
753	1,33	$3,1 \cdot 10^{-6}$	-12,7	$3,2 \cdot 10^5$
776	1,29	$5,4 \cdot 10^{-6}$	-12,1	$1,8 \cdot 10^5$
792	1,26	$9,7 \cdot 10^{-6}$	-11,5	$1,03 \cdot 10^5$
814	1,23	$2,8 \cdot 10^{-5}$	-10,5	$3,6 \cdot 10^4$

Образец 7b Таблица 2

T°	$\frac{10^3}{T}$	σ Ом ⁻¹ .см ⁻¹	ln σ	ρ Ом.см
498	2,01	$1,83 \cdot 10^{-8}$	-17,8	$5,47 \cdot 10^7$
521	1,92	$5,1 \cdot 10^{-8}$	-16,8	$1,95 \cdot 10^7$
558	1,79	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-15,9	$7,7 \cdot 10^6$
589	1,7	$2,95 \cdot 10^{-7}$	-14,95	$3,4 \cdot 10^6$
618	1,62	$6,25 \cdot 10^{-7}$	-14,3	$1,6 \cdot 10^6$
646	1,55	$1,35 \cdot 10^{-6}$	-13,6	$7,45 \cdot 10^5$
674	1,48	$2,9 \cdot 10^{-6}$	-12,75	$3,45 \cdot 10^5$
697	1,43	$5,15 \cdot 10^{-6}$	-12,2	$1,94 \cdot 10^5$
722	1,39	$8,6 \cdot 10^{-6}$	-11,7	$1,16 \cdot 10^5$
745	1,34	$1,55 \cdot 10^{-5}$	-11,05	$6,45 \cdot 10^4$
773	1,29	$3,35 \cdot 10^{-5}$	-10,35	$3,1 \cdot 10^4$
798	1,25	$7,0 \cdot 10^{-5}$	-9,55	$1,44 \cdot 10^4$
823	1,22	$1,05 \cdot 10^{-4}$	-9,1	$9,5 \cdot 10^3$

Образец 2a Таблица 3

T°	$\frac{10^3}{T}$	σ Ом ⁻¹ .см ⁻¹	ln σ	ρ Ом.см
461	2,17	$1,55 \cdot 10^{-9}$	-18,8	$1,5 \cdot 10^8$
491	2,04	$1,5 \cdot 10^{-8}$	-17,9	$6,6 \cdot 10^7$
513	1,95	$4,5 \cdot 10^{-8}$	-16,9	$2,3 \cdot 10^7$
576	1,75	$2,3 \cdot 10^{-7}$	-15,3	$4,3 \cdot 10^6$
596	1,68	$5,1 \cdot 10^{-7}$	-14,5	$2 \cdot 10^6$
626	1,6	$1,1 \cdot 10^{-6}$	-13,7	$9,1 \cdot 10^5$
646	1,55	$1,9 \cdot 10^{-6}$	-13,2	$5,3 \cdot 10^5$
674	1,48	$3,9 \cdot 10^{-6}$	-12,5	$2,6 \cdot 10^5$
704	1,42	$8,4 \cdot 10^{-6}$	-11,7	$1,2 \cdot 10^5$
729	1,37	$1,4 \cdot 10^{-5}$	-11,2	$7,1 \cdot 10^4$
754	1,33	$2,9 \cdot 10^{-5}$	-10,45	$3,4 \cdot 10^4$
779	1,28	$7,4 \cdot 10^{-5}$	-9,5	$1,35 \cdot 10^4$
802	1,25	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-8,7	$5,9 \cdot 10^3$
823	1,22	$8,4 \cdot 10^{-4}$	-4,8	$1,2 \cdot 10^2$

Образец 7d Таблица 4

T°	$\frac{10^3}{T}$	σ Ом ⁻¹ .см ⁻¹	ln σ	ρ Ом.см
294	3,4	$8,0 \cdot 10^{-5}$	-9,45	$1,25 \cdot 10^4$
351	2,85	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-9,0	$7,85 \cdot 10^3$
371	2,7	$1,6 \cdot 10^{-4}$	-8,75	$6,3 \cdot 10^3$
413	2,45	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-8,5	$5,25 \cdot 10^3$
456	2,19	$1,33 \cdot 10^{-4}$	-8,95	$7,55 \cdot 10^3$
496	2,02	$4,55 \cdot 10^{-5}$	-10,0	$2,2 \cdot 10^4$
543	1,84	$1,6 \cdot 10^{-6}$	-13,35	$6,35 \cdot 10^5$
606	1,65	$2,15 \cdot 10^{-7}$	-15,35	$4,65 \cdot 10^6$
667	1,5	$1,45 \cdot 10^{-6}$	-13,5	$6,9 \cdot 10^5$
718	1,39	$6,65 \cdot 10^{-6}$	-11,95	$1,5 \cdot 10^5$
762	1,31	$1,5 \cdot 10^{-5}$	-11,15	$6,7 \cdot 10^4$
779	1,28	$2,6 \cdot 10^{-5}$	-10,6	$3,9 \cdot 10^4$
793	1,26	$3,0 \cdot 10^{-5}$	-10,4	$3,3 \cdot 10^4$
813	1,23	$4,45 \cdot 10^{-5}$	-10,0	$2,25 \cdot 10^4$

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Verwey, E. L. Nemmann. The Journal of chemical Physics, apr, 1947, v. 15, № 4.
2. П. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Термодинамические и физико-химические свойства редких металлов, 1939.
3. Н. Сингаловский. Соли редких и цветных металлов. Госхимтехиздат, 1932.
4. Р. Эванс. Кристаллохимия. ГНТИХЛ, 1948.
5. В. П. Жузе, И. Н. Старченко. ЖЭТФ, 1940, т. X, вып. III.

Поступила в редакцию
в июне 1951 г.

З. И. КИРЬЯШКИНА, О. К. ШАТАЛОВА

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СПЛАВОВ ВИСМУТА

Исследованию свойств висмута посвящено значительное количество работ. Большая часть их выполнена советскими физиками (Шубников [1], Радченко, Данилов [2], Капица [3] и др.).

Большой интерес к этому металлу отчасти объясняется теми свойствами, которые были обнаружены уже при первых исследованиях его. Так, например, висмут имеет аномальный коэффициент Холла [4] ($-86,3$), который в несколько тысяч раз больше, чем для других металлов (золото $+0,0108$).

Исследования показывают также сильную зависимость коэффициента Холла от напряженности магнитного поля и температуры. Висмут диамагнитен и имеет при комнатной температуре чрезвычайно высокую диамагнитную восприимчивость, равную $-293 \cdot 10^{-6}$ [4]. Однако при температуре плавления эта восприимчивость висмута принимает нормальное для диамагнитных металлов значение, равное $-17,1 \cdot 10^{-6}$.

Замечено также сильное изменение сопротивления висмута в магнитном поле. Изменение сопротивления уже в полях порядка 1000 эрстэд составляет несколько процентов от первоначальной величины, и это свойство висмута используется для измерения напряженности магнитного поля. В работах по исследованию свойств висмута отмечается также аномально большое удельное сопротивление его по сравнению с другими металлами и уменьшение сопротивления в 2—3 раза в точке плавления.

Свойства висмута, как показали результаты прежних исследований, сильно зависят от чистоты исходного материала и ориентации главной оси монокристаллов относительно оси образца. На зависимость сопротивления висмута от чистоты указал еще в 1893 году русский физик А. И. Садовский [5], который этим объяснил противоречивость прежних результатов.

Томсон [6] исследовал температурную зависимость сопротивления висмута с небольшими добавками свинца, олова, цинка, германия, селена и теллура. Его исследования показали, что небольшие добавки к висмуту свинца, олова увеличивают сопротивление и приводят в некоторой температурной области к отрицательному температурному коэффициенту сопротивления. Подобный эффект обнаружен также при добавлении к висмуту цинка, германия и кадмия.

Большой отрицательный температурный коэффициент сопротивления имеют очень многие электронные полупроводники, поэтому

исследование подобных явлений представляет значительный теоретический и практический интерес.

Совершенно иное влияние оказывают небольшие добавки к висмуту селена и теллура. Они снижают его сопротивление, но ход кривой температурной зависимости сопротивления остается таким же, как у монокристаллов чистого висмута.

Исследуя температурную зависимость сопротивления образцов висмута как с добавками свинца и олова, так и с добавками селена и теллура, но имеющих различную ориентацию плоскости спайности относительно оси образца, Томсон [6] установил зависимость сопротивления от ориентации. Величина сопротивления при данной температуре значительно больше в направлении главной оси кристалла, чем в направлении перпендикулярном к ней ($\rho_{\perp} = 109 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$, $\rho_{\parallel} = 138 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ при 20°C).

Измерение сопротивления висмута с небольшими добавками вышеуказанных элементов было проведено Томсоном на монокристаллах в температурном интервале от -259 до $+127^{\circ} \text{C}$.

В настоящей работе измерения сопротивления чистого висмута* и висмута с добавками свинца и олова проведены до более высоких температур (269°C).

Экспериментальная часть

Были приготовлены следующие смеси:

Ві + 3,1% (атомных) Рb.

Ві + 0,81% (атомных) Рb.

Ві + 0,55% (атомных) Sn.

Для получения однородного состава смеси предварительно расплавились в откачанных до высокого вакуума (10^{-4} мм Hg) и запаянных стеклянных ампулах. После охлаждения и растирания в ступке до мелкокристаллического порошка смесь была пригодна для получения монокристаллов.

Для приготовления монокристаллов использовались тщательно очищенные стеклянные трубки с внутренним диаметром 4–5 мм, длиной 250 мм, с конически суживающимся концом. Стеклоплавильная трубка наполнялась мелкокристаллическим порошком чистого висмута или однородной смеси висмута с другим элементом, полученной вышеописанным способом, в количестве 2–3 граммов. Заполненная трубка откачивалась до высокого вакуума (10^{-4} мм Hg) и запаивалась, а затем помещалась внутрь цилиндрической, вертикально поставленной электрической печи.

После расплавления мелкокристаллического порошка в трубке трубка медленно, но с постоянной скоростью опускалась вниз через печь. В узкой конической части трубки при выходе ее из области печи с температурой выше точки плавления образовывался центр кристаллизации, который при постепенном опускании трубки развивался в монокристалл. Затем трубка осторожно раскалывалась и из нее вынимался целый монокристалл. Полученным монокристаллам придавалась путем шлифования форма прямоугольных четырехугольников размером $3 \times 0,3 \times 0,15 \text{ см}^3$.

Измерения сопротивления образцов производились в температурном интервале от -21 до $+269^{\circ} \text{C}$. Для измерения сопротивления при низких температурах пробирка с образцом помещалась в дюаров-

ский сосуд, наполненный смесью снега с солью или тающим льдом*, а при высоких температурах — в электрическую печь, позволявшую получать постоянную температуру в области расположения образца. Температура образца измерялась термопарой медь — константан, помещенной в середине образца. Измерение температуры производилось с точностью $0,5^{\circ}$, а измерение сопротивления — $1,5\%$.

Результаты измерений

Измерения температурной зависимости сопротивления в интервале температур от 0° до 269°C были проведены на трех монокристаллах чистого висмута, имеющих различную ориентацию: образец № 1 $\alpha = 65^{\circ}$, образец № 2 $\alpha = 10^{\circ}$, образец № 3 $\alpha = 4^{\circ}$. Результаты измерений удельного сопротивления для образцов 1, 2, 3 приведены на рис. 1. (В данной работе α соответствует углу между направлениями тока и главной оси кристалла).

Измерения удельного сопротивления висмута с небольшими добавками свинца и олова производились в температурном интервале от -21 до $+269^{\circ} \text{C}$. Результаты измерений сопротивления висмута с добавками свинца приведены на рис. 2. Кривая 1 рис. 2 соответствует образцу № 1, содержащему 0,81% свинца, $\alpha = 20^{\circ}$. Кривая 2 рис. 2 построена для образца № 2 с содержанием свинца 0,81%, но другой ориентации ($\alpha = 4^{\circ}$). Кривая 3 рис. 2 относится к образцу № 3, содержащему 3,1% свинца ($\alpha = 28^{\circ}$).

На рис. 3 приведена зависимость удельного сопротивления от температуры для образцов висмута с добавкой 0,55% олова. Образец № 1 имел $\alpha = 21^{\circ}$ (кривая 1). Кривая 2 получена для образца № 1 при повторном нагревании образца. Образец № 2 имел $\alpha = 65^{\circ}$ (кривая 3).

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, удельное сопротивление монокристаллов чистого висмута растет прямо пропорционально температуре, что вполне закономерно для металлов. Но при температуре выше 120°C прямолинейная зависимость сменяется криволинейной. Подобных результатов в литературе нет; насколько нам известно, измерения сопротивления чистого висмута проводились только до 120°C .

Тщательные измерения сопротивления висмута в области $60-80^{\circ} \text{C}$ (примерно через $2-3^{\circ}$) не обнаружили никакого отступления от обычного металлического температурного хода кривой сопротивления, которое наблюдалось Гетцем.

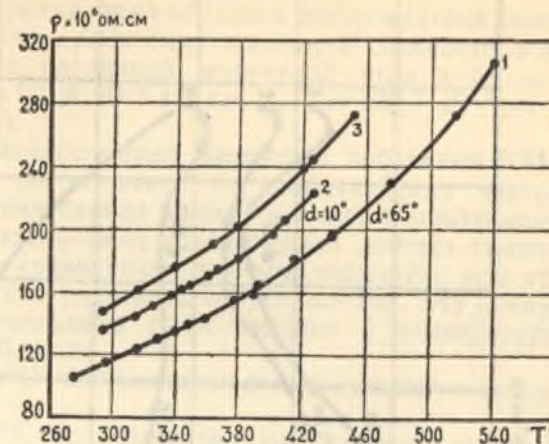


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов чистого висмута:

Кривая 1—образец № 1; кривая 2—образец № 2; кривая 3—образец № 3

* Воздух в пробирке осушался прокаленным хлористым кальцием.

* Использовался висмут с чистотой 99,98%.

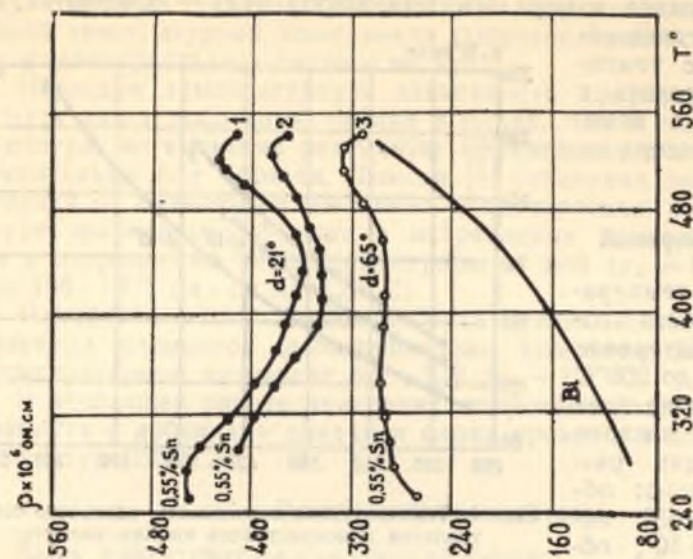


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов висмута с добавкой олова:

Кривые 1, 2—образцы № 1; кривая 3—образец № 2. Нижняя кривая соответствует образцу № 1 чистого висмута. Кривая приведена для сравнения.

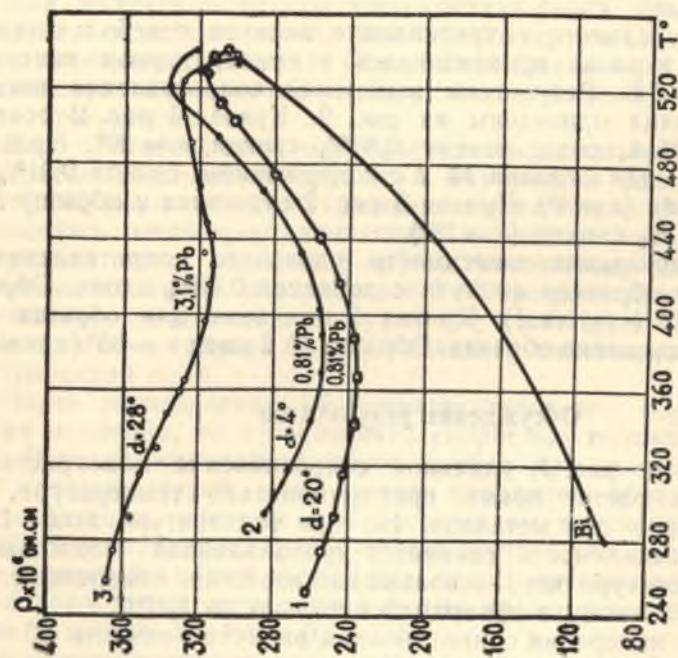


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов висмута с различными добавками свинца:

Кривая 1—образец № 1; кривая 2—образец № 2; кривая 3—образец № 3. Нижняя кривая соответствует образцу № 1 чистого висмута. Кривая приведена для сравнения.

Следует отметить, что прогрев образца на воздухе в пределах двух измерений не изменяет его сопротивления, затем образец, видимо, слегка окисляется, что приводит к параллельному смещению кривых сопротивления друг относительно друга.

Различные значения сопротивлений образцов при комнатной температуре объясняются различием ориентации плоскости спайности относительно оси образца, т. е. различной величиной угла α ($\rho_{\alpha=65^\circ} = 113,5 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$, $\rho_{\alpha=10^\circ} = 132,8 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$, $\rho_{\alpha=4^\circ} = 139,7 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ при комнатной температуре).

Из рис. 2 видно, что сопротивление висмута с добавками 0,81% свинца сильно отличается по величине от сопротивления чистого висмута. Образцы с добавками свинца имеют большее сопротивление (примерно в 2—3 раза, в зависимости от концентрации добавок свинца). Характерен также иной, по сравнению с чистым висмутом, ход кривой температурной зависимости удельного сопротивления. Эту кривую можно разбить на четыре области:

1. От -21° до $+70-90^\circ \text{ C}$ наблюдается отрицательный температурный коэффициент.
2. От $70-90^\circ$ до $+150^\circ \text{ C}$ сопротивление или остается неизменным, или, если изменяется, то весьма мало.
3. От $150-160^\circ$ до $+255^\circ \text{ C}$ наблюдается рост сопротивления.
4. Свыше 250° сопротивление резко снижается.

Различные значения сопротивления у образцов при комнатной температуре, имеющих одинаковые концентрации свинца, объясняются различной ориентацией плоскости спайности относительно оси образца. Из приведенных кривых рисунка 2 видно, что увеличение концентрации добавок свинца ведет к увеличению сопротивления. Кривые рисунка 3 показывают, что добавки олова к висмуту вызывают еще большее увеличение сопротивления, хотя характер зависимости сопротивления от температуры остается примерно таким же, как у висмута с добавками свинца. Для образца № 2 (кривая 3 рисунка 3) получился несколько иной вид кривой. Почти полное отсутствие отрицательного температурного коэффициента и меньшее сопротивление данного образца объясняется другой ориентацией плоскости спайности относительно оси образца ($\alpha = 65^\circ$). Подобные данные получены и Томсоном. Полученные результаты качественно укладываются в рамки теории Джонса-Вильсона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Шубников, Proc. Acad. Sci. Amst. v. 33 № 5, 1930.
2. Данилов и Радченко. ЖЭТФ, т 6, вып. 9—10, 1937.
3. П. Капица. Proc. Roy. Soc. A. v—119, 1928.
4. Я. Г. Дорфман и И. К. Кикоин. Физика металлов, 1934.
5. А. И. Садовский. К вопросу о сопротивлении висмута переменному току, 1894.
6. N. Thompson. The electrical resistance of Bismuth alloys Proc. Roy. Soc. A. 155 (1936) III.

Поступила в редакцию
в июне 1951 г.

З. И. КИРЬЯШКИНА, В. А. НОСОВА, В. В. ОСТРОБОРОДОВА

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРНИСТОГО КАДМИЯ

Фотоэлементы, основанные на внутреннем фотоэффекте, нашли широкое применение в производстве, в научных лабораториях. Техническое использование фотоэлементов связано с тем, что они в достаточной степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым к подобным приборам, таким, как чрезвычайно большая чувствительность к освещению, постоянство всех характеристик во времени.

Кроме селена, для изготовления фотоэлементов с внутренним фотоэффектом используются сернистый таллий и сернистый свинец, обладающие полупроводниковыми свойствами. Ввиду большой чувствительности к видимой и инфракрасной областям спектра, фотоэлементы, приготовленные из сульфидов, используются как детекторы инфракрасного излучения вольфрамовых ламп накаливания, снабженных соответствующим фильтром, для инфракрасной телемеханики, для связи.

Благодаря малой инерционности они заменили термические детекторы. Малая инерционность дает им преимущество также перед термоэлементами и болометрами при использовании радиационной пирометрии для измерения температур поверхности вплоть до 100°C . Чувствительность в далекой инфракрасной области серносвинцовых фотосопротивлений позволяет использовать их при химическом анализе, так как многие органические соединения имеют полосы поглощения в инфракрасной области спектра [1, 2].

Кристаллический сернистый кадмий относится к числу веществ, обладающих внутренним фотоэффектом, т. е. меняющих свое сопротивление при облучении белым светом или монохроматическим светом. Исследованию фотоэлектрических свойств монокристаллов сернистого кадмия посвящено несколько работ [3, 4, 5, 6]. Монокристаллы сернистого кадмия замечательны тем, что обладают чувствительностью в большом интервале частот: от инфракрасного до ультрафиолетового света; чувствительны к облучению рентгеновскими, x , γ -лучами, α , β -частицами.

Однако получение монокристаллов сернистого кадмия даже небольших размеров (порядка нескольких квадратных миллиметров) представляет значительные трудности. Этим обстоятельством объясняется тот факт, что, несмотря на свои чрезвычайно ценные свойства, монокристаллы сернистого кадмия не получили еще широкого применения.

Данных по исследованию фотоэлектрических свойств порошкообразного сернистого кадмия, получение которого значительно проще,

в литературе не имеется*. Более того, в статье Фрерихса [4] указано, что сернистый кадмий, полученный пропусканием сероводорода через чистый раствор сульфата кадмия, вовсе не обладает фотопроводимостью. Представляло несомненный интерес изучение фотоэлектрических свойств порошкообразного сернистого кадмия. В случае положительных результатов появилась бы возможность получения нового, дешевого материала для изготовления фотосопротивлений.

Экспериментальная часть и результаты измерений

Настоящая работа посвящена изучению температурной зависимости темновой проводимости и фотопроводимости порошкообразного сернистого кадмия при освещении белым светом и некоторых других характеристик фотосопротивлений. Образцами, на которых производились измерения, служили спрессованные из порошкообразного сернистого кадмия прямоугольные пластинки.

Вольтамперные характеристики и зависимость фототока от освещенности

Для ряда образцов, чувствительных к белому свету, исследовалась зависимость от приложенного напряжения тока в темноте и при раз-

$U_{\Phi} \cdot 10^5$ $U_T \cdot 10^9$

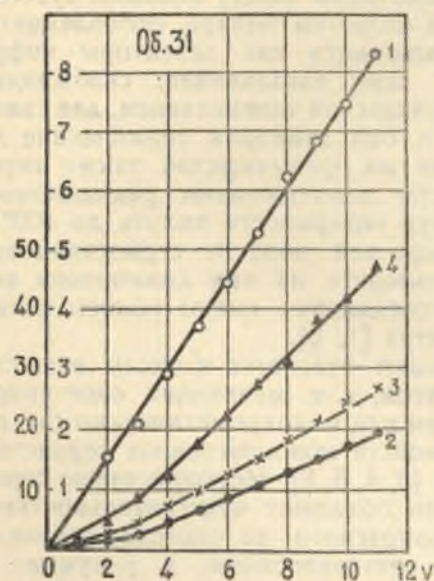


Рис. 1. Кривые зависимости от напряжения тока в темноте и фототока при различных освещенностях для образца № 31:

Кривая 1—для темнового тока; кривые 2, 3, 4—для фототока при освещенностях 600, 1250 и 2500 люкс соответственно

$J_{\Phi} \cdot 10^5$ $J_T \cdot 10^3$

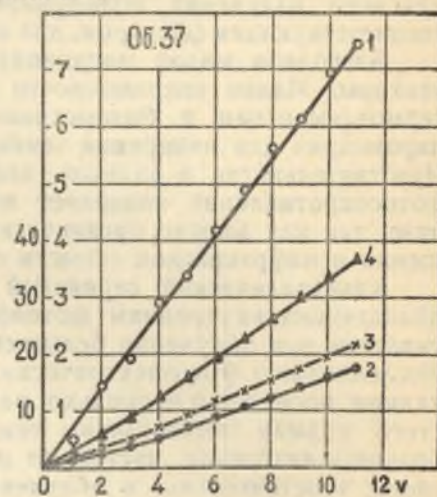


Рис. 2. Кривые зависимости от напряжения тока в темноте и фототока при различных освещенностях для образца № 37:

Кривая 1—для темнового тока; кривые 2, 3, 4—для фототока при освещенностях 600, 1250 и 2500 люкс соответственно

личных освещенностях. Результаты измерений для образцов №№ 31 и 37 приведены в таблицах 1 и 2 и на рисунках 1 и 2.

Таблица 1

Приложенное напряжение в вольтах	Темнота	600 люкс	1250 люкс	2500 люкс
	Сила тока в амперах			
1		$6,95 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
2	$1,56 \cdot 10^{-9}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
3	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$3,09 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,03 \cdot 10^{-5}$
4	$2,94 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,56 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$
5	$3,72 \cdot 10^{-9}$	$6,58 \cdot 10^{-5}$	$9,88 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$
6	$4,44 \cdot 10^{-9}$	$8,78 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$
7	$5,28 \cdot 10^{-9}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$2,73 \cdot 10^{-4}$
8	$6,24 \cdot 10^{-9}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$
9	$6,84 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$3,79 \cdot 10^{-4}$
10	$7,44 \cdot 10^{-9}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$
11	$8,28 \cdot 10^{-9}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$

Как видно из рисунков, для темнового тока и тока при освещении наблюдается линейная зависимость от напряжения во всем интервале напряжений (до 11 вольт) для темнового тока; для тока при освещении начиная с 3—4 вольт наблюдается увеличение наклона прямой.

Таблица 2

Приложенное напряжение в вольтах	Темнота	600 люкс	1250 люкс	2500 люкс
	Сила тока в амперах			
1	$0,48 \cdot 10^{-9}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$
2	$1,44 \cdot 10^{-9}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$	$3,25 \cdot 10^{-5}$	$5,68 \cdot 10^{-5}$
3	$1,92 \cdot 10^{-9}$	$3,79 \cdot 10^{-5}$	$4,91 \cdot 10^{-5}$	$8,65 \cdot 10^{-5}$
4	$2,88 \cdot 10^{-9}$	$5,24 \cdot 10^{-5}$	$7,32 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$
5	$3,36 \cdot 10^{-9}$	$7,44 \cdot 10^{-5}$	$9,52 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$
6	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$8,91 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$
7	$4,92 \cdot 10^{-9}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$
8	$5,64 \cdot 10^{-9}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
9	$6,12 \cdot 10^{-9}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$2,99 \cdot 10^{-4}$
10	$6,95 \cdot 10^{-9}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$
11	$7,44 \cdot 10^{-9}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-4}$

* После того как настоящее сообщение было сдано в редакцию, появилась статья Б. Т. Коломойца [8], в которой излагаются результаты исследований внутреннего фотоэффекта поликристаллического сернистого кадмия.

В таблицах 3 и 4 и на рис. 3 и 4 приведены результаты измерений зависимости фототока от освещенности при различных напряжениях для образцов №№ 37 и 43.

Таблица 3

Освещенность	Сила фототока в амперах		
	Приложенное напряжение 1 вольт	Приложенное напряжение 5 вольт	Приложенное напряжение 10 вольт
Темнов.	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$1,92 \cdot 10^{-9}$	$9,36 \cdot 10^{-9}$
40 люкс	$1,57 \cdot 10^{-6}$	$8,76 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$
200 "	$5,12 \cdot 10^{-6}$	$2,87 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
600 "	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$6,84 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$
1250 "	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$9,76 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$
1850 "	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$
2500 "	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$3,45 \cdot 10^{-4}$

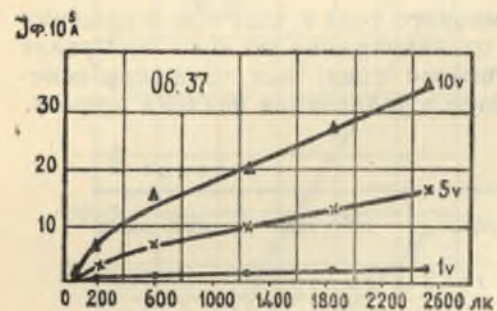


Рис. 3. Кривые зависимости фототока от освещенности при различных напряжениях для образца № 37

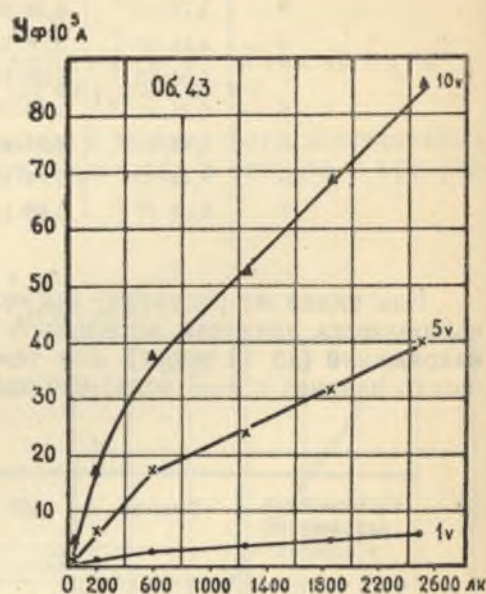


Рис. 4. Кривые зависимости фототока от освещенности при различных напряжениях для образца № 43

Таблица 4

Освещенность	Сила фототока в амперах		
	Приложенное напряжение 1 вольт	Приложенное напряжение 5 вольт	Приложенное напряжение 10 вольт
Темнов.	$1,08 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$3,48 \cdot 10^{-9}$
40-люкс	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$4,57 \cdot 10^{-5}$
200 "	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$6,49 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$
500 "	$2,46 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$3,72 \cdot 10^{-4}$
1250 "	$3,45 \cdot 10^{-5}$	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$5,18 \cdot 10^{-4}$
1850 "	$4,68 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-4}$	$6,83 \cdot 10^{-4}$
2500 "	$5,95 \cdot 10^{-5}$	$3,99 \cdot 10^{-4}$	$8,54 \cdot 10^{-4}$

Из таблиц 3, 4 и рисунков 3 и 4 следует, что фототок линейно зависит от освещенности при освещенности более 200 люкс.

Температурная зависимость

Кроме указанных характеристик, исследовалась также температурная зависимость темновой проводимости и проводимости при разных освещенностях в интервале температур от комнатной до 200° С.

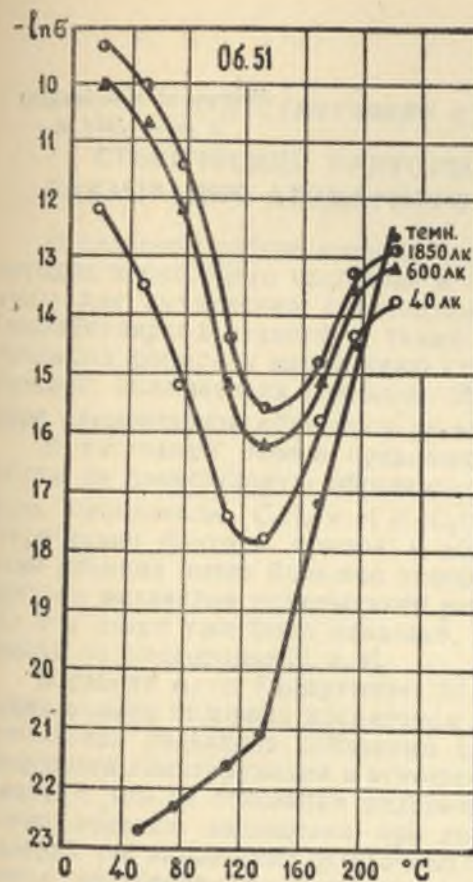


Рис. 5. Кривые температурной зависимости темновой проводимости и фотопроводимости при разных освещенностях для образца № 51

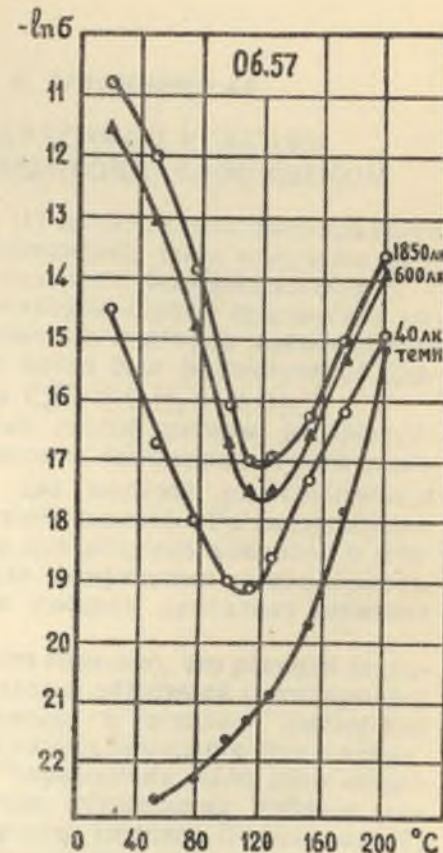


Рис. 6. Кривые температурной зависимости темновой проводимости и фотопроводимости при разных освещенностях для образца № 57

Результаты измерений температурной зависимости темновой проводимости и фотопроводимости для некоторых образцов приведены на рис. 5 и 6. Темновая проводимость растет с повышением температуры. Фотопроводимость при нагревании до температур 100—120° С уменьшается, в интервале температур 110—120° С проходит через минимум и дальнейшее повышение температуры вызывает увеличение фотопроводимости. Освещение образца светом различной интенсивности ведет к смещению кривых друг относительно друга.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Курчатов. ЖТФ, т. 1, вып. 7, 1931.
2. П. Герлих. Фотоэлементы, 1948.
3. Б. Т. Коломиец. ЖТФ, т. XVIII, вып. 11, 1948.
4. Фрерихс. Phys. Rev. т. 72, 1947.
5. Фассбендер. Ann. der. Phys. F-6, B-5; 1949.
6. Кальман и Варминский. Ann. der. Phys. F-6, B-4, 1948.
7. Б. Т. Коломиец. ЖТФ, т. XXI, вып. 1, 1951.
8. Б. Т. Коломиец. ДАН СССР, т. LXXXIII, № 4, 1952.

Поступила в редакцию
в июне 1951 г.

А. Д. СТЕПУХОВИЧ и Ю. С. БРУСИЛОВСКАЯ

СТЕРИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ СВЯЗЫВАНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА ПРОПИЛЕНОМ

В недавней работе одного из нас [1] на основании сопоставления методов переходного состояния и столкновений были получены формулы для вычисления стерических факторов мономолекулярных и бимолекулярных реакций, а также предложен способ применения полученных формул к вычислению стерических факторов элементарных реакций, включающих радикалы. Этот метод был рассмотрен на примере элементарной обратимой реакции $C_3H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$ [1].

В настоящей работе предложенный способ расчета распространяется на элементарную обратимую реакцию связывания атомов водорода пропиленом $C_3H_6 + H \rightleftharpoons iC_3H_7$, для которой рассчитываются стерические факторы прямой и обратной реакций. Рассматриваемая нами реакция имеет большое значение для решения вопросов о конкретном механизме термического распада парафиновых углеводородов, так как давно уже было показано, что добавки пропилена тормозят распад углеводородов [2, 3, 4].

В работе А. Д. Степуховича [5] было показано, что реакция связывания атомов водорода пропиленом является обратимой и что процесс связывания радикалов добавками пропилена в состоянии насыщения становится лимитирующим в отношении скорости весь процесс в целом. Вместе с тем на основании механизма торможения было дано объяснение явлению насыщения при действии тормозящих добавок или явления так называемой остаточной скорости. Недавно Хиншельвуд [6] также подтвердил полученные нами результаты по влиянию пропилена на скорость распада парафиновых углеводородов.

Стерические факторы мономолекулярных (S_1) и бимолекулярных элементарных реакций вычисляются на основании следующих формул [1]:

$$S_1 = \gamma_1 \frac{kT}{h} \frac{1}{f_v} \frac{e^{[1 - \frac{hc\nu}{kT}(\nu_e - 1)]} e^{\frac{n-3}{2} \left(\frac{n}{2} - 1\right)}}{z \left[\frac{E_{on}}{RT} + \frac{n-3}{2} \right]^{\frac{n-1}{2}}}, \quad (1)$$

$$S_2 = \gamma_2 \left[\frac{M_{C_3H_6}}{M_{C_3H_7}} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{f_v^2}{f_R^2} e^{[2 \frac{hc\nu}{kT}(\nu_e - 1) - \frac{1}{2}]} e^{-\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) f_v и f_R — суммы колебательного и вращательного состояний, рассчитываемые на одну степень свободы и еди-

ницу объема; Z — число молекул, сталкивающихся при двойных столкновениях в 1 см^3 ; n — число нормальных колебаний реагирующей частицы; $E_{\text{ол}}$ — опытная энергия активации; ν — частота колебаний; $M_{\text{C}_3\text{H}_8}$ и $M_{\text{C}_3\text{H}_7}$ — соответствующие молекулярные веса; γ_1 и γ_2 — трансмиссионные коэффициенты и h , c , k , R и T имеют общеизвестное значение.

Перейдем к конкретному расчету величин S_1 и S_2 для реакции $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightleftharpoons i \text{C}_3\text{H}_7$.

А. Стерический фактор реакции $i \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}$

Стерический фактор этой односторонней элементарной реакции вычисляется на основании выражения (1). Так как спектр изопропил-радикала еще не изучен, то при вычислении вибрационной суммы состояний будем исходить из двух предположений:

1. $f_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_7}} = f_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_8}}$, т. е. колебательная сумма состояний изопропила равна таковой для пропана,

2. $f_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_7}} = f_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_8}}$, т. е. колебательная сумма состояний изопропила равна таковой для пропилена.

Рассмотрим каждый случай отдельно.

1. Для вычисления $f_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_8}}$ необходимо учесть, что пропан принадлежит к группе C_{2v} [3], т. е. имеет две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии (см. рис. 1 — $\text{H}_1\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_5$ и $\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_6$). Колебания

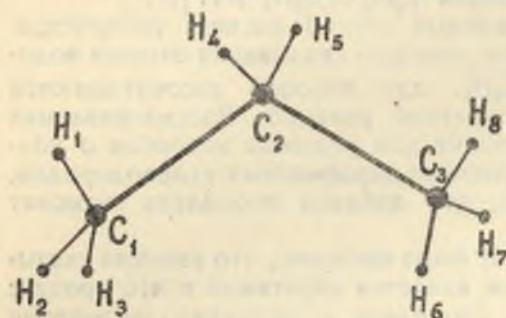


Рис. 1

молекул, относящиеся к группе C_{2v} , не вырождены. Таким образом, молекула пропана всего имеет 27 колебаний ($3N - 6$). Частоты колебаний молекулы пропана приведены в таблице 1. Частоты, отмеченные звездочкой, взяты из данных, приведенных Волькенштейном, Ельяшевичем и Степановым в их монографии „Колебания молекул“ [7]. Они были вычислены авторами, и прекрасное совпадение с наблюдаемыми значениями частот позволило уточнить интерпретацию спектра пропана. Частоты колебаний, не приведенных в монографии [7], взяты у Гердберга [8], таблицы которого в основном отвечают интерпретации Ву и Баркера [9]. Частота крутильного колебания (283) найдена Питцдером [10] на основании термодинамических данных. Питцдером же частота (1278) отнесена к колебаниям CH_2 группы.

На основании приведенных в таблице 1 значений частот вычисляем сумму колебательных состояний (Z_{ν}):

$$Z_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_8}} = \prod_{l=1}^{27} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}}\right)^{-1} = f_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_8}}^{27} \quad (3)$$

и

$$f_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_8}} = \sqrt[27]{\prod_{l=1}^{27} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}}\right)^{-1}} \quad (4)$$

Подставляя в (4) значения частот из табл. 1, получим для f_{ν} : $T = 850^\circ\text{K}$; $f_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 1,198$; $T = 900^\circ\text{K}$, $f_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 1,219$.

Таблица 1

Частоты колебаний молекулы пропана

Род колебаний	Число колебаний и обознач.	Частоты в см^{-1}		
Валентные колебания углеродной цепи	$n-1=2$	894		
		1140		
Валентные колебания C—H в CH_2 и CH_3 группах	6 в CH_3	2960		
		2967		
		2903		
		2988		
		2968		
		2855		
		CH_2 2	2967	
			2980	
		Внутренние деформационные колебания	6 в CH_3	1382
				1390
1470				
1470				
1487				
1490				
CH_2 1	1450			
Внешние деформационные колебания	CH_3 4	954		
		1005		
		1040		
		1063		
		CH_2 3	1179	
		1152		
		1278		
Деформация углеродной цепи	1	373		
Крутильные колебания вокруг C—C	CH_3 2	333		
		283		

2. Для вычисления $f_{\nu_{\text{C}_3\text{H}_6}}$ учтем, что молекула пропилена асимметрична или может иметь одну плоскость симметрии. Молекула пропилена обладает 21 колебанием. Частоты колебаний пропилена по Гердбергу [8] приведены в таблице 2, который использовал работы

Таблица 2

Частоты колебаний молекулы пропилена

Частоты	Интерпретация
177	C—CH ₃ крутильная
417	C=C—C деформационная
578	C=CH ₂ крутильная
919	C—C валентная*
936	C—H внешн. деформационная
996	CH ₃ . . .
1043	CH ₃ . . .
1166	CH ₂ . . .
1224	CH ₂ . . .
1287	CH ₂ внутрен. деформационная
1399	CH ₃ симметр. внутр. деформационная
1416	CH ₂ внутрен. деформационная

Продолжение табл. 2

Частоты	Интерпретация
1448	CH ₃ несимметр. внутр. деформационная
1472	CH ₃ " " " "
1647	C=C валентная
2852	CH ₃ симметр. валентная
2916	CH ₃ несимметр. валентная
2960	CH ₂ " " " "
2979	CH ₃ симметр. валентная
3012	CH валентная
3081	CH ₂ несимметр. валентная

многих авторов. На основании значений частот ν таблицы 2 для $f_{\nu C_3H_7}$ получаем:

$$f_{\nu C_3H_7} = \sqrt[21]{\prod_{i=1}^{21} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}} \quad (5)$$

$$\text{При } T = 850^\circ K: f_{\nu C_3H_7} = 1,227 \nu = 1007 \text{ см}^{-1}$$

$$\text{При } T = 900^\circ K: f_{\nu C_3H_7} = 1,246 \nu = 1020 \text{ см}^{-1}$$

Так как колебательные суммы состояний C₃H₈ и C₃H₆ близки к единице и меняются незначительно при переходе от одного вещества к другому, то можно с равным основанием и вместе с тем с достаточной точностью считать $f_{\nu C_3H_7} = f_{\nu C_3H_8}$ и $f_{\nu C_3H_7} = f_{\nu C_3H_6}$. При дальнейших расчетах используем второе равенство.

Вычислим далее число сталкивающихся при двойных ударах молекул Z.

$$Z = 4 \sqrt{\frac{\pi kT}{M}} \sigma^2 n_0^2 \quad (6)$$

В (6) M — молекулярный вес iC_3H_7 , равный 43,06 и σ — газокинетический поперечник iC_3H_7 . Не имея другой возможности оценить его, полагаем $\sigma_{iC_3H_7}$ равным сумме длин связей — $4,7 \cdot 10^{-8}$ см. При $T = 900^\circ K$ и $R = 8,3914 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{град}}$ после подстановки этих величин в уравнение (6) для Z получаем величину $3,9 \cdot 10^8 \frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{сек}}$.

Для расчета стерического фактора необходимо знать энергию активации. Мы находим ее по аддитивной схеме, используя три группы значений энергии связей, помещенных в таблице 3, которая включает последние оценки для энергии отдельных связей, приведенные в работе Багдасарьяна [11].

Таблица 3

Связь	Энергия связи [12] в ккал	Энергия связи [13] в ккал	Энергия связи [11] в ккал
C—C	71	62,8	84
C—H	93	85,6	97,5
C—C	125	101,2	145,5

Для теплового эффекта обратимой элементарной реакции распада изопропил-радикала получаем соответственно величины: 39,0; 47,2 и

36,0 ккал. Если величина энергии активации реакции присоединения водорода к пропилену мала (порядка 1—2 ккал, что, например, следует из недавней работы [14] Мельвилля), то указанные величины тепловых эффектов практически мало отличаются от энергии активации распада изопропил-радикала на пропилен и водород и мы примем их за величины опытных энергий активации. Число колебательных степеней свободы iC_3H_7 равно 24.

Выражение (1) для S_1 принимает окончательную форму:

$$S_1 = \gamma_1 \frac{kT}{h} \frac{1}{f_0} \frac{11! e^{10,5} \left[1 - \frac{h\nu}{kT} (\nu_0 - 1)\right]}{Z \left[\frac{E_{on}}{RT} + 10,5\right]^{11}} \quad (7)$$

Вычисляя с различными значениями E_{on} на основании (7), получаем

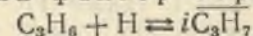
$$\text{Для } E_{on} = 39,0 \text{ ккал, } S_1 = 2,56 \times \gamma_1$$

$$\text{„ } E_{on} = 47,2 \text{ „ } S_1 = 0,59 \times \gamma_1$$

$$\text{„ } E_{on} = 36,0 \text{ „ } S_1 = 4,63 \times \gamma_1$$

Вопрос об абсолютной величине S_1 для мономолекулярной реакции мы отложим до обсуждения величины γ_1 . Укажем только, что по некоторым соображениям величина γ_1 имеет порядок 10^{-6} , что довольно хорошо согласуется с термодинамическими выводами относительно рассматриваемой обратимой реакции*.

В. Стерический фактор обратной реакции



Выражение (2) для S_2 показывает, что для оценки S бимолекулярной реакции необходимо предварительно вычислить вращательную сумму состояний, а для этого в свою очередь потребуется знание моментов инерции пропилена, так как ротационную сумму состояний для iC_3H_7 мы аппроксимируем с помощью ротационной суммы состояний для пропилена. Не обладая спектроскопическими данными, из которых можно было бы оценить моменты инерции, проведем расчет другим путем, — используя определенную геометрическую модель молекулы пропилена, — и найдем, таким образом, приближенные значения моментов инерции. Поскольку ориентация главных осей не ясна, то согласно Вильсону [15] и Гиршфельдеру [15] произведение главных моментов инерции можно вычислить по формуле:

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} +I_{xx} - I_{xy} - I_{xz} \\ -I_{xy} + I_{yy} - I_{yz} \\ -I_{xz} - I_{yz} + I_{zz} \end{vmatrix} \quad (8)$$

Здесь I_{xx} и I_{xy} — моменты инерции в любой системе координат с осями, проходящими через центр тяжести, находимые из выражений:

$$I_{xx} = \sum m_i (y_i^2 + z_i^2), \quad (9)$$

$$I_{xy} = \sum m_i x_i y_i. \quad (10)$$

в которых m_i — масса атома, а x_i , y_i , z_i — его координаты в выбранной системе.

* Возможно и другое предположение относительно величины γ_1 , согласно которому γ_1 близка к 1.

Преобразуем детерминант (8) к виду:

$$\begin{vmatrix} +I_{xx} - I_{xy} - I_{xz} \\ -I_{xy} + I_{yy} - I_{yz} \\ -I_{xz} - I_{yz} + I_{zz} \end{vmatrix} = I_{xx}(I_{yy}I_{zz} - I_{yz}^2) + I_{xy}(-I_{xy}I_{zz} - I_{yz}I_{xz}) - \\ - I_{xz}(I_{xy}I_{yz} + I_{zz}I_{yy}). \quad (11)$$

Полагаем, что в молекуле C_3H_6 углеродные атомы образуют треугольник и конфигурация атомов в молекуле пропилена опреде-

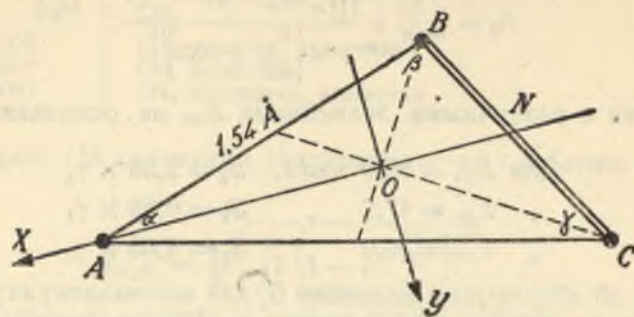


Рис. 2

ляется рис. 2. Длина стороны AB ($C-C$ связь) = $1,54 \text{ \AA}$, стороны BC ($C=C$ связь) = $1,34 \text{ \AA}$, угол между $C-C$ и $C=C$ связями 110° и углы $H-C-H$ и $H-C-C$ также 110° [8].

Центр тяжести находится, как точка пересечения медиан треугольника, образованного атомами углерода, так как учет масс атомов водорода мало изменит результат, но лишь значительно усложнит задачу. Ось X направляем по медиане AO , ось Y — перпендикулярно к ней, а ось Z — вертикально, т. е. перпендикулярно к плоскости треугольника.

С помощью известных тригонометрических соотношений находим величины отрезков и углов, которые помещены в таблице 4 и понадобятся при расчете координат отдельных атомов.

Таблица 4
Величина геометрических элементов (отрезков и углов)
для молекулы пропилена (см. рис. 2)

Углы	Углы	Расстояния
$\alpha = 30^\circ 18'$	$\angle OCA = 15^\circ 20'$	$AB = 1,54 \text{ \AA}$
$\beta = 110^\circ$	$\angle ABO = 54^\circ 27'$	$BC = 1,34 \text{ \AA}$
$\gamma = 39^\circ 42'$	$\angle AOB = 106^\circ 33'$	$AC = 2,27 \text{ \AA}$
$\angle OCB = 24^\circ 22'$	$\angle AOC = 153^\circ 22'$	$AO = 1,2 \text{ \AA}$
$\angle OBC = 55^\circ 33'$	$\angle OAC = 11^\circ 18'$	$BO = 0,56 \text{ \AA}$
$\angle OAB = 19^\circ$	$\angle CON = 18^\circ$	$CO = 1,12 \text{ \AA}$
$\angle BOC = 100^\circ 05'$	$\angle BON = 70^\circ 05'$	

Для отыскания координат атомов в нашей системе сделаем некоторые предположения. Так как ориентация атомов водорода относи-

тельно плоскости углеродной цепочки неизвестна, то примем, что H_1, H_5, H_6 лежат в плоскости молекулы, а связи $C-H_2, C-H_3, C-H_4$ проектируются на ось Z почти в полную величину. Тогда для x_i, y_i и z_i отдельных атомов находим величины, которые помещены в таблице 5.

Таблица 5
Значение координат x_i, y_i, z_i для отдельных атомов в молекуле пропилена

Атом	x_i	y_i	z_i
C_A	1,2	0	0
C_B	-0,201	-0,53	0
C_C	-0,97	0,56	0
H_1	1,87	-0,83	0
H_2	1,56	0,86	-0,6
H_3	1,82	0,36	-0,6
H_4	-0,22	-0,7	1
H_5	-0,99	0,14	0
H_6	-0,99	1,74	0

При этом $m_c = 12 \times 1,67 \cdot 10^{-24}$ и $m_H = 1,67 \times 10^{-24}$. Подставляя вычисленные величины в формулы (9) и (10), находим элементы детерминанта (8), а затем вычисляем и сам определитель. В результате вычислений произведение главных моментов инерции оказывается равным $112999,68 \cdot 10^{-120} \text{ г} \cdot \text{см}^2$.

Квадрат вращательной суммы состояний, приходящейся на одну степень свободы, находится по формуле:

$$f_R^2 = \frac{(8\pi^2)^{3/2} (8\pi^2 I_A I_B I_C)^{1/2} kT}{h^2}. \quad (12)$$

Подставляя в нее известные значения величин, получаем: $f_R^2 = 1578$. Для стерического фактора бимолекулярной реакции S_2 на основании (2) получаем, полагая $\gamma_2 = 1$, что весьма вероятно, при $900^\circ K$ и значениях $f_c = 1,246$; $\nu = 1020 \text{ см}^{-1}$, $f_R^2 = 1578$ и $M_{C,H} = 43,06$, $M_{C,H} = 42,05$, получаем значение $S_2 = 2,08 \times 10^{-4}$ или $S_2 \approx 2 \cdot 10^{-4}$.

Заметим, что стерический фактор мономолекулярной элементарной реакции распада iC_3H_7 вычислен с точностью до трансмиссионного коэффициента γ_1 , который вводится, чтобы учесть тот факт, что не каждый активированный комплекс, достигший вершины барьера, действительно распадается. Вследствие искривления ложбины, по которой протекает реакция, вероятность возврата в исходное состояние отлична от нуля. Для симметричных реакций $\gamma = 1/2$, так как углубление на вершине барьера симметрично. Для всех других реакций γ прямого и обратного переходов различны. Причем, величины γ с квантово-механической точки зрения определяются видом всей кривой для потенциального барьера, а не только зависят от профиля ямки на вершине барьера. Для реакции с различной энергией активации прямой и обратной γ_1 и γ_2 могут быть различными. Предполагается только, что шансы системы прореагировать одним из двух возможных путей не зависят от направления, по которому система попала в ямку на вершине потенциального барьера. Это означает, что

$$\gamma_{\text{прям}} + \gamma_{\text{обр}} = 1. \quad (13)$$

Уравнение (13) является одним из двух уравнений, которые необходимы для оценки γ_1 [17]. Для отыскания второго уравнения можно привлечь термодинамические соображения, в частности, использовать величину константы равновесия K_p :

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} (RT) = \frac{\gamma_1 \frac{kT}{h} e^{\left[1 - \frac{hc\nu}{kT} (\nu_0 - 1)\right]} RT e^{-\frac{Q_p}{RT}}}{\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2} Z \frac{f_0^2}{f_R^2} e^{\left[2 \frac{hc\nu}{kT} (\nu_0 - 1) - \frac{1}{2}\right]}} \quad (14)$$

Если найти K_p термодинамическим путем, то γ_1 , легко определится из соотношения:

$$\gamma_1 = \frac{K_p \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{3/2} Z \frac{f_0^2}{f_R^2} e^{\left[2 \frac{hc\nu}{kT} (\nu_0 - 1) - \frac{1}{2}\right]} e^{\frac{Q_p}{RT}}}{RT \frac{kT}{h} \frac{1}{f_0} e^{\left[1 - \frac{hc\nu}{kT} (\nu_0 - 1)\right]}} \quad (15)$$

Вычисляя K_p по приближенному уравнению Нернста [19]

$$\lg K_p = -\frac{\bar{Q}_p}{4,573T} + 1,75 \lg T \sum_i i + \sum_i x_i i, \quad (16)$$

дающего еще пригодное значение при $\sum i = \pm 1$, на основании табл. 3 приняв только условные химические x , постоянные для C_3H_6 и iC_3H_7 равными, после решения системы уравнений (13) и (15) получаем, при различных значениях энергии активации обратной реакции, для γ_1 следующие значения:

$Q_p = 47,2$ ккал.	$E_2 = 0$	$K_p = 10^{-5},69^{[5]}$
$Q_p = 25$ "	$E_2 = 14$ ккал.	$K_p = 4,98 \cdot 10^{-1}$
$Q_p = 33,2$ "	$E_2 = 14$ "	$K_p = 5,01 \cdot 10^{-3}$
$Q_p = 35$ "	$E_2 = 1$ "	$K_p = 1,85 \cdot 10^{-3}$

$\gamma_1 = 6,48 \cdot 10^{-6}$	$\gamma_2 \sim 1$
$\gamma_1 = 6,95 \cdot 10^{-6}$	$\gamma_2 \sim 1$
$\gamma_1 = 6,98 \cdot 10^{-6}$	$\gamma_2 \sim 1$
$\gamma_1 = 6,93 \cdot 10^{-6}$	$\gamma_2 \sim 1$

Таким образом, для S_1 в зависимости от энергии активации $E_{оп}$ получим следующие значения: $S_1 = 4,1 \cdot 10^{-6}$ ($E_{оп} = 47,2$ ккал); $S_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ($E_{оп} = 39$ ккал) и $S_1 = 3,2 \cdot 10^{-5}$ ($E_{оп} = 36$ ккал).

Это совпадение результатов подтверждает все же то, что γ_1 и γ_2 зависят в основном от очертаний вершины энергетического барьера, хотя принципиально они должны зависеть и от вида потенциальной кривой в целом. Малая величина γ_1 значительно снижает скорость мономолекулярной реакции и кинетически в этом кроется одна из причин устойчивости изопропил радикалов и, следовательно, тормозящего действия пропилена. Основной, конечно, причиной устойчивости изо C_3H_7 является высокая энергия диссоциации радикала.

В последующем мы дадим расчет констант скоростей, константы равновесия и энтропий активации для реакции $iC_3H_7 \rightleftharpoons C_3H_6 + H$.

Выводы

1. Предложенный ранее [1] способ вычисления стерических факторов применяется к расчету стерических факторов обратимой реакции связывания водородных атомов пропиленом.

2. Для стерического фактора прямой реакции распада изопропил радикала получено значение, несколько меняющееся в зависимости от энергии активации этой реакции. При $E_1 = 47,2$ ккал, $S_1 = 4,1 \cdot 10^{-6}$, при $E_1 = 39$ ккал, $S_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и более вероятное, на наш взгляд, значение получается на основании данных Багдасарьяна для энергии связей и $E_1 = 36$ ккал, равное $3,2 \cdot 10^{-5}$.

3. Малая величина S_1 наряду с высокой энергией диссоциации является причиной устойчивости изопропил радикала в кинетическом отношении и позволяет рассматривать его при распаде как довольно устойчивый радикал.

4. Для стерического фактора реакции связывания водорода пропиленом или одной из реакций торможения пропиленом при термическом распаде парафинов получено значение $2 \cdot 10^{-4}$, которое не зависит от величины энергии активации этой реакции.

5. Энергия активации реакции торможения пропиленом в соответствии с произведенным расчетом мала ($1-2$ ккал), что находится в хорошем согласии с недавними опытами по присоединению атомарного водорода к олефинам [14].

6. На основании геометрической модели молекулы пропилена вычислено произведение главных моментов инерции и ротационной суммы состояний для пропилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович и Л. М. Тимонин. ЖФХ, т. XXVI, 2, 145, 1952.
2. А. И. Динцес, А. Д. Степухович, А. В. Фрост. Булл. ШВД., 6, 4, 1934.
3. А. И. Динцес, А. Д. Степухович, А. В. Фрост. ЖОХ, 7, 1754, 1937.
4. А. Д. Степухович. ЖОХ, 15, 4-5, 341, 1945.
5. А. Д. Степухович. ЖФХ, 24, 5, 513, 1950.
6. Stubbs a. Hinshelwood. Proc. Roy. Soc. A, 200, 458, 1950. A, 201, 18 (1950).
7. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. т. I 476, ГИИЛ, 1949.
8. Герцберг Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул ГИИЛ, 1949.
9. Wu a. Barker. Journ Chem. Phys. 9, 487, 1941.
10. Pitzer. Ibid. 12, 310, 1944.
11. X. С. Багдасарьян. ЖФХ, 24, 1326, 1950.
12. F. R. se. Jour. Am. Ch. Soc. 53, 1959, 1931.
13. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина. Хим. связь и строение молекул. 1946.
14. Melville a. Robb. Proc. Roy. Soc. A, 196, 445, 494, 1949; A, 202, 181, 1950.
15. Wilson. Chem. Rev. 27, 17, 1940.
16. Hirschfelder. Ibid. 8, 431, 1940.
17. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций 209 ГИИЛ, 1948.
18. Дж. Парчингтон, А. В. Раковский. Курс хим. термодинамики, 1932.

Поступила в редакцию
в декабре 1950 г.

А. Д. СТЕПУХОВИЧ и Ю. С. БРУСИЛОВСКАЯ

КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ И РАВНОВЕСИЯ ОБРАТИМОЙ
РЕАКЦИИ СВЯЗЫВАНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА
ПРОПИЛЕНОМ

I

Вопрос о скоростях отдельных элементарных реакций является одним из основных в химической динамике и приобретает особенно важное значение при рассмотрении, например, конкретных схем цепных реакций, так как скорость наиболее медленной реакции оказывает часто решающее влияние на валовую скорость процесса, а изучение скоростей отдельных реакций дает возможность настаивать на определенной схеме превращения.

Изучение реакций связывания радикалов, являющихся передатчиками цепей, некоторыми олефинами, подобными пропилену, изобутилену и др., необходимо для выяснения механизма торможения — явления, открытого в одной из наших работ [1] при распаде парафиновых углеводородов. Это явление указывает на цепной характер процесса распада [2] и одновременно влияет на его скорость и направление развития цепи.

В современной кинетике существуют два метода оценки констант скоростей реакций: метод столкновений и метод переходного состояния или активированного комплекса.

Первый из указанных методов (исторически он также является первым) дает совпадающие с опытом константы скорости лишь для простейших бимолекулярных реакций. Для более сложных случаев требуется введение дополнительных множителей, корректирующих результат и приводящих его в согласие с экспериментом [3], и константа скорости должна вычисляться из выражения

$$k = sZe^{-E/RT}. \quad (1)$$

Второй и вместе с тем новый метод, появившийся в 30-х годах, не является отрицанием старого, а скорее его логическим продолжением в соответствии с идеей о том, что для описания и свойств молекул необходимо использование положений квантовой механики и ее математического аппарата, которая адекватно передает поведение микроскопических частиц. Однако в современной форме этот метод оценки энергии активации, а равно полуэмпирические замены его практически являются бесплодными „и единственным положительным моментом теории остается возможность вычисления стериических факторов“ [3] т. е. пред-

экспоненциальных множителей, входящих в выражение для константы скорости.

По мнению А. Д. Степуховича, удачное сочетание обоих методов дает возможность оценки стерических факторов и констант скоростей, которые не могут быть вычислены с помощью одного из них, по крайней мере, в настоящее время. Метод переходного состояния в сочетании с методом столкновений, как показано в той же работе [3], дает возможность расшифровать стерические факторы — корректирующие множители меньше 1, учитывающие обстоятельства, снижающие скорость реакции, и получить для них расчетные формулы.

Первоначально стерический фактор s для бимолекулярной реакции отражал предположение, высказанное еще Больцманом, о том, что не все участки поверхности молекулы одинаково активны, т. е. для возможности реакции важно, чтобы молекулы при столкновениях не только обладали достаточной энергией, но и столкнулись бы определенными участками. Но так как стерический фактор находился из сопоставления с опытом, то ясно, что в него вошли и квантовые эффекты и возможность обратного распада и дезактивации.

Вопрос о стерическом факторе в случае мономолекулярных реакций имеет, на наш взгляд, несколько особый смысл.

А. Д. Степухович предложил в статистически правильное выражение для константы скорости мономолекулярных реакций

$$k_1 = \frac{\left(\frac{E}{RT}\right)^{\frac{n}{2}-1} Z}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} e^{-E/RT}, \quad (2)$$

в котором E — энергия активации, Z — число двойных столкновений и n — число кинетически активных степеней свободы, остающихся неопределенными, ввести множитель s меньше 1, но зато считать n полным числом колебательных степеней свободы. Таким путем выражение для константы скорости бимолекулярной реакции, вычисляемой по методу столкновений с учетом стерического фактора, может быть обобщено и на случай мономолекулярных реакций, а n утрачивает свою неопределенность.

После введения множителя s в выражение (2) А. Д. Степухович [3] путем сопоставления с результатами, к которым приводит метод переходного состояния, получил общее выражение для расчета стерического фактора мономолекулярных реакций, особенностью которого являлась зависимость стерического фактора от энергии активации. По смыслу k_1 является скоростью реакции при концентрациях, равных единице, т. е. сама константа не должна зависеть от давления или концентрации и произведение sZ в выражении для константы k_1 должно оставаться постоянным, так как возможная зависимость s от давления компенсируется обратной зависимостью от давления числа двойных столкновений.

Разумеется, эти рассуждения относятся к той части кривой, на которой действует монозакон, и не связаны с падением константы в области низких давлений, где реакция протекает при нарушенном распределении частиц по энергии. Для практических целей sZ достаточно вычислять при стандартных концентрациях. Рост стерического фактора с уменьшением давления может быть понят, если мы учтем, что мономолекулярному превращению подвержены преимущественно сложные молекулы. До момента, когда полученная такой молекулой

энергия сфлуктуирует на некоторую связь, должно пройти некоторое время. За это время может произойти дезактивация молекулы при столкновении с другой частицей, связанная, конечно, с определенными квантовыми условиями передачи энергии при соударениях частиц. Ясно поэтому, что s зависит и от сложности молекулы (общее число связей определит продолжительность миграции энергии) и от концентрации частиц в объеме, так как это последнее обстоятельство определит частоту дезактивирующих столкновений. В этом некоторые особенности стерического фактора в мономолекулярных реакциях.

II

Метод переходного состояния дает следующие формулы для констант скоростей и констант равновесия [3].

$$k_1 = \gamma_1 \frac{kT}{h} e^{[1 - \frac{hc\nu}{kT}(U_0 - 1)]} e^{-\frac{E_{100}}{RT}}$$

$$k_2 = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2} \frac{Z_2}{2} \frac{f_v^2}{f_R^2} e^{[2 \frac{hc\nu}{kT}(U_0 - 1) - \frac{1}{2}]} e^{-\frac{E_{200}}{RT}}$$

и

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} RT. \quad (3)$$

Результаты вычислений даны в таблицах 1—8.

Таблица 1

$T^\circ K$	$\lg k_1$	$k_1 \text{ сек}^{-1}$
850	4,084	$1,21 \cdot 10^{-4}$
860	4,231	$1,70 \cdot 10^{-4}$
870	4,376	$2,38 \cdot 10^{-4}$
880	4,496	$3,14 \cdot 10^{-4}$
890	4,636	$4,23 \cdot 10^{-4}$
900	4,809	$6,44 \cdot 10^{-4}$

$E_{100} = 47,23 \text{ ккал}$

Таблица 2

$T^\circ K$	$\lg k_2$	$k_2 \text{ сек}^{-1}$
850	2,881	$1,52 \cdot 10^{-2}$
860	1,302	$2,01 \cdot 10^{-2}$
870	2,419	$2,62 \cdot 10^{-2}$
880	2,519	$3,30 \cdot 10^{-2}$
890	2,636	$4,32 \cdot 10^{-2}$
900	2,753	$5,66 \cdot 10^{-2}$

$E_{100} = 39 \text{ ккал}$

Таблица 3

$T^{\circ}k$	$\lg k_1$	$k_1 \text{ сек}^{-1}$
850	2,977	$9,48 \cdot 10^{-2}$
860	1,094	$1,24 \cdot 10^{-1}$
870	1,211	$1,63 \cdot 10^{-1}$
880	1,295	$1,97 \cdot 10^{-1}$
890	1,402	$2,52 \cdot 10^{-1}$
900	1,539	$3,46 \cdot 10^{-1}$

 $E_{100} = 36 \text{ ккал}$

Таблица 4

$T^{\circ}k$	$\lg k_2$	$k_2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^3 \text{ СЕК}}$
850	2,126	$1,33 \cdot 10^2$
860	2,162	$1,45 \cdot 10^2$
870	2,198	$1,58 \cdot 10^2$
880	2,289	$1,95 \cdot 10^2$
890	2,315	$2,07 \cdot 10^2$
900	2,361	$2,29 \cdot 10^2$

 $E_{200} = 14 \text{ ккал}$

Таблица 5

$T^{\circ}k$	$\lg k_2$	$k_2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^3 \text{ СЕК}}$
850	5,477	$3,00 \cdot 10^5$
860	5,477	$2,99 \cdot 10^5$
870	5,476	$2,99 \cdot 10^5$
880	5,520	$3,31 \cdot 10^5$
890	5,519	$3,31 \cdot 10^5$
900	5,518	$3,29 \cdot 10^5$

 $E_{200} = 1 \text{ ккал}$

Таблица 6

$T^{\circ}k$	$\lg K_p$	K_p
850	3,184	$1,53 \cdot 10^{-3}$
860	3,300	$1,99 \cdot 10^{-3}$
870	3,414	$2,60 \cdot 10^{-3}$
880	3,448	$2,80 \cdot 10^{-3}$
890	3,567	$3,69 \cdot 10^{-3}$
900	3,699	$5,01 \cdot 10^{-3}$

 $Q_p = 33,23 \text{ ккал}$

Таблица 7

$T^{\circ}k$	$\lg K_p$	K_p
850	1,281	$1,91 \cdot 10^{-1}$
860	1,372	$2,35 \cdot 10^{-1}$
870	1,457	$2,87 \cdot 10^{-1}$
880	1,471	$2,95 \cdot 10^{-1}$
890	1,566	$3,68 \cdot 10^{-1}$
900	1,644	$4,40 \cdot 10^{-1}$

 $Q_p = 25 \text{ ккал}$

Таблица 8

$T^{\circ}k$	$\lg K_p$	K_p
850	4,726	$5,32 \cdot 10^{-4}$
860	4,848	$7,06 \cdot 10^{-4}$
870	4,971	$9,36 \cdot 10^{-4}$
880	3,016	$1,04 \cdot 10^{-3}$
890	3,128	$1,34 \cdot 10^{-3}$
900	3,266	$1,84 \cdot 10^{-3}$

 $Q_p = 35 \text{ ккал}$

Для сравнения подсчитаем K_p термодинамическим путем, применив приближенную формулу Нернста.

$$\lg K_p = -\frac{Q_p}{RT} 0,4343 + \sum \nu \cdot 1,75 \lg T + \sum \nu i,$$

Как уже указывалось [4], в нашем случае $\sum \nu = 1$, i для $C_2H_6 = = i$ для C_2H_7 , и $i_n = 0,6$.

Тогда

$$\lg K_p = -\frac{Q_p}{4,573 T} + 1,75 \lg T + 0,6. \quad (4)$$

В таблице 9 показана зависимость K_p термод от температуры.

Таблица 9

$T^{\circ}k$	K_p термод	K_p термод	K_p термод
850	$1,97 \cdot 10^{-1}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$5,28 \cdot 10^{-4}$
860	$2,40 \cdot 10^{-1}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$7,00 \cdot 10^{-4}$
870	$2,89 \cdot 10^{-1}$	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$8,99 \cdot 10^{-4}$
880	$3,47 \cdot 10^{-1}$	$3,18 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$
890	$4,16 \cdot 10^{-1}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$
900	$4,98 \cdot 10^{-1}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$

 $Q_p = 25 \text{ ккал}$ $Q_p = 33,23 \text{ ккал}$ $Q_p = 35 \text{ ккал}$

Некоторое несоответствие этих констант с константами, вычисленными по методу переходного состояния, объясняется тем, что γ рассчитаны для $T = 900^{\circ}K$. Константы же считались в температурном интервале $850 - 900^{\circ}K$.

Странное на первый взгляд поведение k_2 (E_{200} равно 1 ккал) объясняется тем, что для первых трех значений взято f_0 для 850° , а для трех следующих f_0 для 900° . И в каждой тройке значений изменение константы с температурой зависит от сравнительной скорости убыли или роста экспонент.

$$k_2 = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2} \frac{f_0^2}{f_R^2} e^{\left[2 \frac{h\nu}{RT} (\nu-1) - \frac{1}{2}\right]} e^{-\frac{E_{200}}{RT}}$$

Малая величина K_p говорит об устойчивости isC_3H_7 — радикала. Значение энергии активации реакции присоединения атома водорода к олефину, равное 1 ккал, взято на основании данных Мельвилля [5].

Ясно, что такое значение энергии активации еще более смещает равновесие в сторону isC_3H_7 — радикала.

Результаты вычислений констант скоростей k_1 , k_2 и констант равновесия, помещенные в таблицах 1—9, представлены на рис. 1.

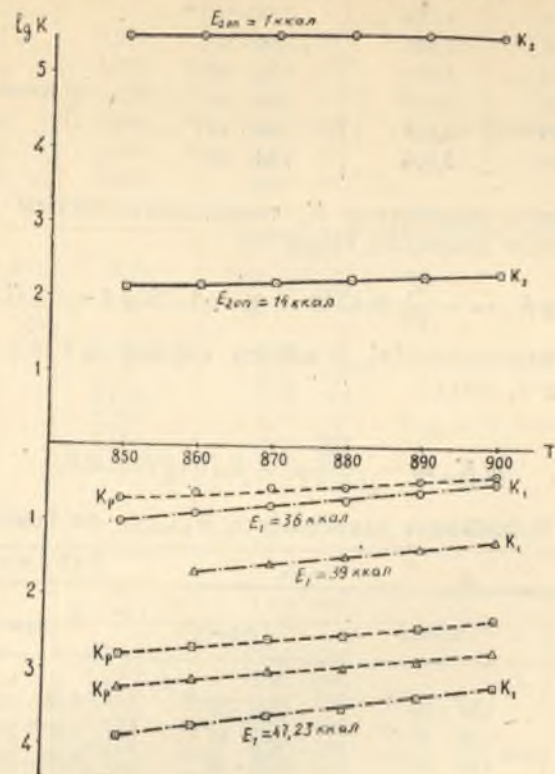


Рис. 1

III. Вычисление энтропии активации

а) Энтропия активации прямой реакции

Известно выражение для константы скорости [3, 6]

$$k = \gamma \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{(1-\Delta n^*)} e^{-\frac{E_{оп}}{RT}}$$

Для мономолекулярного распада $\Delta n^* = 0$.
По теории абсолютных скоростей [6]

$$k_1 = \gamma_1 \frac{kT}{h} \frac{1}{f_v} e^{\left[1 - \frac{h\nu}{kT}(f_v - 1)\right]} e^{-\frac{E_{оп}}{RT}}$$

Из требования однозначности обоих методов вытекает:

$$\gamma_1 \frac{kT}{h} \frac{1}{f_v} e^{\left[1 - \frac{h\nu}{kT}(f_v - 1)\right]} e^{-\frac{E_{оп}}{RT}} = \gamma_1 \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_{оп}}{RT}} \cdot e.$$

Откуда

$$e^{\frac{\Delta S^*}{R}} = \frac{1}{f_v} e^{-\frac{h\nu}{kT}(f_v - 1)}. \quad (4)$$

Логарифмируем

$$\frac{\Delta S^*}{R} \lg e = -\lg f_v - \frac{h\nu}{kT}(f_v - 1) \lg e. \quad (5)$$

$$\Delta S^* = -\frac{R}{\lg e} \left[\lg f_v + \frac{h\nu}{kT}(f_v - 1) \lg e \right]. \quad (6)$$

После подстановки известных величин имеем

$$\Delta S^* = -1,17 \text{ кал/мол} \cdot \text{град.}$$

Отрицательная величина энтропии активации указывает на ее убыль в процессе активации. А так как энтропия связана с вероятностью, то ясно, что вероятность образования активированного комплекса меньше, т. е. он имеет более компактную структуру. Это согласуется с нашими предположениями.

б) Энтропия активации обратной реакции

Для бимолекулярной реакции $\Delta n^* = -1$.

$$k_2 = \gamma_2 \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_{оп}}{RT}} e^2 = sZ_2 e^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{оп}}{RT}} \quad (7)$$

$$e^{\frac{\Delta S^*}{R}} = \frac{h}{\gamma_2 kT} sZ_2 e^{\frac{1}{2} - 2}. \quad (8)$$

$$\frac{\Delta S^*}{R} \lg e = -\frac{3}{2} \lg e + \lg sZ_2 + \lg \frac{h}{\gamma_2 kT}. \quad (9)$$

$$\Delta S^* = \frac{R}{\lg e} \left[\lg s + \lg Z_2 + \lg \frac{h}{\gamma_2 kT} - \frac{3}{2} \lg e \right]. \quad (10)$$

$$z_2 = 2 \sqrt{2\pi} \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 N_1 N_2 \sqrt{RT \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}}. \quad (11)$$

$$\sigma_1 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \quad \sigma_2 = 4,49 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad N_1 = N_2 = \frac{N_A}{1000};$$

$$Z_2 = 8,4 \cdot 10^8 \text{ моль/сек} \cdot \text{см}^3; \quad \Delta S^* = -35,33 \text{ кал/мол} \cdot \text{град.}$$

Большая отрицательная величина энтропии активации связана с трудностями перераспределения энергии между поступательными и колебательными степенями свободы при образовании их активированного комплекса из C_3H_6 и H.

Выводы

1. Вычислены константы скоростей и константа равновесия и произведено сопоставление с термодинамическими расчетами.

2. Вычислены энтропии активации обратимой реакции связывания водорода пропиленом.

3. Расчеты позволяют судить, что для данной реакции трансмиссионный коэффициент γ зависит только от очертаний энергетического барьера. Но косвенно γ должен быть связан со строением молекулы и с типом реакции, так как от последних зависит форма энергетического барьера.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Динцес, А. Д. Степухович, А. В. Фрост. Булл. ШВД, № 6, 4, 1934.
2. А. Д. Степухович. ЖОХ т. XV, 4—5, 341, 1945.
3. А. Д. Степухович и Л. М. Тимонин. ЖФХ, т. 26, вып. 2, 145, 1952.
4. А. Д. Степухович и Ю. С. Брусилловская. Стерические факторы обратимой элементарной реакции связывания атомарного водорода пропиленом. См. наст. сборник.
5. Melville a. Rubb. Proceedings, Vol. 202, N 1069, 181, 1950.
6. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютн. скор. реакций, 1948.

Поступила в редакцию
в декабре 1950 г.

Н. И. КОВАЛЕНКО и студенты З. ШКОДА и Е. КАШКОВСКАЯ

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ САРАТОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сообщение I

Изучение оптической активности нефти и некоторых нефтепродуктов в настоящее время представляет не только теоретический, но и известный практический интерес. Этому вопросу, начиная с конца прошлого столетия, посвящено довольно большое число работ. Среди них особенно важную роль играют исследования русских ученых, предпринятые не только с целью выяснения вопроса о происхождении нефти, но и определения природы оптически активного компонента, а также установления связи между величиной оптической активности с одной стороны и химическим составом изучаемого нефтепродукта, с другой.

Идея применения оптической активности для подтверждения справедливости теории органического происхождения нефти была высказана Вальденом в 1900 году [1]. Она вызвала появление значительного числа оригинальных работ [2, 3, 4], среди которых особый интерес представляют обширные экспериментальные исследования другого нашего соотечественника Ракузина, изучившего по естественной оптической активности около двухсот образцов нефти, как наших русских, так и иностранных месторождений. Работы Ракузина с полной убедительностью доказали, что на оптическую активность нефти отнюдь нельзя смотреть как на явление случайное, что это свойство в большей или меньшей мере присуще всем нефтям и исключения в этом отношении крайне редки.

Более поздние работы, посвященные изучению вращения плоскости поляризации нефтепродуктов, ставят перед собой задачу определения природы оптически активного компонента нефти. Сюда относятся работы Зелинского, Вальдена, Нейберга, Залозецкого, Энглера и др. Достигнутые в этом направлении результаты, однако, отнюдь нельзя считать исчерпывающими. Крупным успехом является лишь определение с достаточной степенью достоверности гомологического ряда, к которому относится оптически активный компонент нефти [5]. Последнее представляет значительный практический интерес, т. к. позволяет считать намеченной связь между величиной угла вращения плоскости поляризации и групповым составом соответствующего нефтепродукта.

Обширный и интересный экспериментальный материал содержит работа Саханова и Каган [6], предпринятая в тридцатых годах с целью

дать более полную характеристику оптической активности нефтей Советского Союза, а также ставящая перед собой задачу выяснения возможностей использования величины этой физико-химической константы для идентификации нефтеносных бассейнов.

Значительно позже, в 1943 году, аналогичное исследование было предпринято группой американских авторов. Фенске, Карнахен и Брестон [7]. Полученные результаты позволили авторам высказать предположение о возможности применения величины угла вращения плоскости поляризации не только в целях географической и даже геологической характеристики самой нефти, но применить эту физико-химическую константу для определения нефтяных бассейнов, послуживших источником сырья при изготовлении, например, смазочных масел.

Настоящая работа рассматривается как первая часть намеченного систематического изучения оптической активности неисследованных еще в этом отношении нефтей новых месторождений. Она ставит своей целью дать обобщенную характеристику этих нефтей, возможно позволяющую в дальнейшем не только идентифицировать их геологическое происхождение, но сделать также попытку использовать эту оптическую константу в чисто аналитических целях при оценке нефти как сырья для ее рационального технического использования.

С указанной выше целью в качестве первых объектов исследования были взяты пробы нефти из скважин в окрестностях гор. Саратова у с. Елшанки и у Соколовой горы. Отобранные образцы нефти для удаления оптически недействительных бензиново-керосиновых фракций с температурой кипения до $230-240^{\circ}\text{C}$ были прежде всего подвергнуты перегонке на колонке Гадаскина при атмосферном давлении. Оставшийся после этого в кубике мазут просушивался над свежeproкаленным хлористым кальцием, а затем разгонялся из колбы Кляйзена при вакууме с остаточным давлением $p=1$ мм Hg. При разгонке мазута фракции отбирались от начала кипения $60-70^{\circ}$ до 130° , а затем через каждые 50° до 280°C при $p=1$ мм Hg, что отвечало согласно номограмме Каминера, Нерсесова и Кацнельсона $535-540^{\circ}\text{C}$ при обычном давлении.

Каждая из полученных таким образом широких фракций была в свою очередь подвергнута затем более узкой фракционировке при том же остаточном давлении, но с отбором проб через каждые 10°C . Окраска масляных фракций от слегка желтоватой у низкокипящих углублялась по мере повышения температуры кипения, доходя у наиболее высококипящих до темнокоричневой. Консистенция фракций в указанном интервале температур кипения изменялась от весьма подвижной жидкости до густой маслообразной массы.

Для полученных таким образом десятиградусных фракций были измерены угол вращения плоскости поляризации, а также плотность и средний молекулярный вес. Две последние физико-химические константы оказались необходимыми для того, чтобы иметь возможность выразить оптическую активность часто встречающейся величиной удельного и молекулярного вращения.

Измерения удельного веса производились обычным пикнометрическим методом [8] при температуре 45°C , при которой все исследуемые фракции находились в жидком состоянии. Для создания и поддержания этой температуры был собран специальный термостат с автоматической регулировкой температуры ($\Delta t = \pm 0,2^{\circ}\text{C}$). Удельный вес фракции вычислялся как среднее из пяти параллельных определений.

Молекулярный вес определялся криоскопическим методом. В ка-

честве растворителя был взят бензол, подвергнутый предварительно тщательной очистке [9] и имевший следующую характеристику:

Температура кипения	$80,0-80,6^{\circ}\text{C}$
Температура замерзания	$5,2^{\circ}\text{C}$
Плотность	$d_4^{20} = 0,8789$
Показатель преломления	$n_D^{20} = 1,50148,$

т. е. величины, хорошо совпадающие с известными в справочной литературе данными для соответствующих физико-химических констант [10]. Для каждой фракции измерения производились при двух несколько отличающихся друг от друга концентрациях фракции в растворе. Средний молекулярный вес, использованный при вычислении молекулярного вращения, определялся как среднее из полученных при измерениях значений [11].

Исследование оптической активности фракций проводилось на специальной установке (см. рис. 1), основной частью которой являлся поляриметр с трехделенным полем. Шкала прибора позволяла отсчитывать углы с точностью до $0,01^{\circ}$.

Источником света служила проекционная лампа S с плоской системой нитей (300 w). Яркость источника при помощи введенного в цепь лампы реостата r могла изменяться в известных пределах, что позволяло проводить измерения угла вращения плоскости поляризации у высокоокрашенных высококипящих фракций, не прибегая к растворению их в нейтральном оптически недействительном растворителе с целью повышения их прозрачности. Осветительное устройство было снабжено диффузором G и жидким светофильтром F (насыщ. водн. раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Измерения оптической активности производились при температуре 45°C , при которой, как показали предварительные опыты, все фракции находятся в жидком состоянии. Для обеспечения этой температуры были использованы для варианта специальных термостатов. Первый из них представлял собой специально сконструированную поляриметрическую трубку, состоящую из стеклянной трубки $l=20$ см, окруженной металлической рубашкой $l=24$ см, внутри которой пропускался ток подогретой до соответствующей температуры воды. С обоих концов трубка закрывалась плоскопараллельными стеклами, прижимавшимися специальными головками с винтовым нарезом. Во втором варианте, оказавшемся более удобным, использовалась обычная поляриметрическая трубка $l=10$ см, вводившаяся с легким трением в канал цилиндрического термостата T с двойными медными стенками. Ось термостата совмещалась с оптической осью поляриметра. Длина термостата больше чем в два раза превышала длину трубки, что гарантировало постоянство температуры по всей ее длине. В обоих

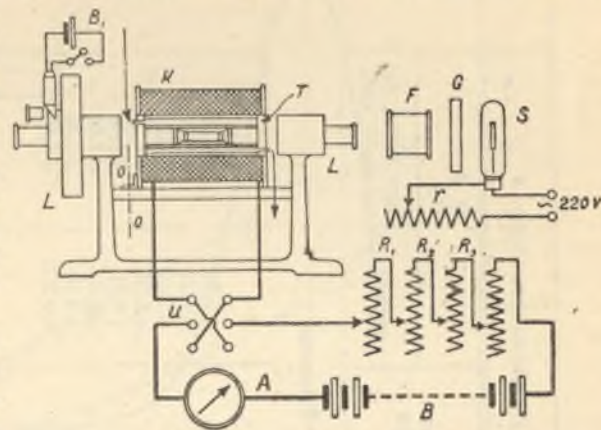


Рис. 1

Таблица 1

№ п/п	Средн. тем-пер. кипения фракции	d_{45}^{45}	M_{cp}	Опред. угла вращ. пл. полар. α				$[\alpha]$	M [2]
				% фрак. в растворе	длина трубки l	α_D^{45}			
						наблюд.	при 100%/о фр. и $l=10$ см		
1. Фракции нефти Елшанки									
1	85	0,8119	206	100	20	+0,12	+0,06	0,07	14
2	135	0,8374	211	"	"	+0,22	+0,11	0,13	27
3	175	0,8621	304	48,28	"	+0,42	+0,21	0,24	73
4	195	0,8715	362	32,00	"	+0,61	+0,63	0,72	261
5	215	0,8877	391	27,77	"	+0,91	+1,42	1,60	626
6	225	0,8912	420	21,82	"	+0,89	+1,60	1,80	746
7	235	0,8927	441	14,85	"	+0,59	+1,35	1,51	666
8	245	0,8957	490	"	"	+0,205	+0,69	0,77	377
2. Фракции нефти Соколовой горы									
1	85	0,8289	204	100	10	+0,00	0,00	0,02	5
2	125	0,8433	270	"	"	+0,02	+0,02	0,14	51
3	175	0,8653	362	"	"	+0,12	+0,12	0,90	368
4	205	0,8787	409	48,29	"	+0,38	+0,79	1,11	476
5	215	0,8881	429	56,47	"	+0,56	+0,99	1,25	563
6	225	0,8959	450	24,96	"	+0,28	+1,12	1,26	593
7	235	0,8962	471	25,55	"	+0,29	+1,13	1,26	593
8	245	0,8974	491	21,86	"	+0,24	+1,10	1,23	604

случаях обогревающее фракцию устройство питалось водой из специального нагревателя, снабженного автоматическим управлением, состоявшим из ртутного терморегулятора и лампового реле.

При измерении угла вращения плоскости поляризации высококипящих наиболее глубокоокрашенных фракций оказалось необходимым прибегнуть к растворению их в безцветном оптически недействительном растворителе. В качестве последнего был использован бензол с указанной выше характеристикой.

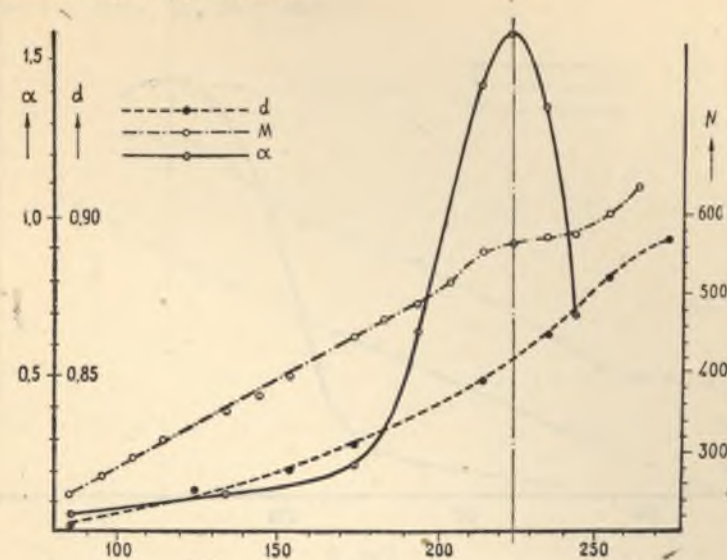


Рис. 2

Определенная для него оптическая активность, как и следовало ожидать, оказалась равной нулю. Растворы фракции в бензоле готовились по весу. Величина угла вращения плоскости поляризации для чистой фракции в этом случае вычислялась на основании данных, полученных экспериментальным путем для раствора, а также его процентности.

Результаты, полученные при измерении угла вращения плоскости поляризации, плотности и молекулярного веса фракций, а также вычисленные на основании этих величин значения удельного и молекулярного вращения сгруппированы в таблице 1.

Графически полученные экспериментальным путем данные для масляных фракций нефти Елшанки и Соколовой горы представлены на соответствующих кривых рис. 2 и 3.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующее заключение:

Масляные фракции нефти Елшанки и Соколовой горы обладают достаточно резко выраженной оптической активностью. Последняя может быть наблюдаема вполне надежно у фракций нефти с температурой кипения выше 120°C при $p = 1$ мм Hg. Различным фракциям это свойство присуще в различной мере, что очевидно зависит от состава их в смысле содержания оптически активных ингредиентов.

Зависимость оптической активности от средней температуры кипения фракций имеет отчетливо выраженный максимум. У нефти Елшанского месторождения он наблюдается у фракции со средней температурой кипения 225°C и средним молекулярным весом 420. У нефти

Соколовой горы максимальной оптической активностью обладает фракция со средней температурой кипения 235°C и средним молекулярным весом около 470. Положение найденных максимумов оптической активности на изотерме „оптическая активность — температура кипения фракции“ так же, как и величина молекулярного веса фракции с максимальной оптической активностью для нефти Елшанки хорошо совпадает с положением максимума и величиной среднего молекулярного

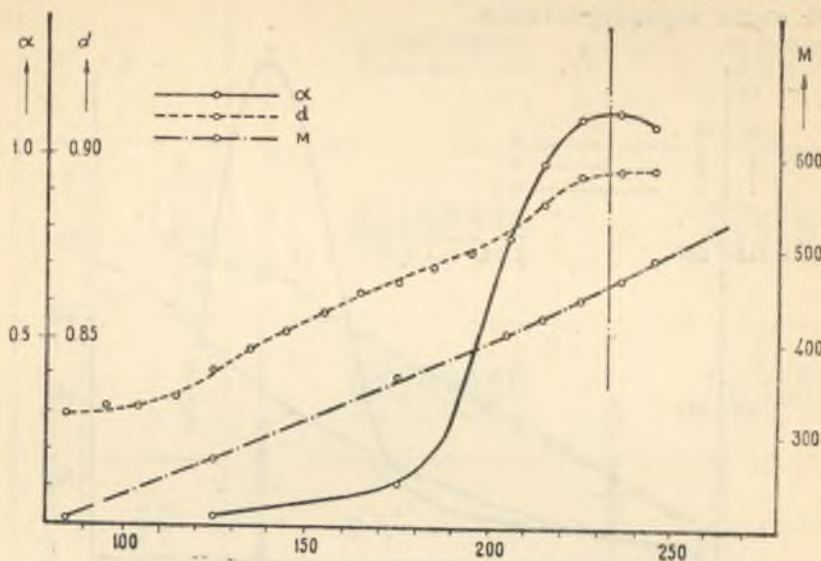


Рис. 3

веса соответствующих фракций у других исследованных в этом отношении нефтей.

В заключение приносим нашу искреннюю благодарность профессору П. В. Голубкову за систематическую помощь в работе.

Выводы

1. Изучены плотность, молекулярный вес и естественная оптическая активность масляных фракций нефти Елшанки и Соколовой горы.
2. Исследована зависимость угла вращения плоскости поляризации от величины молекулярного веса и средней температуры кипения фракции.
3. Установлено наличие резко выраженного максимума естественной оптической активности у фракции со средней температурой кипения около 230°C при $p = 1 \text{ мм Hg}$.
4. Величина максимума угла вращения плоскости поляризации для фракции нефти Елшанского месторождения имеет значительно большую величину ($\alpha_{\text{max}} = 1,60^{\circ}$), чем для фракции с максимальной оптической активностью нефти Соколовой горы ($\alpha_{\text{max}} = 1,13^{\circ}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Вальден. Ж. Р. Ф. Х. Об-ва 36, 607, 1904.
2. Л. А. Чугаев. Ж. Р. Ф. Х. Об-ва 36, 453, 1904.
3. М. Ракузия. Die Polarimetrie der Erdöl. Берлин, 1916.

4. Энглер. Die Chemie und Physik des Erdöls, 1913.
5. Н. Д. Зелинский. Ж. Р. Ф. Х. Об-ва 1908.
6. А. Н. Саханов и Г. М. Каган. Труды НИИ-та Грознефти, 1931.
7. Фенске, Карнахен и Брестон. Ind. Eng. Ch. 1943.
8. М. М. Кусаков. Методы определения физико-химической характеристики нефтепродуктов, 1940.
9. Л. Ортнер и Л. Райхель. Практикум по органической химии, 1931.
10. Ландольт. Справочник физико-химических величин, 1923.
11. Рыбак. Анализ нефти и нефтепродуктов, 1948.
12. Косс. Киевские Универ. Изв. 1913.
13. Осняцкая. Природа. № 4, 1946.
14. Циатим. Нефт. хоз. № 7, 1947.

Н. И. КОВАЛЕНКО и Г. СВЕТЛИЧНАЯ

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ САРАТОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сообщение II

Настоящая работа является продолжением намеченного систематического исследования масляных фракций нефтей Саратовского месторождения, предпринятого с целью дать более полную характеристику их с точки зрения некоторых физико-химических свойств [1].

Изучение тяжелых масляных фракций в силу их специфических особенностей представляет, как известно, довольно большие затруднения, что, возможно, и является причиной недостаточно исчерпывающих сведений об их химическом составе и свойствах. Тем перспективнее кажется накопление экспериментального материала в этой области. Последнее позволит в дальнейшем выяснить вопрос о возможности использования ряда легко и быстро определяемых физико-химических констант при решении чисто практических задач.

Весьма удобной в этом отношении могла бы оказаться, например, оптическая активность, присущая наряду с вязкостью, поверхностным натяжением и рядом других свойств масляным фракциям всех нефтей [2]. Молекулярный вес также может представлять интерес не только как константа, позволяющая выразить оптическую активность величиной молекулярного вращения.

Более углубленное изучение молекулярного веса тяжелых дистиллатов нефти имеет и самостоятельное значение, так как при сопоставлении этой величины, например, с вязкостью позволяет сделать известное заключение о групповом составе исследуемого нефтепродукта. Последнее, естественно, находится в непосредственной связи с его технологическими данными [3].

Объектом экспериментального исследования в настоящей работе послужили масляные фракции одной из наиболее легких нефтей Саратовского месторождения. Ее удельный вес лежит в пределах 0,8540—0,8560. Способ получения узких десятиградусных фракций описан в сообщении I.

По внешнему виду масляные фракции, полученные из этой нефти почти ничем не отличаются от аналогичных, ранее исследованных, фракций нефти. Окраска их от слегка желтоватой у низкокипящих, по мере повышения температуры кипения постепенно сгущается до бурой. Консистенция также заметно меняется в зависимости от их средней температуры кипения. Фракции, выкипающие до 140°С при

$p=1$ мм Hg, при комнатной температуре представляют собой однородные жидкости, вязкость которых по мере повышения температуры кипения возрастает. У фракций, выкипающих в пределах 140–190°С при том же остаточном давлении, наблюдается совместное присутствие жидких и твердых при температуре 18–20°С компонентов. Фракции с более высокой температурой кипения представляют собой более или менее однородную маслообразную массу. Своеобразной особенностью фракций данной нефти является лишь их флуоресценция. Фракции с температурой кипения до 200°С имеют сине-фиолетовую флуоресценцию, особенно резко выраженную у фракции со средней температурой кипения 185°С при $p=1$ мм Hg. Фракции со средней температурой кипения 205°С и выше обладают уже зеленовато-желтой флуоресценцией.

Для полученных более или менее узких фракций экспериментальным путем были определены: угол вращения плоскости поляризации, плотность и молекулярный вес.

Измерения угла вращения плоскости поляризации производились на специальной установке, описанной ранее, при температуре 45°С [1]. При исследовании низкокипящих прозрачных фракций была использована поляризметрическая трубка длиной $l=10$ см. Уменьшение прозрачности у более высококипящих фракций вызвало необходимость замены ее более короткой $l=5$ см. При определении угла вращения плоскости поляризации наиболее высококипящих, темноокрашенных, неподдающихся непосредственному исследованию фракций пришлось прибегнуть к приготовлению растворов их в бензоле. Характеристика использованного в качестве растворителя бензола и сопоставление полученных величин с данными других авторов [4] приведены в таблице 1. Растворы фракции в бензоле готовились по весу.

Таблица 1

№№ пп.	Физико-химическая константа	Использованного бензола	Согласно табличным данным
1	Температура кипения	80,5–81,0°С	80–81°С
2	Температура замерзания	5,4°С	5,5°С
3	Удельный вес d_4^{20}	0,8785	0,8791
4	Показатель преломления n_D^{20}	1,50129	1,5014
5	Угол вращения плоскости поляризации	0	0

Удельный вес определялся при помощи пикнометра довольно большой (около 10 см³) емкости также при температуре 45°С.

Определение молекулярного веса производилось криоскопическим методом. Растворителем служил бензол с приведенной выше характеристикой. Для каждой фракции измерения производились при трех различных (около 1,0–1,5%, 2,5–3,0% и 4,0–5,0%) концентрациях ее в растворе. Величины, полученные при двух первых определениях, были использованы для вычисления среднего молекулярного веса. Третье определение оказалось необходимым для того, чтобы иметь возможность более тщательно изучить обратившую на себя внимание при исследовании молекулярного веса масляных фракций Соколовгорской и Елшанской нефти зависимость величины наблюдаемого молекулярного веса от концентрации фракций в рас-

творе. У фракции с различной температурой кипения эта зависимость выражена далеко не одинаково. Повторяемость характера ее у фракций всех трех нефтей может рассматриваться как некоторая намечающаяся закономерность.

Подтверждением справедливости высказанного предположения является исследование, проведенное Хажак [5], в котором приведено сопоставление величины среднего молекулярного веса, вычисляемого согласно существующему стандарту как среднее из двух определений при разных (около 1,0–1,5% и 2,5–3,0%) концентрациях фракции в растворе, с истинным молекулярным весом, т. е. молекулярным весом при бесконечном разбавлении. Истинный молекулярный вес находится путем экстраполяции по кривой молекулярный вес–концентрация фракции в растворе, исходя из двух точек, полученных при определении среднего молекулярного веса. При этом оказалось, что наибольшее отклонение среднего молекулярного веса от истинного его значения наблюдается у нефтепродуктов со средним молекулярным весом 450–500. Принимая во внимание, что эта величина весьма близка к величине молекулярного веса, наблюдаемого у фракции с максимальной оптической активностью, оказалось

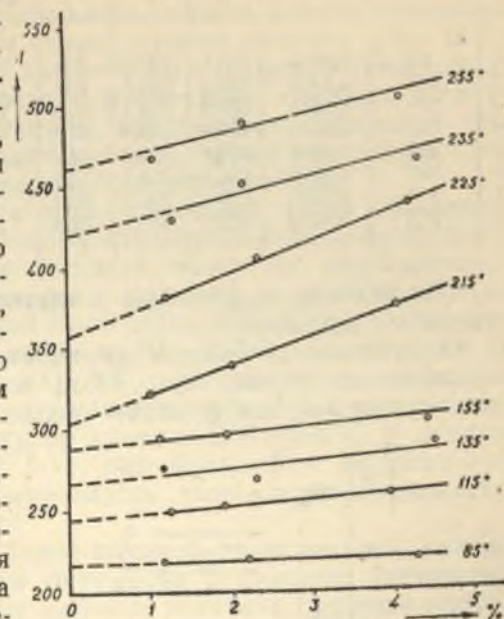


Рис. 1

тем более интересным более детально изучить замеченную при исследовании масляных фракций закономерность. Третья точка, полученная экспериментальным путем, позволяет более надежно установить величину истинного молекулярного веса. Для большего удобства при сопоставлении, в работе введена величина ΔM , представляющая численно разницу между средним и истинным молекулярным весом.

Результаты, полученные при проведении этой части работы графически представлены на чертеже (рис. 1).

Наблюдаемое своеобразие в отклонении величины истинного молекулярного веса от среднего для фракций с разной температурой кипения лежит в полном соответствии с выводами, изложенными в работе Хажак, исследовавшего это явление в зависимости от среднего молекулярного веса.

Результаты, полученные в настоящей работе при определении способности вращать плоскость поляризации, удельной и молекулярной оптической активности, плотности, среднего и истинного молекулярного веса, а также величины ΔM изученных масляных фракций помещены в таблице 2.

Величина угла вращения плоскости поляризации, плотность, средний молекулярный вес и величина ΔM для большего удобства представлены на рис. 2 соответствующими кривыми в координатах температура кипения фракции — свойство.

Таблица 2

№№ п. п.	Средняя темп. кипения фракц. при $p=1 \text{ мм Hg}$	d_{45}^{45}	Молекулярный вес		ΔM	Измерение α				$[\alpha]$	$[\alpha] M$
			средний	истинный		длина трубки l	% фр. в растворе	Измерение α			
								наблюд. α_D^{45}	на 100% фр. при $l=10 \text{ см}$		
1	95	0,8344	216,1	207,2	8,9	10	100	0,03	0,09	0,04	9
2	115	0,8407	246,2	234,5	8,9	•	•	0,06	0,06	0,06	17
3	155	0,8515	289,5	274,2	15,3	•	•	0,12	0,12	0,14	41
4	195	0,8754	357,9	330,8	27,1	•	51,31	0,22	0,86	0,98	351
5	215	0,8861	366,4	333,5	32,9	•	40,37	0,22	1,09	1,23	451
6	225	0,8920	404,6	351,2	53,4	•	44,58	0,24	1,08	1,21	490
7	235	0,8926	416,6	391,2	25,2	•	44,24	0,21	0,95	1,06	441
8	255	0,8934	462,6	433,8	28,8	•	26,18	0,08	0,61	0,68	314

Обсуждение полученных в настоящей работе данных позволяет отметить следующее:

Оптическая активность масляных фракций нового образца нефти выражена достаточно ярко. Ход изотермы оптической активности, рассматриваемой как функция средней температуры кипения фракции,

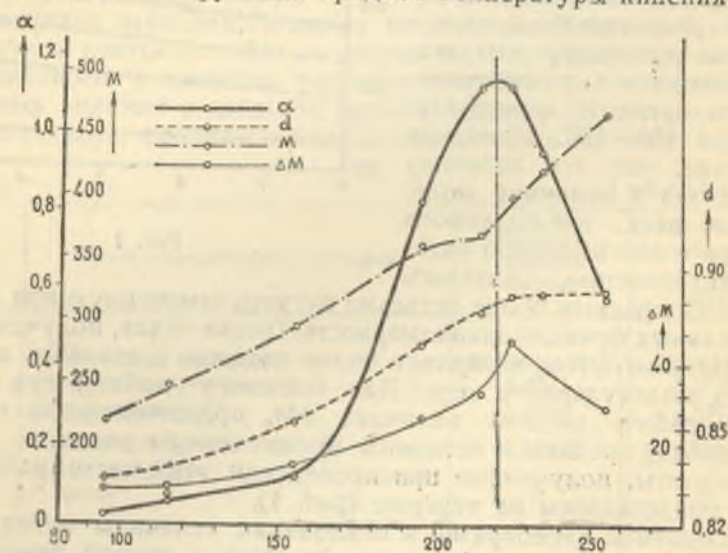


Рис. 2

у этой нефти аналогичен ходу изотерм изученных в этом отношении ранее нефтей Елшанки и Соколовой горы. А именно — оптическая активность фракций со средней температурой кипения до 155°C при $p=1 \text{ мм Hg}$ по абсолютному значению невелика и возрастает крайне медленно. У более высококипящих фракций наблюдается резкое увеличение угла вращения плоскости поляризации. Максимум оптической активности лежит в том же интервале температур кипения фракций ($210\text{--}230^\circ\text{C}$), что и у всех других изученных в этом отношении нефтей. Высота максимума $\alpha_{\text{max}} = 1,09^\circ$ весьма близка по своей абсолютной величине к максимальной оптической активности у нефти Соколовой горы.

($\alpha_{\text{max}} = 1,13^\circ$). Фракция с максимальной оптической активностью имеет молекулярный вес около 400, что также довольно хорошо согласуется с соответствующими значениями для изученных ранее нефтей (1, 2).

Удельный вес масляных фракций нового образца нефти довольно плавно возрастает по мере повышения их температуры кипения, оставаясь почти неизменным у фракций, кипящих в пределах $220\text{--}260^\circ\text{C}$.

Более своеобразно изменяется молекулярный вес масляных фракций в зависимости от их средней температуры кипения. Так же как и плотность, величина молекулярного веса сначала плавно возрастает, но затем у фракций со средними температурами кипения $195\text{--}215^\circ\text{C}$ остается почти неизменной. При дальнейшем повышении температуры кипения фракции наблюдается резкое увеличение среднего молекулярного веса. Таким образом, перелом, наблюдаемый на кривой температура кипения фракции — средний молекулярный вес, лежит в области фракций с максимальной оптической активностью.

Поставленное параллельно с перечисленными выше свойствами исследование зависимости величины наблюдаемого молекулярного веса фракции от концентрации ее в растворе позволяет констатировать различный характер этой зависимости у фракций с различным средним молекулярным весом и разной температурой кипения. А именно: у фракций с температурой кипения $90\text{--}190^\circ\text{C}$ при $p=1 \text{ мм Hg}$ и средним молекулярным весом $200\text{--}300$ зависимость величины наблюдаемого молекулярного веса от концентрации фракции в растворе невелика. У фракций с температурой кипения $200\text{--}230^\circ\text{C}$ и средним молекулярным весом $350\text{--}420$, т. е. для фракций с максимальной оптической активностью эта зависимость выражается чрезвычайно резко.

Наконец у фракций с еще более высокой температурой кипения и большим молекулярным весом она снова становится значительно менее резко выраженной. Иными словами величина среднего молекулярного веса весьма близка к истинному для фракций с температурой кипения до 190°C и средним молекулярным весом до 350, а также у фракций, кипящих выше 240°C со средним молекулярным весом большим 420. Отсюда следует, что обычно рекомендуемый ОСТ'ом метод определения молекулярного веса нефтепродуктов не может считаться применимым с равной степенью точности к любому из них. Если в некоторых из описанных выше случаях точность определения среднего молекулярного веса может быть даже более высокой чем это допускается принятым в настоящее время стандартом, то в других при средних молекулярных весах $380\text{--}430$ и температурах кипения $200\text{--}230^\circ\text{C}$ добиться определяемых этим способом средних молекулярных весов с ошибкой, не превышающей $\pm 3\%$ весьма трудно, а в некоторых случаях может быть и невозможно.

Кривая ΔM — температура кипения фракций обнаруживает отчетливо выраженный максимум, соответствующий фракции с максимальной оптической активностью; сопоставление величины ΔM с величиной оптической активности позволяет наметить связь в стиле Курнакова [6] между двумя различными физико-химическими свойствами, способностью вращать плоскость поляризации и способностью к ассоциации компонентов, входящих в состав данной фракции. Наличие такой связи может пролить некоторый свет на нерешенный до настоящего времени вопрос о природе оптически активного компонента нефти. Согласно данным физико-химического анализа [6], искусственные системы, составленные из углеводов, хотя бы и относящихся к разным гомологическим рядам, показывают, как правило, отсутст-

вие заметного физического взаимодействия частиц, слагающих данную систему компонентов. Искусственные же системы, в состав которых входят одни или несколько компонентов, обладающих какой-либо реакционноспособной группой, даже если не показывает явной или более замаскированной химической реакции, всегда характеризуется в большей или меньшей мере выраженным распадом ассоциированного компонента [7]. Сопоставление полученных в настоящей работе результатов дает некоторое основание высказать предположение о том, что фракции, обладающие большей оптической активностью, содержат и большее количество компонентов с какими-то реактивными группами.

За систематическую помощь в работе приносим нашу глубокую благодарность профессору П. В. Голубкову.

Выводы

1. Изучена оптическая активность, плотность, и молекулярный вес масляных фракций одной из наиболее легких Саратовских нефтей.
2. Кривая угол вращения плоскости поляризации — температура кипения фракции так же как и у других исследованных в этом отношении нефтей Саратовского месторождения имеет отчетливо выраженный максимум $\alpha_{\max} = 1,09$ по величине, весьма близкий к максимуму, наблюдаемому у нефти Соколовой горы.
3. Изученная в настоящей работе зависимость величины наблюдаемого молекулярного веса от концентрации фракции в растворе позволила установить, что для фракций с разной температурой кипения она выражена неодинаково.
4. Кривая температура кипения фракции — величина ΔM , представляющая собой разницу между истинным и средним молекулярным весом, также имеет отчетливо выраженный максимум, положение которого в пределах ошибки опыта совпадает с положением максимума на кривой оптической активности.
5. Последнее может представить известный интерес при решении вопроса о природе оптически активного компонента нефти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Коваленко и студ. З. Шкода и Е. Кашковская. Ученые Записки СГУ.
2. М. Ракузин. Зап. Минералгич. Обо-ва, 1912 стр. 95.
3. Саханов и Васильев. Нефт. хоз., 1928. № 3, стр. 643.
4. Ландольт. Справ. физ. хим. величин, 1923.
5. Н. Г. Хажак. Азерб. нефтян. хоз-во., № 1, 1938.
6. Н. С. Куриков. Собр. избр. работ, 1939. ГОНТИ.
7. Н. А. Трифионов. Докторская диссертация, 1941., ж. Природа. № 1, 1934.

Н. И. КОВАЛЕНКО и Н. ШМАРКОВСКАЯ

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ САРАТОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сообщение III

Исследование масляных фракций нефтей Саратовских месторождений [1, 2] показали, что способность вращать плоскость поляризации выражена у этих нефтей далеко неодинаково. С точки зрения холестеринной теории оптической активности нефти это может быть объяснено различной стадией равновесия, установившегося в них между холестерином, обладающим, как известно, левым вращением и право-вращающими продуктами его распада.

Следует отметить, что холестеринная теория, имеющая в настоящее время наибольшее число сторонников, не свободна от ряда возражений. Наиболее серьезными из них могут считаться крайне редко наблюдаемое у природных нефтей левое вращение, а также отрицательная реакция нефтепродуктов с дигитонином, являющимся наиболее характерным реактивом на холестерин. Все попытки выделить его из нефти и даже из левовращающих продуктов ее оказались безуспешными [3]. Правда, нельзя в этом случае считать совершенно лишенным основания предположение, что отрицательный результат обусловлен неподходящими для проведения данной реакции условиями.

Вместе с тем холестеринная теория, предложенная нашим соотечественником М. А. Ракузиным [4], а также Маркусоном [5] и Энглером [6], блестяще подтверждается многочисленными работами академика Н. Д. Зелинского [7] и его школы, в которых доказана возможность получения нефтеобразных продуктов, способных вращать плоскость поляризации вправо, путем соответствующей обработки в присутствии хлористого алюминия, как катализатора, ряда органических веществ и, в частности, фито- и холестерина.

Работами А. В. Фроста установлено, что хлористый алюминий может быть с успехом заменен алюмосиликатными катализаторами. Так, например, из холестерина, путем термической обработки его в присутствии активированной асканской глины, как катализатора, получены нефтеобразные продукты, обладающие способностью вращать плоскость поляризации вправо.

Казалось целесообразным подойти к этому интересному, но пока окончательно не решенному вопросу о природе оптически активного компонента нефти с другой стороны.

Как известно, в современной литературе имеется ряд работ, посвященных изучению действия ультрафиолетового света на чистые растворы распространенных в растительных тканях фитостероидов и холестерина, входящего в состав тканей животных. При облучении ультрафиолетовым светом раствора холестерина Нейфах [9] обнаружил, что характерное для него левое вращение, по мере увеличения времени облучения постепенно уменьшается по своей абсолютной величине.

Работами Виндауса [10], а также ряда других исследователей [11] установлено, что облучением ультрафиолетовым светом раствора эргостерина может быть получен витамин Д, обладающий значительным правым вращением.

Очевидно, что под влиянием ультрафиолетовых лучей стеринны превращаются в соединения с иным строением молекул, в результате чего наблюдается изменение их физических и химических свойств. Кажется, что облучение ультрафиолетовым светом нефтяных фракций и сопоставление полученных результатов с эффектом, наблюдаемым при аналогичной обработке растворов стероидов, могло бы рассматриваться, как новый факт, подтверждающий или опровергающий справедливость холестеринной теории оптической активности нефти.

В связи со всем сказанным выше в данной работе нами были поставлены следующие цели:

1. Изучение оптической активности, плотности и молекулярного веса тяжелых фракций нового образца нефтей Саратовских месторождений. Это являлось естественным продолжением проведенных ранее исследований и

2. Изучение влияния облучения ультрафиолетовым светом на величину оптической активности некоторых масляных фракций исследуемой нефти.

Объектом изучения послужила нефть, являющаяся наиболее тяжелой из всех известных до настоящего времени Саратовских нефтей. Ее удельный вес лежит в пределах 0,943—0,949. Начало кипения при атмосферном давлении около 200—220°С.

Высокая температура начала кипения нефти сделала излишней отгонку легких дистиллатов. Вследствие этого нефть после тщательного высушивания над свежепрокаленным хлористым кальцием перегонялась непосредственно из колбы Клайзена под вакуумом ($p=1$ мм Hg). При первой разгонке нефти помимо четырех широких пятидесятиградусных фракций, подвергавшихся в дальнейшем (как и у исследованных ранее нефтей Соколовой горы и Елшанки) более узкой фракционировке с отбором проб через каждые 10°С, была вначале перегонки отобрана фракция, отсутствовавшая у предыдущих нефтей и выкипающая при температуре 60—80°С при $p=1$ мм Hg.

Внешний вид полученных узких фракций весьма своеобразен. В их окраске наблюдается красноватый оттенок, быстро сгущающийся до темновишневого по мере повышения температуры кипения фракций. Наиболее специфической особенностью фракций этой нефти является то, что все они от первой до последней (со средней температурой кипения 265°С при $p=1$ мм Hg) представляют собой прозрачные жидкости. Иными словами данная нефть не содержит твердых при комнатной температуре компонентов с собственной температурой кипения при обычном давлении до 520—530°С [12]. Вязкость фракций по мере повышения температуры кипения их постепенно возрастает.

Для полученных фракций были измерены углы вращения плоскости поляризации, плотности и молекулярные веса.

Определения угла вращения плоскости поляризации производились на установке, описанной ранее [1]. Несмотря на то, что все фракции исследуемой нефти являются жидкими уже при комнатной температуре, измерения, в целях возможности сравнения результатов с аналогичными данными изученных ранее нефтей Саратовского месторождения, производились при 45°С.

Удельный вес определялся при помощи пикнометра системы Реньо с довольно большой (около 10 см³) емкостью, как среднее из 4—6 измерений. Последние производились также при температуре 45°С, создаваемой и поддерживаемой специальным термостатом с автоматической регулировкой. Колебания температуры не превышали 0,2°С.

Определения молекулярного веса производились криоскопическим методом. В качестве растворителя был использован предварительно очищенный бензол, физико-химическая характеристика которого дана в таблице 1.

Для каждой фракции измерения M производились при трех различных концентрациях ее в растворе. Полученные результаты графически изображены на рис. 1.

Как видно из рисунка, между величиной наблюдаемого молекулярного веса и концентрацией фракции в растворе существует прямая зависимость. Чем выше концентрация фракции в бензоле, тем больше

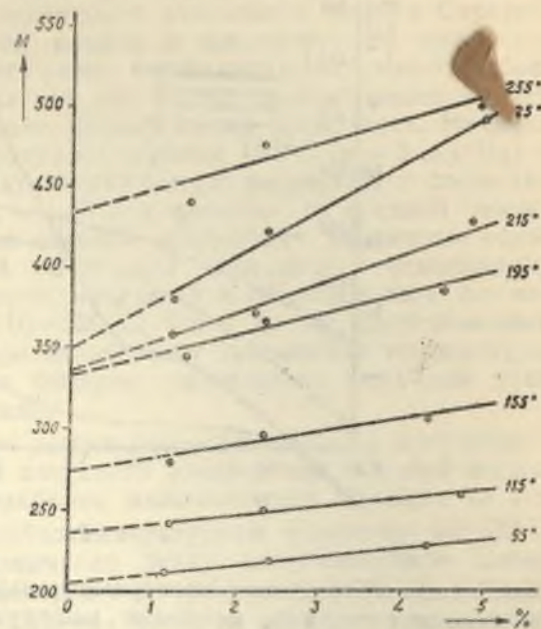


Рис. 1

Таблица 1

Физико-химические свойства	Физико-химические величины	
	найденные	взятые из таблиц
Температура кипения	80,4—80,9°С	80,8°С
Температура замерзания	5,5°С	5,5°С
Плотность d_4^{20}	0,8787	0,8791
Показатель преломления n_D^{20}	1,5012	1,50144
Угол вращения плоскости поляризации	0	0

наблюдаемый молекулярный вес. Кроме того, у отдельных фракций эта зависимость выражена далеко не одинаково и находится в тесной связи с их средней температурой кипения. Если воспользоваться для характеристики установленной зависимости величиной ΔM , численно характеризующей разницу между средним и истинным молекулярным

весом, то оказывается, что она, как и у исследованной в этом отношении легкой нефти, достигает максимального значения у фракций со средней температурой кипения 195, 215, 225 и 235°C ($p = 1$ мм Hg), т. е. у тех же фракций, у которых наблюдается и максимальная оптическая активность.

Результаты измерений угла вращения плоскости поляризации, плотности и среднего молекулярного веса, а также вычисленные на

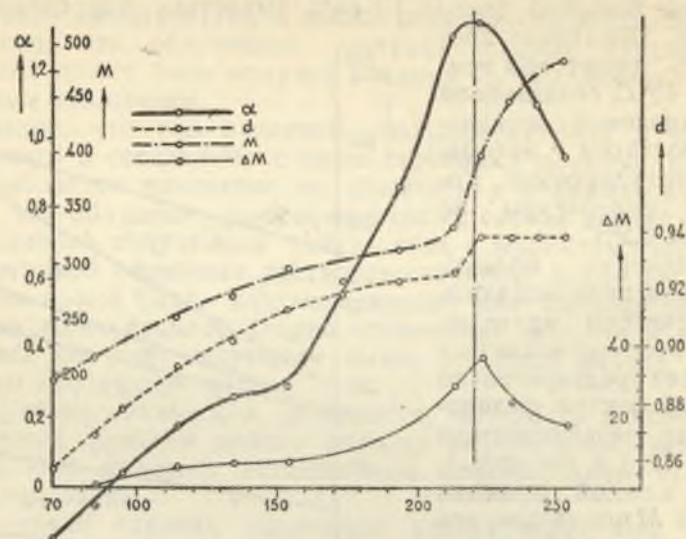


Рис. 2

основании полученных экспериментальных величин удельное и молекулярное вращения, истинный молекулярный вес и ΔM приведены в таблице 2.

Таблица 2

№№ пп	Ср. темпер. кип. фр.	d_{45}^{45}	Молекулярный вес		ΔM	Измерение α_D^{45}				[α]	M [α]	
			$M_{ср}$	$M_{ист}$		% фр. в растворе	длина трубки l	набл. α_D^{45}	при 100% фр. и l=10 см			
1	70°	0,8576	195,2	—	—	100	10	-0,14	-0,14	-0,16	-	31,2
2	85°	0,8699	217,7	217,0	0,7	.	.	-0,05	-0,05	-0,06	-	13,1
3	95°	[0,8778]	[228,5]	—	—	.	.	+0,04	+0,04	+0,05	+	11,4
4	115°	0,8937	250,0	244,0	6,0	.	.	+0,18	+0,18	+0,20	+	50,0
5	135°	0,9016	272,0	265,0	7,0	.	.	+0,26	+0,26	+0,29	+	78,9
6	155°	0,9136	295,8	288,5	7,3	.	.	+0,29	+0,29	+0,32	+	94,7
7	175°	0,9183	303,6	—	—	.	.	+0,59	+0,59	+0,64	+	194,3
8	195°	0,9229	311,3	283,3	28,0	.	.	+0,86	+0,86	+0,93	+	289,5
9	215°	0,9257	331,4	302,4	29,0	.	.	+0,65	+1,30	+1,40	+	463,5
10	225°	0,9383	394,0	357,5	36,5	37,21	.	+0,25	+1,34	+1,43	+	563,4
11	235°	0,9372	443,2	418,8	24,0	—	—	—	—	—	—	—
12	245°	0,9370	462,5	—	—	13,86	10	+0,16	+1,12	+1,20	+	555,0
13	255°	0,9368	481,7	463,5	18,2	20,07	5	+0,09	+0,90	+0,96	+	462,4

Графически зависимость некоторых величин, а именно угла вращения плоскости поляризации, плотности, среднего молекулярного веса и ΔM представлена на рисунке 2.

При обсуждении полученных в этой части работы результатов можно отметить следующее:

Масляные фракции тяжелой исследованной нефти также обладают отчетливо выраженной оптической активностью. Величина наблюдаемого угла вращения плоскости поляризации для фракций с различной температурой кипения неодинакова, что, по видимому, обусловлено различной концентрацией в них оптически активного компонента.

Зависимость величины α от температуры кипения фракций у этой нефти имеет весьма своеобразный характер, существенно отличающийся ее от других изученных по оптической активности нефтей Саратовского месторождения. Отрезок кривой в температурном интервале 100—160°C ($p = 1$ мм Hg) имеет резко выраженную выпуклость, обращенную от оси абсцисс, тогда как для исследованных ранее нефтей в этом температурном интервале кривые имели вогнутость. Начиная с фракции со средней температурой кипения 155°C ($p = 1$ мм Hg) и выше, величина оптической активности быстро возрастает и достигает максимального значения ($\alpha_{max} = 1,34^\circ$) у фракции со средней температурой кипения 225°C. Таким образом положение максимума оптической активности на кривой оптической активности — температура кипения фракции и у этой нефти находится в пределах того же интервала температур кипения 210—230°C, что у других исследованных в этом отношении нефтей. При дальнейшем повышении температуры кипения фракций наблюдается быстрое уменьшение величины угла вращения плоскости поляризации.

Наибольшее внимания при рассмотрении результатов, полученных при измерении угла вращения плоскости поляризации тяжелой нефти, заслуживает тот факт, что наиболее низкокипящие фракции ее и в особенности первая, собранная в температурном интервале 60—80°C ($p = 1$ мм Hg) обладают чрезвычайно редко встречающимся левым вращением $\alpha_D^{45} = -0,14^\circ$. Левое вращение наблюдается также у фракций со средней температурой кипения 85°C, но по своей абсолютной величине $\alpha_D^{45} = -0,05$ оно много меньше, чем у предыдущей. Начиная с фракции со средней температурой кипения 95°C, все последующие обладают уже правым вращением, возрастающим по мере повышения их температуры кипения.

Если исходить из представлений холестеринной теории оптической активности нефтей, то наблюдаемое левое вращение у низкокипящих фракций исследуемой нефти легко может быть объяснено тем, что среди оптически активных компонентов, находящихся в равновесном состоянии в этих фракциях, преобладает неразложившийся холестерин. Это обстоятельство со своей стороны дает основание предположить, что процесс образования исследованной нефти отличался известной специфичностью, обусловившей наличие избытка неразложившегося холестерина в ее легких фракциях, полученных в сравнительно мягких условиях довольно глубокого вакуума. Иными словами наблюдаемый факт находится в полном соответствии с холестеринной теорией оптической активности нефти.

Весьма своеобразна у исследуемой нефти зависимость величин плотности и среднего молекулярного веса от температуры кипения фракций. В интервале температур, отвечающих фракциям с максимальной оптической активностью кривые $d = f'(t_{ср}^c)$ и $M_{ср} = f_2(t_{ср}^c)$ характеризуются резким подъемом, что лишь в очень слабой степени и только на кривой молекулярного веса наблюдалось при исследовании нефти Елшанки.

Величина молекулярного веса для фракции с максимальной оптической активностью равна 394, т. е. является несколько меньшей, чем аналогичная константа у соответствующих фракций других Саратовских нефтей; у последних величина M для фракций, обладающих максимальной оптической активностью лежит в пределах 400—420.

Изученная зависимость наблюдаемой величины молекулярного веса, определяемого криоскопическим методом, от концентрации фракции в растворе, показывает, что численное значение истинного моле-

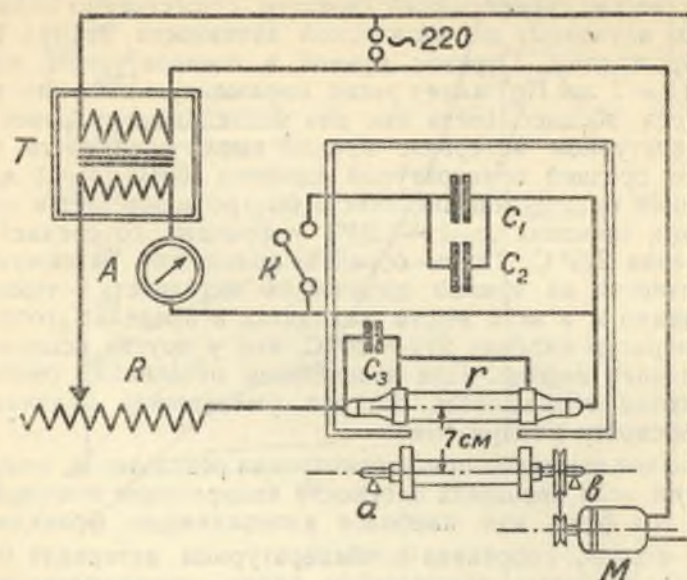


Рис. 3

кулярного веса, как и в предыдущем случае легкой нефти, представляет собой для всех фракций величину несколько меньшую, чем средний молекулярный вес, определяемый согласно существующему ГОСТ'у. Разницу между этими величинами у фракций с различной температурой кипения характеризует кривая $\Delta M - \text{ср} t^\circ$ кипения фракции. Она имеет весьма своеобразный ход. У фракций со средней температурой кипения до 155°C кривая почти параллельна оси абсцисс. Затем ΔM быстро возрастает, достигает максимума у фракции со средней температурой кипения 205°C , после чего довольно быстро уменьшается. Иными словами наблюдается та же закономерность, что и на кривой определяющей изменение оптической активности в зависимости от температуры кипения.

Подтверждение намеченной в предыдущем исследовании связи между величиной оптической активности и ΔM , свидетельствующей о том, что фракции, содержащие большее количество компонентов с реактивными группами, обладают и большей оптической активностью, также хорошо согласуется с холестеринной теорией оптической активности нефти, т. к. холестерин, как известно, относится к числу спиртов нафтенового ряда.

С той же целью сопоставления результатов, получаемых при соответствующей обработке фракций и растворов стеринов было проведено изучение влияния на величину оптической активности фракции времени облучения ее ультрафиолетовым светом.

Облучение производилось на специально сконструированной для этой цели установке, схема которой представлена на рис. 3.

Источником ультрафиолетового света служила кварцевая лампа типа КП-4, питаемая от городской осветительной сети ($\sim 220\text{V}$), через понижающий трансформатор. Лампа помещалась горизонтально внутри тонкого деревянного кожуха, вблизи от прямоугольного окна, прорезанного в передней стенке кожуха и при желании могущего закрываться увиолевым светофильтром. Снаружи, против окна, парал-

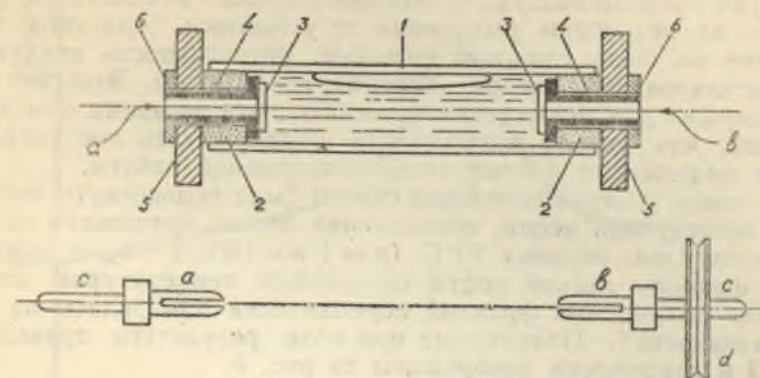


Рис. 4

льно лампе и всегда на одном и том же расстоянии от нее при помощи специальных пластинок с прорезами устанавливалась кварцевая трубка с облучаемой фракцией.

Разработанная для проведения эксперимента конструкция трубки давала возможность использовать ее не только в качестве сосуда для облучения, но и в качестве поляризметрической трубки. Схема этого комбинированного сосуда приведена на рис. 4.

В корковые пробки (2), закрывающие с обоих концов отверстия кварцевой трубки (1), были вставлены латунные трубочки (4), отверстия которых внутри закрывались плоскопараллельными стеклами (3). Наружные концы латунных трубок были снабжены винтовыми нарезками, с помощью которых они скреплялись с металлическими дисками (5), игравшими роль оправок поляризметрических трубок и позволявшими легко и просто совмещать ось трубки с оптической осью поляриметра.

Описанная конструкция позволила избежать многократного переливания облучаемой фракции из сосуда для облучения в поляризметрическую трубку и обратно. Последнее крайне нежелательно, т. к. неизбежно привело бы к частичной потере фракции и при частых промерах очень скоро сделало бы невозможным продолжение опыта. Кроме того, согласно работам Виндауса, соприкосновения облучаемых растворов стеринов с окружающим воздухом следует избегать, в связи с чем оказалось бы необходимым создать условия для проведения облучения и переливания фракции в атмосфере инертного газа. Применение описанного выше комбинированного сосуда делает ненужным выполнение этих условий, значительно усложняющих проведение эксперимента.

Для обеспечения возможно большей равномерности облучения установленная перед ртутной лампой трубка с исследуемой фракцией была снабжена дополнительным устройством, позволяющим приводить ее в непрерывное равномерное вращательное движение. Для этого

в каналы латунных трубок (4) вводились штепсельки (*a* и *b*), оканчивающиеся осями. Концы осей помещались в подшипники, установленные на передней стенке кожуха ртутной лампы. К одной из осей был прикреплен шкив (*d*), соединенный погонным ремнем с мотором Уоррена, приводившим во вращательное движение со скоростью 20 оборотов в минуту кварцевую трубку с облучаемой фракцией.

Во избежание могущего иметь место при облучении термического эффекта трубка с исследуемой фракцией охлаждалась до комнатной температуры потоком воздуха от обычного осевого вентилятора, расположенного на некотором расстоянии от установки. Для того, чтобы охлаждение не было слишком сильным, интенсивность воздушного потока регулировалась числом оборотов вентилятора. Этот же поток воздуха служил для охлаждения нагревающейся во время опыта ртутной лампы, что давало возможность поддерживать постоянным ее режим на протяжении многих часов непрерывной работы.

Облучению ультрафиолетовым светом были подвергнуты масляная фракция исследуемой нефти, обладающая левым вращением со средней температурой кипения 70°C ($p = 1 \text{ мм Hg}$), а также правовращающая фракция легкой нефти со средней температурой кипения 175°C . Для облучаемых фракций периодически измерялась их оптическая активность*. Полученные при этом результаты приведены в таблице 3 и графически изображены на рис. 5.

Таблица 3

Время облучения	Нефть легкая со средн. температурой кипения 175°C при $p = 1 \text{ мм Hg}$		Нефть тяжелая со средн. температурой кипения 70°C при $p = 1 \text{ мм Hg}$
	1 проба	2 проба	
1 0 ч. 00 м.	+ 0,21	+ 0,21	- 0,10
2 2 " 30 "	+ 0,20		
3 4 " 00 "			- 0,08
4 6 " 30 "	+ 0,23		
5 8 " 00 "		+ 0,24	- 0,06
6 12 " 00 "		+ 0,26	- 0,04
7 12 " 05 "	+ 0,26		
8 15 " 25 "	+ 0,30		
9 16 " 00 "		+ 0,27	- 0,02
10 17 " 45 "	+ 0,29		
11 20 " 00 "		+ 0,40	0,00
12 21 " 00 "	+ 0,45	+ 0,23	
13 24 " 00 "			+ 0,03
14 26 " 15 "	+ 0,28		
15 28 " 00 "			+ 0,06
16 28 " 35 "	+ 0,26		
17 33 " 05 "	+ 0,25		
18 36 " 35 "	+ 0,24		

На основании полученных данных можно сказать, что облучение ультрафиолетовым светом оказывает существенное влияние на оптическую активность фракций нефти.

Несмотря на то, что изменение величины угла вращения в зависимости от времени облучения фракции и не обладает строгой повторяемостью, однако, общий характер экспериментально установленного изменения этой способности под влиянием ультрафиолетового облучения может быть представлен с достаточной определенностью.

* В проведении этих измерений принимала участие студентка Файфман.

У фракции легкой нефти, обладающей правым вращением, величина угла вращения плоскости поляризации по мере увеличения времени облучения сначала быстро возрастает, доходит до некоторого максимума, а затем также быстро уменьшается, достигая приблизительно первоначального значения. Что касается левовращающей фракции тяжелой нефти, то увеличение времени облучения ее ультрафиолетовым светом приводит сначала к постепенному уменьшению абсо-

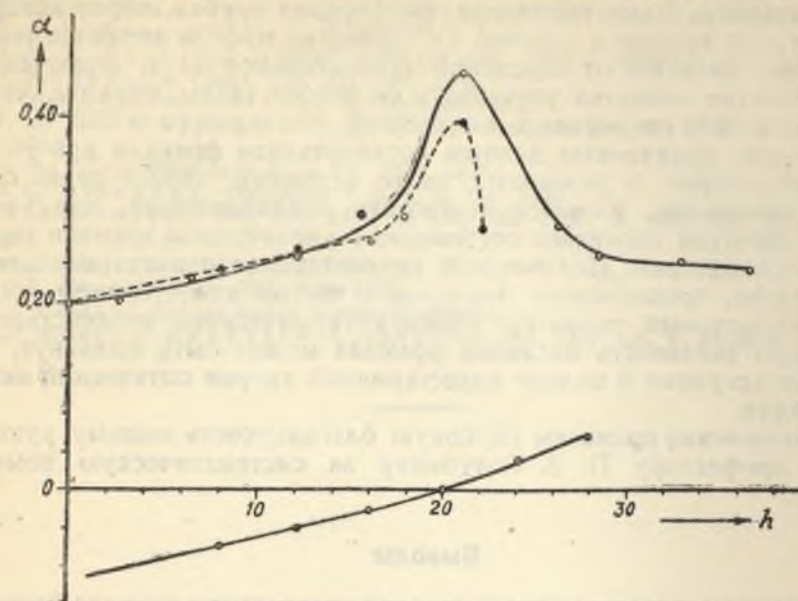


Рис. 5

лютой величины угла вращения плоскости поляризации, затем облучаемая фракция становится оптически недействительной и, наконец, приобретает растущую по времени способность вращать плоскость поляризации вправо.

Описанные явления могут рассматриваться, как аргументы, говорящие в пользу холестеринной теории оптической активности нефти.

Действительно, с этой точки зрения действие ультрафиолетового света на фракцию, представляющую собой равновесную систему из левовращающего холестерина и правовращающих продуктов его распада, приводит к распаду имеющегося в ней еще неразложившегося холестерина, а, следовательно и увеличению концентрации правовращающих продуктов распада; этим и объясняется наблюдаемое по мере увеличения времени облучения постепенное возрастание величины α . Слишком продолжительное облучение может быть вызывает процесс разложения оптически активного компонента, что и сопровождается спадом кривой. Что касается левовращающей фракции тяжелой нефти, то в этом случае аналогичный процесс распада преобладающего в ней неразложившегося холестерина приводит к постепенному уменьшению угла вращения плоскости поляризации по своей абсолютной величине, затем к установлению равновесия право- и левовращающих продуктов, и, наконец, к перемене знака оптической активности.

С целью выяснения термической устойчивости оптически активного компонента нефти фракция тяжелой нефти со средней температурой кипения 70°C ($p = 1 \text{ мм Hg}$), обладающая способностью вращать

плоскость поляризации влево, была подвергнута нагреванию без доступа воздуха в течение 1 ч. 45 мин. при температуре 350°С. Для этого фракция помещалась в запаянные толстостенные стеклянные трубки, один из концов которых оттягивался и загибался в виде крючка. С помощью этих крючков трубки подвешивались к специальному приспособлению, прикрепленному к асбестовой крышке, закрывающей отверстие вертикальной муфельной печи. В центре асбестовой крышки была укреплена фарфоровая трубка, через которую на асбестовой пробке в рабочее пространство муфеля вводился термометр. Печь питалась от городской осветительной сети. Включенный в цепь реостат позволял установить ее режим таким образом, чтобы в течение опыта сохранялась неизменной температура в 350°С.

Согласно полученным данным исследованная фракция при термической обработке в указанных выше условиях теряет свою оптическую активность. Кажется вероятным предположение, что уменьшение α до нуля протекает постепенно с увеличением времени термического воздействия. Полученный результат аналогичен результатам исследования, проведенного Энглером с чистым холестерином, в силу чего наблюдаемый характер влияния термического воздействия на оптическую активность масляной фракции может быть выдвинут, как еще один аргумент в пользу холестеринной теории оптической активности нефти.

В заключение приносим глубокую благодарность нашему руководителю профессору П. В. Голубкову за систематическую помощь в работе.

Выводы

1. Изучены, в зависимости от средней температуры кипения фракции, плотность, молекулярный вес и способность вращать плоскость поляризации для новой нефти, являющейся наиболее тяжелой из всех нефтей Саратовского месторождения.

2. На кривой угол вращения плоскости поляризации обнаружен максимум ($\alpha_{\max} = 1,34^\circ$), величина которого является средней между значениями α_{\max} изученных ранее нефтей Елшанки ($\alpha_{\max} = 1,60^\circ$), Соколовой горы ($\alpha_{\max} = 1,13^\circ$) и легкой нефти ($\alpha_{\max} = 1,09^\circ$).

3. У низкокипящих фракций исследуемой нефти обнаружена отчетливо выраженная способность вращать плоскость поляризации влево, что до настоящего времени наблюдалось лишь в исключительных редких случаях.

4. Фракция с максимальной оптической активностью тяжелой нефти обладает той же средней температурой кипения, но несколько меньшим молекулярным весом ($M_{\text{ср}} = 390$) чем аналогичные фракции нефтей, исследованных ранее ($M_{\text{ср}} \cong 420$).

5. На основании полученных экспериментальных данных для исследованных фракций вычислены удельное и молекулярное вращение, а также величина ΔM .

6. На кривой ΔM — средняя температура кипения фракции, так же как и у легкой нефти наблюдается отчетливо выраженный максимум, положение которого практически совпадает с положением максимума на кривой, характеризующей оптическую активность исследуемой нефти.

7. Разработана и предложена конструкция сосуда, который одновременно может служить поляриметрической трубкой и сосудом для облучения.

8. Результаты, полученные при изучении влияния ультрафиолетового света и термической обработки масляных фракций говорят в пользу холестеринной теории оптической активности нефти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Коваленко, Э. Шкода и Е. Кашковская. Уч. Зап. СГУ, Хим. сб., 1951.
2. Н. И. Коваленко и Г. Светличная. Уч. Зап. СГУ, Хим. сб., 1955.
3. А. К. Косс. ЖРФХО т. 43, 697, 1911.
4. М. А. Ракузин. ЖРФХО т. 38 (1) 1086, 1906 и ЖРФХО 1129—1134, 1906.
5. Маркусон. Chem. Ztg. 317, 391, 1908.
6. Энглер. Petroleum Congr. П. Бухарест, 1907.
7. Н. Д. Зелинский и К. П. Лавровский. Ber. 60, 1793, 1927, Ber. 61, 1291, 1928.
8. Энглер. Petroleum II, № 23, 1024, 1907.
9. С. А. Нейфах. Биохимия т. 5, в. 3, 348, 1940.
10. А. Виндаус. 489, 252, 1931; А. 492, 226, 1932; А. 493, 259, 1932; А. 499, 188, 1932.
11. F. Askew, Angus, Bourdillon J., Webster F. и др. Proc. 10/B 76, 91, 1930, Proc. 108, 340, 1931; Proc. 109, 488, 1902.
12. Рыбак. Анализ нефти и нефтепродуктов.
13. Феиске, Карнахен и Брестон. Ind. End. Ch. V. 34 № 5, 1943.

Ш. Ш. ШЕХТЕР

ОСЦИЛЛЯТОР С ТРЕНИЕМ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Ниже дается решение задачи об осцилляторе с трением в квантовой механике. Уравнению движения

$$\ddot{x} + 2\delta\dot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

соответствует лагранжиан

$$L = \left\{ \frac{\mu}{2} \dot{x}^2 + \mu\delta x\dot{x} - \frac{\mu\omega_0^2 x^2}{2} + \mu\delta^2 x^2 \right\} e^{2\delta t},$$

а, следовательно, гамильтониан

$$H = \frac{p^2}{2\mu} e^{-2\delta t} - \frac{\delta(xp + px)}{2} + \frac{\mu\omega_1^2 x^2}{2} e^{2\delta t},$$

где

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \delta^2.$$

Отсюда обычным путем получаем оператор Гамильтона и волновое уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} e^{-2\delta t} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + i\hbar\delta x \frac{\partial \psi}{\partial x} + \left[\frac{\mu\omega_1^2 x^2}{2} e^{2\delta t} + i\hbar \frac{\delta}{2} \right] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

Мы заменили в классической функции Гамильтона член δxp (или δpx) симметричным выражением $\frac{\delta(xp + px)}{2}$, что сделало соответствующий оператор эрмитовым. Легко проверить, что гамильтониан указанного вида удовлетворяет уравнению движения в операторном виде

$$\widehat{V} = [\widehat{H}\widehat{V}] + \frac{\partial \widehat{V}}{\partial t} = -\omega_0^2 \widehat{X} + 2\delta \widehat{X}.$$

Введем вместо переменных (x, t) переменные (z, t) , где $z = xe^{\delta t}$. Преобразованное к этим переменным волновое уравнение имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \psi'' + \frac{\mu\omega_1^2 z^2}{2} \psi + i\hbar \frac{\delta}{2} \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

Будем искать решение в виде

$$\psi(z, t) = \psi(z) e^{-\frac{i}{\hbar} (E + \frac{i\hbar\delta}{2}) t}.$$

Для функции $\psi(z)$ получаем обычное уравнение гармонического осциллятора

$$-\frac{2\mu}{\hbar^2} \psi'' + \frac{\mu\omega_1^2 z^2}{2} \psi = E\psi.$$

Конечные и нормированные функции рассматриваемой задачи могут быть записаны в виде:

$$\psi_n = N e^{-\frac{\mu\omega_1}{2\hbar} x^2 e^{2\delta t}} H_n \left(\sqrt{\frac{\mu\omega_1}{\hbar}} e^{\delta t} x \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \left(E_n + \hbar \frac{\delta}{2} \right) t},$$

где

$$N = \left(\frac{\mu\omega_1}{\hbar} \right)^{1/4},$$

H_n — полиномы Чебышева-Эрмита соответствующего порядка,
 E_n — представляет собой формальное обозначение величины $\hbar\omega_1 \left(n + \frac{1}{2} \right)$.

При $t=0$ эти функции переходят в осцилляторные функции с частотой $\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}$. При $\delta=0$ они переходят в обычные осцилляторные функции. При помощи этих функций получаем для среднего значения отклонения

$$\overline{x_{nt}^2} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{\mu\omega_1} e^{-2\delta t} = \overline{x_{n_0}^2} e^{-2\delta t}.$$

Модель затухающего осциллятора, оказавшаяся столь плодотворной в классической физике, может быть использована также и в квантовой механике.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Ю. Г. Альтшулер. Измерение электрических свойств жидкостей в сантиметровом диапазоне	3
Н. В. Котосонов. Вариационный метод измерения Д. П. веществ в сантиметровом диапазоне	9
З. И. Ориатская, О. Козина. Электропроводность вольфрамата натрия	21
З. И. Кирьяшкина, О. К. Шаталова. Изучение электропроводности различных сплавов висмута	29 ✓
З. И. Кирьяшкина, В. А. Носова, В. В. Остробородова. Фотоэлектрические свойства сернистого кадмия	35 ✓
А. Д. Степухович, Ю. С. Брусиловская. Стерические факторы обратной реакции связывания атомарного водорода пропиленом	41
А. Д. Степухович, Ю. С. Брусиловская. Константы скоростей и равновесия обратимой реакции связывания атомарного водорода пропиленом	51
Н. И. Коваленко, З. Шкода, Е. Кашковская. Оптическая активность, плотность и молекулярный вес масляных фракций нефтей Саратовского месторождения. Сообщение I.	59
Н. И. Коваленко, Г. Светличная. Оптическая активность, плотность и молекулярный вес масляных фракций нефтей Саратовского месторождения. Сообщение II.	67
Н. И. Коваленко, Н. Шмарковская. Оптическая активность, плотность и молекулярный вес масляных фракций нефтей Саратовского месторождения. Сообщение III.	73
Ш. Ш. Шехтер. Осциллятор с трением в квантовой механике	85

Техредактор А. Р. Гончаренко

Корректор Б. М. Кромиды

Сдано в набор 8/VII—53 г. Подписано к печати 31/VII 54 г. БЦ 13990. Тираж 1000. Бумага 70 × 108¹/₁₆. Печ. листов 7,53. Уч. изд. 48 Зак. 1864. Цена 4 руб.

Типография № 4 Углетехиздата. Харьков, Энгельса, 11.