

# УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

т. XVI

ТРУДЫ ХИМИЧЕСКОГО  
ФАКУЛЬТЕТА

ВЫПУСК V

# УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

## ТРУДЫ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

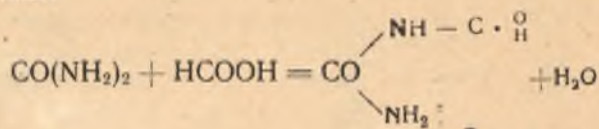
ВЫПУСК V

Д. Е. ДИОНИСЬЕВ и Н. З. РУДЕНКО

## ТРОЙНАЯ СИСТЕМА, ОБРАЗОВАННАЯ ИЗ МОЧЕВИНЫ, САЛИЦИЛОВОЙ И АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТ

Взаимодействие мочевины с карбоновыми кислотами ароматического ряда мало изучено. В литературе имеются данные, что с минеральными кислотами мочевины дает следующие соединения:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  [1].

Исследования взаимодействия мочевины с органическими карбоновыми кислотами методами физико-химического анализа касались, главным образом, кислот жирного ряда. Так, система мочевины—уксусная кислота изучена была Креманом с сотрудниками [2], Пушиным и Риковским [3], А. С. Ветровым [4] и А. Г. Бергманом и М. Н. Кузнецовой [5]. Все эти исследователи нашли, что мочевины с уксусной кислотой образует соединение состава  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ . Кроме того, А. Г. Бергманом и М. Н. Кузнецовой произведено обширное исследование взаимодействия мочевины с муравьиной, пропионовой, масляной, валерьяновой, пеларгоновой, лауриновой, пальмитиновой и стеариновой кислотами, а также тройной системы: мочевины—вода—уксусная кислота [6]. Они нашли, что мочевины с муравьиной кислотой реагирует с выделением воды по уравнению:



С пропионовой кислотой мочевины дает соединение состава  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ . Масляная, валерьяновая и пеларгоновая кислоты соединений не дают. Мочевины с лауриновой кислотой дает расслоение. Пальмитиновая и стеариновая кислоты практически не растворяют мочевины [5]. С пикриновой кислотой мочевины дает соединение состава  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мочевины была очищена повторной перекристаллизацией из воды и имела температуру плавления  $133^\circ$ .

По литературным данным [7]  $t$ -ра плавления мочевины равна  $132,7^\circ$ , удельный вес при  $20^\circ$  равен 1,335. Мочевины является очень слабым ос-

нованием, константа электролитической диссоциации  $K = 1,5 \cdot 10^{-14}$  при  $25^\circ$  [7].

Мочевина является главнейшим конечным продуктом азотистого обмена в организме человека и млекопитающих. Взрослый человек выделяет ее вместе с мочой в количестве 28—30 г. в день.

Препарат для исследования хранился в эксикаторе над едким натром.

Салициловая кислота кристаллизуется в виде бесцветных игл, плавящихся при  $155^\circ$  [7],  $156$ — $157^\circ$  [8], удельный вес  $d=1,484$  при  $20^\circ$ . Константа электролитической диссоциации  $K_1 = 1,06 \cdot 10^{-9}$  [7] и  $K_2 = 3,6 \cdot 10^{-14}$  при  $25^\circ$  [10]. После перекристаллизации, взятая нами салициловая кислота имела температуру плавления  $156^\circ$ .

Исследование производилось визуальным методом термического анализа с применением термометра, позволяющего производить измерения с точностью до  $0,25^\circ$ . Эвтектическая температура наблюдалась по останков понижению температуры в момент исчезновения жидкой фазы. Расплавы во всех случаях были прозрачны и не возгонялись. Для каждого состава приходилось готовить новую смесь, так как даже свежеприготовленные смеси отличались склонностью к смолообразованию при малейшем их перегреве.

### Система: МОЧЕВИНА — САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА

По исследованиям Р. Кремана [2], система салициловая кислота — мочевина дает соединение в отношении компонентов 1 : 1.

Табл. 1

№ п.п.	Молекулярные %	Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4OHCOOH$	
1	0	133
2	5	127
3	10	120
4	15	114
5	20	109
6	21,5	105
7	23	102
8	25	103
9	27,5	104,5
10	30	105
11	33,4	106
12	35	104
13	37,5	101
14	40	105,5
15	45	110
16	50	112
17	55	110
18	57,5	108,5
19	60	107
20	62,5	113
21	65	118
22	70	127
23	75	133
24	80	138,5
25	90	148
26	100	156

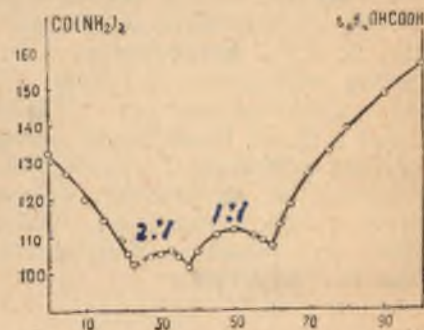


Рис. 1.

Как видно из табл. 1 и рис. 1, салициловая кислота образует с мочевиной два конгруэнтных соединения:

- 1)  $C_6H_4OHCOOH \cdot CO(NH_2)_2$  с т. пл.  $112^\circ$  и
- 2)  $C_6H_4OHCOOH \cdot 2CO(NH_2)_2$  с т. пл.  $106^\circ$ .

Такой состав соединений подтверждается данными элементарного анализа:

Для 1-го соединения:

Найдено	Вычислено
C = 48,1%	C = 48,5%
H = 4,5%	H = 4,55%
O = 33,48%	O = 32,3%
N = 13,92%	N = 14,1%

Для 2-го соединения:

Найдено	Вычислено
C = 41%	C = 41,8%
H = 5%	H = 5,0%
O = 32,5%	O = 31,0%
N = 21,5%	N = 21,7%

Элементарный анализ показал, что образование соединений происходит не за счет выделения воды.

Образование 1-го соединения состава 1 : 1 объясняется тем, что салициловая кислота является сравнительно сильной кислотой, на что указывает вышеприведенная ее константа диссоциации, и с слабым основанием — мочевиной она дает соединение, подобное соединениям с вышеприведенными неорганическими кислотами и с пикриновой кислотой.

Второе соединение  $C_6H_4OHCOOH \cdot 2CO(NH_2)_2$  мало прочное, так как 2-я константа диссоциации салициловой кислоты незначительна и равна  $K_2 = 3,6 \cdot 10^{-14}$ . Что касается таких более сильных оснований, как мета-фенилендиамин ( $K = 2,3 \cdot 10^{-8}$ ) и  $\beta$ -нафтиламин ( $K = 1,29 \cdot 10^{-9}$ ), то они с салициловой кислотой дают только по одному соединению состава  $C_6H_4OHCOOH$  с  $C_6H_4(NH_2)_2$  [12, 13] и  $C_6H_4OHCOOH \cdot \beta$ - $C_{10}H_7-NH_2$  [12, 13, 14].

Система салициловая кислота — мочевина имеет три эвтектические точки и два максимума. 1-я эвтектическая точка при  $96^\circ$  соответствует 77 мол % мочевины, 2-я точка при  $101^\circ$  соответствует 62,5 мол % мочевины и 3-я — при  $107^\circ$  соответствует 40 мол % мочевины.

Первый максимум при  $106^\circ$  соответствует 66,6 мол % мочевины и 33,3 мол % салициловой кислоты и указывает на образование соединения в отношении мочевины к салициловой кислоте, как 2 : 1. Второй максимум при  $112^\circ$  соответствует 50 мол % мочевины и салициловой кислоты. При таком соотношении компонентов образуется соединение в отношении компонентов 1 : 1. Оба соединения окрашены в желтоватый цвет.

### Система: МОЧЕВИНА — АНТРАНИЛОВАЯ КИСЛОТА

Антраниловая кислота кристаллизуется в виде белых листочков [15], плавящихся при  $145^\circ$  [9]. Она является слабой кислотой, имея константу электролитической диссоциации  $K = 1,1 \cdot 10^{-5}$  [7].

При исследовании этой системы было выполнено 22 определения (табл. 2, рис. 2).

Табл. 2

№ п.п.	Молекулярные %	Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4NH_2COOH$	
1	0	133
2	5	130
3	10	125
4	15	119
5	20	115
6	25	111
7	30	105
8	35	100

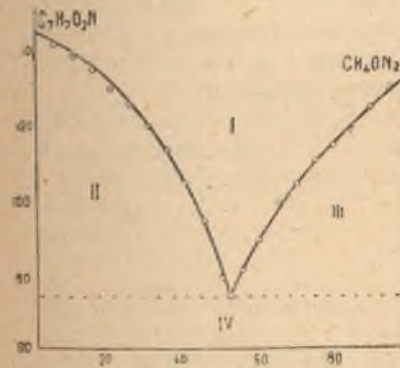


Рис. 2.

№№ п.п.	Молекулярные %/%	Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4NH_2COOH$	
9	40	90
10	45	82
11	48	75
12	50	80
13	55	95
14	60	105
15	65	114
16	70	120
17	75	126
18	80	130
19	85	135
20	90	139
21	95	142
22	100	145

Кривая плавкости свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами в системе и состоит из двух ветвей, вогнутых к оси состава. Эвтектической точке при температуре плавления в  $75^\circ$  соответствует 52 мол % мочевины и 48 мол % антралиловой кислоты. Начиная с 70 мол % до 20 мол % антралиловой кислоты, смесь при малейшем перегревании превращается в смолу. Смолы были совершенно прозрачны — от светложелтого до коричневого цвета.

### Система: САЛИЦИЛОВАЯ — АНТРАНИЛОВАЯ КИСЛОТЫ

При исследовании данной системы было сделано 21 определение (табл. 3, рис. 3).

Табл. 3

№№ п.п.	Молекулярные %/%	Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4NH_2COOH$	
1	0	156
2	5	152
3	10	147
4	15	143
5	20	139
6	25	136
7	30	133
8	35	129
9	40	126
10	45	124
11	50	123
12	55	122
13	60	124
14	65	125
15	70	126
16	75	128
17	80	130
18	85	132
19	90	137
20	95	140
21	100	145

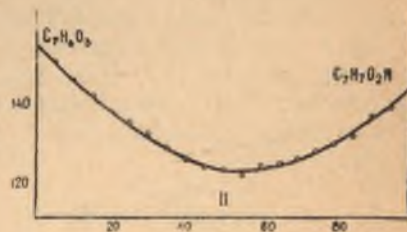


Рис 3

Салициловая кислота с антралиловой кислотой дают непрерывный ряд твердых растворов. Минимальная точка плавления в  $122^\circ$  имеет состав в 45 мол % салициловой кислоты.

Известны случаи, когда органические кислоты дают непрерывный ряд твердых растворов. Н. С. Курнаков и А. А. Эдельман [16], позже Н. Н. Ефремов [17], изучая

методом плавкости систему стеариновая — пальмитиновая кислоты, установили непрерывный ряд твердых растворов, не подвергающихся распаду. Позднее эта система была изучена В. А. Вольновой [18] по плотности, внутреннему трению и показателю преломления, а также О. А.

Осиповым [14] — по поверхностному натяжению. Они получили изотермы с максимумом, который говорит о наличии молекулярного соединения в отношении компонентов 1:1 в жидком состоянии. Подобное соединение 1:1 было обнаружено при исследовании системы салициловая — бензойная кислоты методом внутреннего трения Курнаковым Н. С. и Штеричной Э. Б. [19] и по поверхностному натяжению — О. А. Осиповым [14], в то время, как диаграммы плавкости, изученные Н. С. Курнаковым [19], имели только простую эвтектику. Не исключена возможность образования подобного молекулярного соединения между салициловой и антралиловой кислотами в расплавленном состоянии, тем более, что эти кислоты имеют значительную разницу в константах электролитической диссоциации. При исследовании этой системы другими методами физико-химического анализа возможно будет выявить взаимодействие между ними.

### ТРОЙНАЯ СИСТЕМА

Бинарная система  $C_6H_4NH_2COOH - C_6H_4OHCOOH \cdot CO(NH_2)_2$ .

Табл. 4

№№ п.п.	Молекулярные %/%	Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4OHCOOH \cdot CO(NH_2)_2$	
1	0	145
2	5	143
3	10	140
4	15	138
5	20	135
6	25	132
7	30	129
8	35	125
9	40	119
10	45	112
11	50	105
12	55	98
13	60	90
14	62,5	82
15	65	85
16	70	90
17	75	95
18	80	101
19	85	103
20	90	104
21	92,5	104
22	95	110
23	100	112

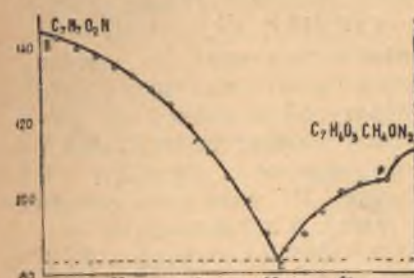


Рис. 4

Система имеет одну эвтектическую точку:  $82^\circ$  и 37,5 мол % антралиловой кислоты.

Точка Р является переходной точкой.

По линии АР выпадают кристаллы молекулярного соединения.

Под влиянием 3-го компонента антралиловой кислоты происходит распад молекулярного соединения на свои компоненты, и по линии РЕ выпадают кристаллы мочевины.

### БИНАРНАЯ СИСТЕМА $C_6H_4NH_2COOH - C_6H_4OHCOOH \cdot 2CO(NH_2)_2$

Результаты исследования данной системы приведены в табл. 5 и на рис. 5.

Табл. 5

№№ п.п.	Молекулярные %%		Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4NH_2COOH$	$C_6H_4ONCOOH \cdot 2CO(NH_2)_2$	
1	100	0	145
2	95	5	141
3	90	10	139
4	85	15	135
5	80	20	133
6	75	25	130
7	70	30	126
8	65	35	119
9	60	40	111
10	55	45	104
11	50	50	95
12	45	55	88
13	40	60	78
14	35	65	70
15	32	68	65
16	30	70	76
17	25	75	85
18	20	80	89
19	15	85	92
20	10	90	95
21	7,5	92,5	95
22	5	95	100
23	0	100	106

траниловой кислоты и по линии PE выпадают кристаллы низкоплавкого компонента мочевины.

Взаимодействие антраниловой кислоты со смесью состава из 20 мол. % мочевины — 80 мол. % салициловой кислоты указано в табл. 6 и на рис. 6.

Табл. 6

№№ п.п.	Молекулярные %%		Т-ра выделения первых кристаллов
	$CO(NH_2)_2$	$C_6H_4ONCOOH$	
1	0	0	145
2	1	4	142
3	2	8	140
4	3	12	135
5	4	16	132
6	6	20	129
7	6	24	125
8	7	28	121

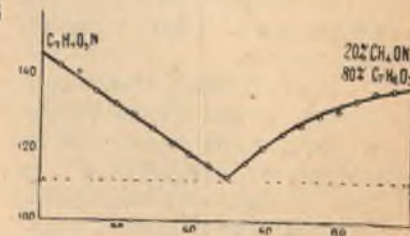


Рис. 6.

Если антраниловая кислота дает с салициловой кислотой непрерывный ряд твердых растворов, то смесь,

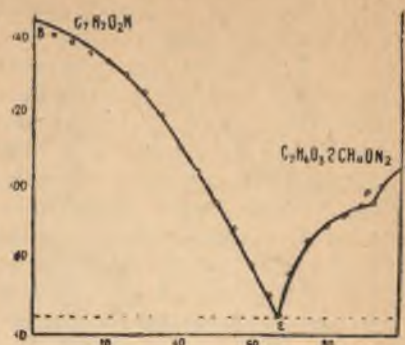


Рис. 5.

Из данных табл. 5 и рис. 5 видно, что антраниловая кислота с соединением состава  $C_6H_4ONCOOH \cdot 2CO(NH_2)_2$  не вступает во взаимодействие и кривая имеет одну эвтектику с температурой плавления  $65^\circ$ , которой соответствует 32 мол. % антраниловой кислоты. В точке P, имеющей состав 7,5 мол. % антраниловой кислоты и 92,5 соединения 1 : 2, плавящийся при  $95^\circ$ , происходит распад молекулярного соединения под влиянием ан-

Продолжение табл. 6

№№ п.п.	Молекулярные %%		Т-ра выделения первых кристаллов
	$CO(NH_2)_2$	$C_6H_4ONCOOH$	
9	8	32	118
10	9	36	115
11	10	40	112
12	11	44	116
13	12	48	120
14	13	52	124
15	14	56	126
16	15	60	128
17	16	64	130
18	17	68	133
19	18	72	135
20	10	76	136
21	20	80	137

в которой имеется 20 мол. % мочевины и 80 мол. % салициловой кислоты, с антраниловой кислотой образует эвтектику при  $112^\circ$  состава: 50 мол. % антраниловой кислоты, 10 мол. % мочевины и 40 мол. % салициловой кислоты.

Результаты исследования взаимодействия антраниловой кислоты со смесью, состоящей из 80 мол. % мочевины и 20 мол. % салициловой кислоты, представлены в табл. 7 и на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что система имеет одну эвтекти-

Табл. 7

№№ п.п.	Молекулярные %%			Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4NH_2COOH$	$CO(NH_2)_2$	$C_6H_4ONCOOH$	
1	100	0	0	145
2	95	4	1	141
3	90	8	2	139
4	85	12	3	135
5	80	16	4	132
6	75	20	5	126
7	70	24	6	120
8	65	28	7	114
9	60	32	8	105
10	55	36	9	98
11	50	40	10	90
12	45	44	11	80
13	40	48	12	70
14	35	52	13	81
15	30	56	14	91
16	25	60	15	96
17	20	64	16	103
18	15	68	17	107
19	10	72	18	109
20	5	76	19	109
21	0	80	20	110

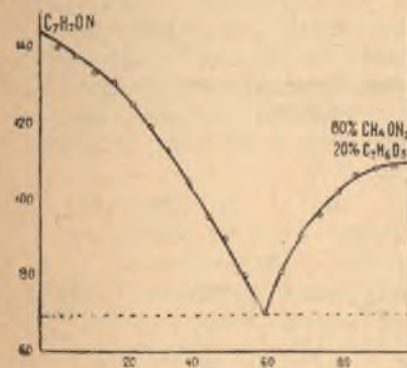


Рис. 7.

ческую точку с т-рой плавления  $71^\circ$  состава: 40 мол. % антраниловой кислоты, 48 мол. % мочевины и 12 мол. % салициловой кислоты.

Исследование системы, состоящей из мочевины и смеси 80 мол. % антраниловой кислоты и 20 мол. % салициловой кислоты, представлено в табл. 8 и на рис. 8.

Табл. 8

№№ п.п.	Молекулярные %%			Т-ра. выделения первых кристаллов
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$	
1	100	0	0	133
2	95	1	4	129
3	90	2	8	127
4	85	3	12	124
5	80	4	16	114
6	75	5	20	113
7	70	6	24	105
8	65	7	28	100
9	60	8	32	91
10	55	9	36	84
11	50	10	40	76
12	47,5	10,5	42	72
13	45	11	44	79
14	40	12	48	87
15	35	13	52	98
16	30	14	56	105
17	25	15	60	114
18	20	16	64	122
19	15	17	68	126
20	10	18	72	128
21	5	19	76	128,5
22	0	20	80	130

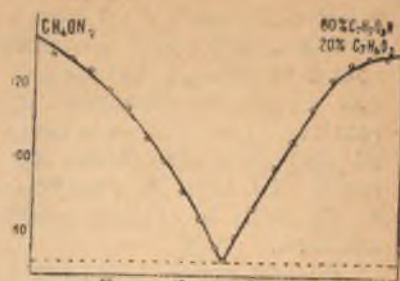


Рис. 8.

Из рис. 8 видно, что система имеет одну эвтектическую точку с т-рой плавления  $72^\circ$  состава: 47,5 мол % мочевины, 42 мол % антралиловой кислоты и 10,5 мол % салициловой кислоты.

Исследование системы, состоящей из мочевины и смеси из 50 мол % антралиловой кислоты и 50 мол % салициловой кислоты, представлено в таблице 9 и на рис. 9.

Табл. 9

№№ п.п.	Молекулярные %%			Т-ра выделения первых кристаллов
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$	
1	100	0	0	133
2	95	2,5	2,5	128
3	90	5	5	125
4	85	7,5	7,5	123
5	80	10	10	120
6	75	12,5	12,5	115
7	70	15	15	110
8	65	17,5	17,5	104
9	60	20	20	99
10	55	22,5	22,5	94
11	50	25	25	85
12	45	27,5	27,5	70
13	42,5	28,75	28,75	60
14	40	30	30	73
15	35	32,5	32,5	86
16	30	35	35	95
17	25	37,5	37,5	100

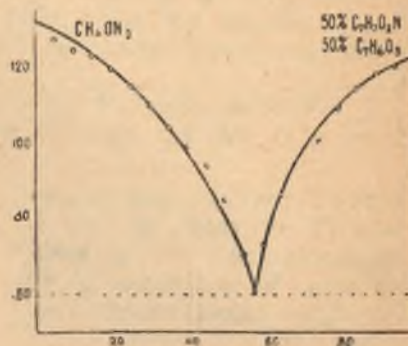


Рис. 9.

Как видно из табл. 9 и рис. 9, система имеет одну эвтектическую точку с т-рой плавления  $60^\circ$ , состоящую из 42,5 мол % мочевины, 28,75 мол % антралиловой кислоты и 28,75 мол % салициловой кислоты.

Продолжение табл. 9

№№ п.п.	Молекулярные %%			Т-ра выделения первых кристаллов
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$	
18	20	40	40	109
19	15	42,5	42,5	114
20	10	45	45	118
21	5	47,5	47,5	120
22	0	50	50	123

Табл. 10

№№ п.п.	Молекулярные %%			Т-ра выделения первых кристаллов
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$	
1	100	0	0	133
2	95	1	4	128
3	90	2	8	122
4	85	3	12	117
5	80	4	16	113
6	75	5	20	107
7	70	6	24	103
8	65	7	28	98
9	62,5	7,5	30	95
10	60	8	32	95
11	57,5	8,5	34	96
12	55	9	36	95
13	52,5	9,5	38	94
14	50	10	40	93
15	47,5	10,5	42	97
16	45	11	44	102
17	40	12	48	110
18	35	13	52	106
19	30	14	56	120
20	25	15	60	124
21	20	16	64	129
22	15	17	68	133
23	10	18	72	135
24	5	19	76	137
25	0	20	86	139

Система весьма склонна к смолообразованию. При малейшем перегреве смеси, начиная от 85 мол % до 20 мол %, мочевины осмолится. Применялись затравки—кристаллы мочевины.

Результаты исследования о взаимодействии мочевины со смесью 20 мол % антралиловой кислоты и 80 мол % салициловой кислоты представлены в табл. 10 и на рис. 10.

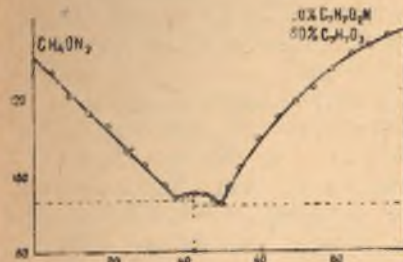


Рис. 10.

Из табл. 10 и рис. 10 видно, что система имеет две эвтектические точки. Первая эвтектическая точка с температурой плавления  $95^\circ$  соответствует 62,5 мол % мочевины, 30 мол % салициловой кислоты и 7,5 мол % антралиловой кислоты. Вторая эвтектическая точка с т-рой плавления  $93^\circ$  соответствует 50 мол % мочевины, 40 мол % салициловой кислоты и 10 мол % антралиловой кислоты.

В максимуме М соотношение мочевины с салициловой кислотой равно примерно 2:2, т. е. соответствует тому молекулярному соединению, которое имеет формулу  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH} \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и имеет температуру плавления  $105^\circ$ . Понижение т-ры плавления в максимуме до  $96^\circ$  объясняется в данном случае присутствием 8,5 мол % антралиловой кислоты.

Исследование системы, состоящей из салициловой кислоты и смеси 80 мол % антралиловой кислоты и 20 мол % мочевины, представлено в табл. 11 и на рис. 11.

Табл. 11

№№ п.п.	Молекулярные %%			Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4OHCOOH$	$CO(NH_2)_2$	$C_6H_4NH_2COOH$	
1	100	0	0	156
2	95	1	4	153
3	90	2	8	149
4	85	3	12	144
5	80	4	16	141
6	75	5	20	137
7	70	6	24	135
8	65	7	21	132
9	60	8	32	127
10	55	9	36	124
11	50	10	40	120
12	45	11	44	118
13	40	12	48	113
14	35	13	52	110
15	30	14	56	105
16	25	15	60	122
17	20	16	64	124
18	15	17	68	127
19	10	18	72	128
20	5	19	76	129
21	0	20	80	130

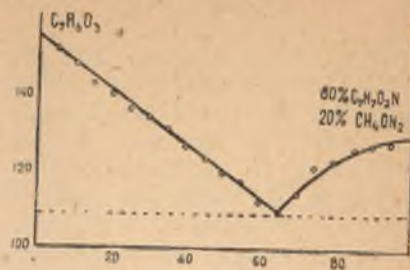


Рис. 11.

Из полученных данных видно, что система имеет простую эвтектику с т-рой плавления 110°, состоящую из 35 мол % салициловой кислоты, 52 мол % антралиловой кислоты и 13 мол % мочевины.

Исследование системы, состоящей из салициловой кислоты и смеси, состоящей из равных молекулярных количеств антралиловой кислоты и мочевины, представлено в табл. 12 и на рис. 12.

Табл. 12

№№ п.п.	Молекулярные %%			Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4OHCOOH$	$CO(NH_2)_2$	$C_6H_4NH_2COOH$	
1	100	0	0	156
2	95	2,5	2,5	152
3	90	5	5	150
4	85	7,5	7,5	147
5	80	10	10	142
6	75	12,5	12,5	138
7	70	15	15	135
8	65	17,5	17,5	130
9	60	20	20	124
10	55	22,5	22,5	119
11	50	25	25	110
12	45	27,5	27,5	103
13	40	30	30	95
14	35	32,5	32,5	89
15	30	35	35	83
16	27,5	36,25	36,25	75
17	25	37,5	37,5	77

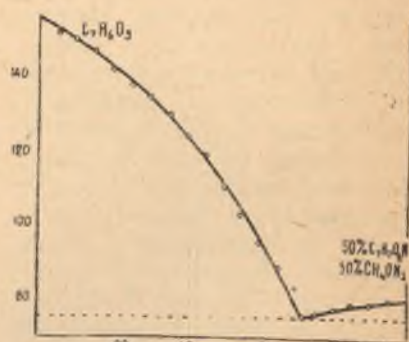


Рис. 12.

Из табл. 12 и рис. 12 видно, что система имеет одну эвтектическую точку с температурой плавления 75°, состоящую из 27,5 мол % салициловой кислоты, 36,25 мол % мочевины и 36,25 мол % антралиловой кислоты.

Обращает на себя внимание малая разность между

Продолжение табл. 12

№№ п.п.	Молекулярные %%			Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4OHCOOH$	$CO(NH_2)_2$	$C_6H_4NH_2COOH$	
18	20	40	40	78
19	15	42,5	42,5	79
20	10	45	45	79,5
21	5	47,5	47,5	80
22	0	50	50	80

Табл. 13

№№ п.п.	Молекулярные %%			Т-ра выделения первых кристаллов
	$C_6H_4OHCOOH$	$C_6H_4NH_2COOH$	$CO(NH_2)_2$	
1	100	0	0	156
2	95	1	4	152
3	90	2	8	147
4	85	3	12	141
5	80	4	16	138
6	75	5	20	134
7	70	6	24	130
8	65	7	28	127
9	60	8	32	121
10	55	9	36	114
11	50	10	40	108
12	45	11	44	104
13	40	12	48	94
14	35	13	52	78
15	30	14	56	90
16	25	15	60	99
17	20	16	64	105
18	15	17	68	107
19	10	18	72	110
20	5	19	76	113
21	0	20	80	115

т-рами плавления эвтектики и смол исходной смеси (75 и 80°). Система, начиная от 65 мол % и до 100 мол % исходной смеси, при малейшем перегреве осмоялась, что в значительной степени затрудняло работу.

Исследование системы, состоящей из салициловой кислоты и смеси, состоящей из 20 мол % антралиловой кислоты и 80 мол % мочевины, представлено в табл. 13 и на рис. 13.

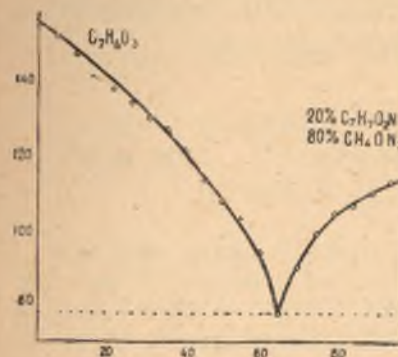


Рис. 13.

Из табл. 13 и рис. 13 видно, что система имеет эвтектическую точку с т-рой плавления 78°, состоящую из 35 мол % салициловой кислоты, 52 мол % мочевины и 13 мол % антралиловой кислоты.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что салициловая кислота образует с мочевиной два молекулярных соединения  $C_6H_4OHCOOH \cdot CO(NH_2)_2$  и  $C_6H_4OHCOOH \cdot 2CO(NH_2)_2$ .

2. Мочевина с антралиловой кислотой соединений не образует.

3. Салициловая кислота с антралиловой образует непрерывный ряд твердых растворов.

4. В тройной системе выявлены поля кристаллизации двух двойных соединений мочевины с салициловой кислотой состава  $CO(NH_2)_2 \cdot C_6H_4OHCOOH$  и  $2CO(NH_2)_2 \cdot C_6H_4OHCOOH$ .



## ЛИТЕРАТУРА

1. Beilstein.—Handbuch der organische Chemie, т. 3, стр. 42 (1927).
2. Kremann, Weber, Zechner.—Monatshette für Chemie, 46, 201 (1925).
3. Rusehin, Rikowsky.—Monatshette für Chemie, 60, 438, (1932).
4. Ветрова А. С.—«ЖОХ», т. 7, 1093 (1937).
5. Бергман А. Г. и Кузнецова М. Н.—«ЖОХ», т. 9, вып. 7 (1939).
6. Бергман А. Г. и Кузнецова М. Н.—«ЖОХ», т. 9, вып. 7 (1939).
7. Landolt Börnstein.—Physikalisch-Chemie Tabellen, 5 изд., т. 1, стр. 371.
8. Залькинд Ю. С.—Химия циклических соединений (1937).
9. «Спутник химика», т. 2, (1932).
10. Лурье Ю. Ю.—Расчетные и справочные таблицы для химиков (1947).
11. Каррер.—Органическая химия (1938).
12. Kremann, Weber, Zechner.—Monatshette für Chemie, 27 (1906).
13. Дионисьев Д. Е.—«ЖРФХ об-ва», 62 (1930).
14. Осипов О. А.—Канд. диссерт., Ростов-Дон (1947).
15. Beilstein.—Handbuch der org. Chemie, 14, стр. 310 (1927).
16. Курнаков Н. С. и Эдельман А. В.—цит. по Н. Н. Ефремову, Изв. ин-та физ.-хим. анализа, 14, 74 (1941).
17. Ефремов Н. Н.—Изв. Уральского политехн. ин-та (1917).
18. Ефремов Н. Н., Равич Г. Б., Вольнова В. А.—Изв. СФХА, 16, вып. 3 (1947).
19. Курнаков Н. С. и Штернина.—Изв. АН СССР, т. 13 (1940).

О. А. ОСИПОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Система: МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА — ПИКРИНОВАЯ КИСЛОТА.  
ПЛАВКОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ, ПОВЕРХНОСТНОЕ  
НАТЯЖЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ**

Системы, образованные двумя органическими кислотами, изучались методом физико-химического анализа Н. С. Курнаковым [1], М. Усановичем [2] и др. Все указанные авторы в ряде случаев констатируют наличие химического взаимодействия между компонентами. Отметим, что, как правило, молекулярное соединение образуется при сочетании слабой и сильной кислот. В этом случае слабая кислота ведет себя как основание по отношению к сильной.

В настоящей статье излагаются результаты исследования свойств системы: масляная кислота—пикриновая кислота.

Вязкость, плотность и электропроводность исследовались при 130° и 140°, а поверхностное натяжение — при 125 и 140°.

**Вещества и методика работы.** Масляная кислота отечественного производства (марки Х. Ч.) была подвергнута дробной перегонке и для работы была собрана фракция с температурой 162,0—162,3°;

$$d_4^{24} = 0,9632, \quad \eta_D^{20} = 1,3977.$$

Перед употреблением она снова была перегнана.

Пикриновая кислота после перекристаллизации из спирта имела t-ру плавления 121,8°.

Для определения t-ры плавления системы применялся уже неоднократно описанный визуальный метод наблюдения появления первых и исчезновения последних кристаллов из прозрачных растворов. Холодильной смесью для температур ниже нуля служила смесь льда с NaCl.

Для измерения вязкости мы пользовались вискозиметром закрытого типа. Поверхностное натяжение определялось методом Кантора [3] в модификации Ребиндера [4] с введением в установку ряда дополнительных приспособлений, предложенных Н. А. Трифоновым [5, 6]. Установка капиллярного кончика на границе газ—жидкость регулировалась микро-винтом нашей конструкции. Манометр укрепляли строго вертикально на

фоне матового стекла. Отсчеты производили микрокатетометром. Между коленами манометра, для внесения температурных поправок к его показаниям, помещали термометр, разделенный на 0,1°.

Электропроводность системы измеряли методом Кольрауша. Источником тока служил генератор звуковой частоты. В качестве реохорды мы пользовались барабанным мостиком, имевшим длину проволоки 3 м. Для измерений служил сосудик с плотно пришлифованной крышкой.

Для производства измерений: вязкости, плотности, поверхностного натяжения и электропроводности был использован большой масляный термостат, снабженный ртутным терморегулятором, позволяющим поддерживать температуру в пределах  $\pm 0,1^\circ$ .

**Плавкость.** Результаты определения плавкости системы приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Табл. 1. Плавкость системы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$

№№ опытов	Состав в мол. % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Т-ра в град. С	№№ опытов	Состав в мол. % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Т-ра в град. С
1	00,00	120,8	9	60,00	104,5
2	10,00	117,9	10	70,00	103,0
3	20,00	112,5	11	80,00	96,0
4	30,00	110,5	12	90,00	82,0
5	40,00	109,3	13	95,40	- 9,2
6	45,00	108,4	14	97,20	-10,3
7	50,00	107,0	15	98,10	- 8,3
8	55,00	106,2	16	100,00	- 8,1

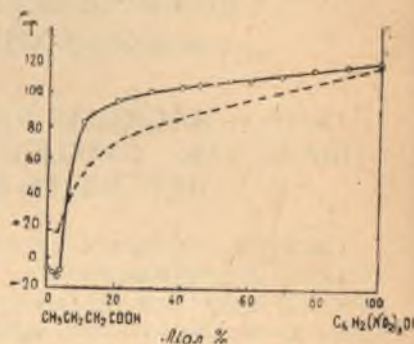


Рис. 1. Плавкость системы.

Как видно, диаграмма плавкости состоит из двух ветвей; ветвь масляной кислоты представлена небольшим отрезком прямой, а ветвь пикриновой кислоты—слегка наклонной к оси концентрации прямой, с круто опускающимся участком вблизи эвтектической точки. Незначительное снижение температуры плавления системы на участке от 100 до 10 мол % пикриновой кислоты свидетельствует о приближении к ограниченной растворимости компонентов друг в друге при затвердевании.

Эвтектика отвечает температуре  $-10,3^\circ$  и содержанию 97,2 мол % масляной кислоты. На основании табл. 1 и рис. 1 можно утверждать, что в нашей системе отсутствует химическое взаимодействие между компонентами.

Аналогичная диаграмма плавкости для системы: уксусная кислота—пикриновая кислота, снятая Кендалем, приведена (пунктиром на рис. 1).

**Вязкость и плотность.** В табл. 2 и на рис. 2 приводим данные, полученные при измерении вязкости. Изотермы вязкости представляют собою непрерывные кривые, обращенные выпуклостью к оси состава. Согласно общепринятой классификации [7], подобные изотермы вязкости характерны для систем, содержащих химически не взаимодействующие ассоциированные жидкости.

Значение температурного коэффициента в функции от состава приведены в последней графе табл. 2 и в верхней части рис. 2. Как видим, кривая температурного коэффициента по форме своей аналогична изотермам самого свойства.

Табл. 2. Вязкость системы:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$  (в сантипуазах)

№№ опытов	Состав в мол. % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\eta_{130^\circ}$	$\eta_{140^\circ}$	$\alpha_{130^\circ-140^\circ}$
1	00,00	10,983	9,4090	0,1514
2	20,00	5,9779	4,8590	0,1207
3	30,00	4,3635	3,5784	0,0783
4	40,00	3,3003	2,7056	0,0593
5	45,00	2,8518	2,4577	0,0393
6	50,00	2,6421	2,3582	0,0284
7	60,00	2,1417	1,8846	0,0257
8	70,00	1,6824	1,4423	0,0241
9	80,00	1,4119	1,2764	0,0135
10	100,00	0,5436	0,5028	0,0042

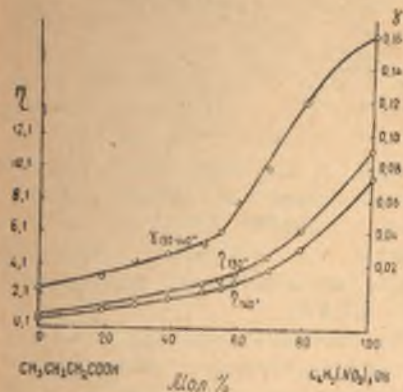


Рис. 2. Вязкость системы.

Результаты определений плотности системы даны в табл. 3 и на рис. 3.

Табл. 3. Плотность системы:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OH}$

№№ опытов	Состав в мол. % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$d_{130^\circ}$	$d_{140^\circ}$	№№ опытов	Состав в мол. % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$d_{130^\circ}$	$d_{140^\circ}$
1	00,00	1,6550	1,6427	6	50,00	1,2746	1,2594
2	20,00	1,5190	1,4827	7	60,00	1,1846	1,1698
3	30,00	1,4487	1,4128	8	70,00	1,1045	1,0182
4	40,00	1,3547	1,3196	9	80,00	1,0264	1,0097
5	45,00	1,3074	1,2942	10	100,00	0,8543	0,8534

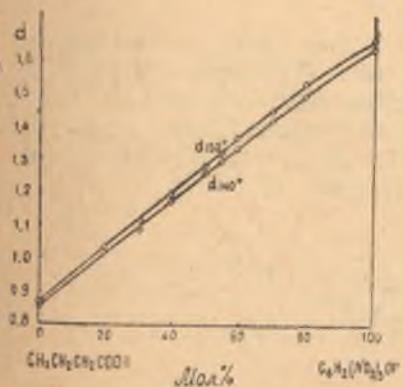


Рис. 3. Плотность системы.

Изотермы представляют собой слабо выпуклые от оси состава кривые, что свидетельствует о незначительном сжатии, имеющем место в системе при смешении компонентов.

**Поверхностное натяжение.** В табл. 4 и на рис. 4 приведены результаты измерений поверхностного натяжения.

Изотермы поверхностного натяжения на всем своем протяжении выпуклы к оси концентрации. Отрицательные отклонения от аддитивной

1971  
Финанс. А.Н. СССР  
Библиотека Института

Табл. 4. Поверхностное натяжение системы:  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{OH}$

№№ опытов	Состав в мол. % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\sigma_{125^\circ}$	$\sigma_{140^\circ}$	$\frac{\sigma_{125^\circ} - \sigma_{140^\circ}}{140 - 125}$		$U_{125^\circ}$	$U_{140^\circ}$
				$\sigma$	$\gamma$		
1	00,00	49,50	47,85	0,110	93,28	93,28	
2	20,00	35,32	33,52	0,120	83,08	83,08	
3	30,00	29,84	28,18	0,111	74,01	74,02	
4	40,00	27,46	25,64	0,121	74,61	75,61	
5	50,00	25,31	23,67	0,110	69,09	69,10	
6	60,00	23,27	21,59	0,109	66,67	66,60	
7	70,00	22,01	20,36	0,110	65,79	65,79	
8	80,00	19,82	18,51	0,088	54,84	54,85	
9	100,00	17,54	16,26	0,085	51,37	51,36	

прямой в точках, отвечающих эквимолекулярному отношению компонентов, составляют: при  $130^\circ - 23,8\%$ , при  $140^\circ - 25,4\%$ .

Предельной изотермой поверхностного натяжения (при  $-273^\circ$ ) можно считать кривую полной поверхностной энергии, которая была нами подсчитана по формуле Гиббса-Гельмгольца:

$$U_s = \sigma + T \frac{d\sigma}{dT},$$

где  $U_s$  — полная поверхностная энергия,  $\sigma$  — свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение),  $\frac{d\sigma}{dT}$  — ее температурный коэффициент,  $T$  — температура опыта.

Как видно из данных табл. 4 (последние две графы), вычисленные по вышеприведенному уравнению значения полной поверхностной энергии показывают независимость ее температуры. Кривая  $U_s$  (с) по своей форме аналогична изотермам самого свойства (верхняя кривая на рис. 4).

**Удельная электропроводность.** Результаты измерений удельной электропроводности представлены в табл. 5 и на рис. 5.

Табл. 5. Удельная электропроводность системы

№№ опытов	Состав в мол. % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\chi_{100^\circ} \cdot 10^6$	$\chi_{140^\circ} \cdot 10^6$	$\frac{\chi_{140^\circ} - \chi_{130^\circ}}{140 - 130}$	$\eta_{130^\circ} \cdot \chi_{150^\circ} \cdot 10^6$	$\eta_{130^\circ} \cdot \chi_{110^\circ} \cdot 10^6$
1	00,00	0,692	0,719	0,0027	7,6002	6,764
2	30,00	1,226	1,421	0,0155	5,522	5,763
3	50,00	1,962	2,122	0,0160	5,184	5,003
4	70,00	2,521	2,875	0,0394	4,241	4,145
5	90,00	0,759	0,933	—	—	—
6	100,00	0,1404	0,1502	0,0098	0,0763	0,0754

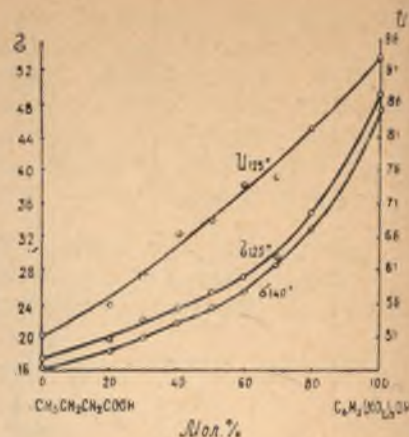


Рис. 4. Поверхностное натяжение и полная поверхностная энергия системы.

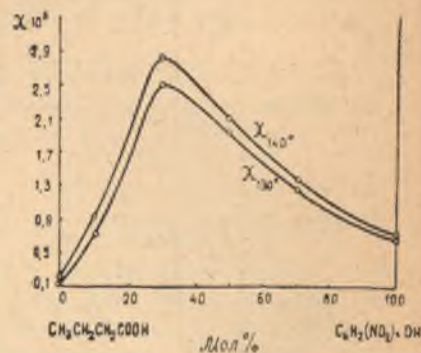


Рис. 5. Удельная электропроводность системы.

Изотермы проводимости проходят через максимум в области 70 мол % масляной кислоты. В максимумах величины проводимости превышают таковые для чистой пикриновой кислоты в 3—4 раза и приходится они на составы с малыми значениями вязкости. Если исключить влияющие вязкости на удельную электропроводность, т. е. рассчитать «приведенную» электропроводность по простейшей формуле  $\chi \cdot \eta$ , то получим данные, приведенные в последних двух столбцах табл. 5.

Как видим, численные значения «приведенной» электропроводности уменьшаются от компонента с большей электропроводностью к компоненту с меньшей электропроводностью, т. е. от пикриновой кислоты к масляной.

Исчезновение максимума на изотермах приведенной электропроводности свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами.

Согласно классификации М. А. Ключко [8], изотермы нашей системы должны быть отнесены к типу III диаграмм электропроводности.

Как видим, вышеприведенные диаграммы исследованных нами свойств системы указывают на отсутствие химического взаимодействия между компонентами, несмотря на большую разницу в константах диссоциации их (масляная кислота  $k = 1,515 \cdot 10^{-5}$ , пикриновая кислота  $k = 3 \cdot 10^{-1}$ ).

Мы склонны связать это с тем фактом, что при смешении димеры масляной кислоты не распадаются на простые молекулы, а это препятствует образованию водородной связи, т. е. препятствует образованию молекулярного соединения.

Исследование системы, образованной масляной и трихлоруксусной кислотами ( $k = 1,3 \cdot 10^{-1}$  для трихлоруксусной кислоты), по ряду свойств также указывает на отсутствие химизма между компонентами, что согласуется с вышеизложенным.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены: плавкость, вязкость, плотность, поверхностное натяжение и электропроводность системы: масляная кислота—пикриновая кислота.
2. Установлено, что компоненты не вступают между собой в химическое взаимодействие, несмотря на большую разницу в константах диссоциации.
3. Показано, что при затвердевании происходит ограниченная растворимость компонентов друг в друге.
4. Подсчитаны численные значения полной поверхностной энергии системы и установлена независимость ее от температуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Курнаков Н. С. и Штернина Э. В. — Изв. СФХА, 13, 153 (1940).
2. Усанович М. И. и Сумарокова Т. — «ЖОХ», 17, вып. 2, 163 (1947).
3. Schrödinger. — «Ann. Phys.», 46, 413 (1915).
4. Ребиндер П. А. — «Журн. эксп. биологии и медицины», 4, 939 (1927).
5. Осипов О. А. и Трифонов Н. А. — «ЖОХ», 19, вып. 10, 1822 (1949). Тезисы докладов на 1-й конф. молодых ученых Ростовского и-Д. гос. ун-та, 29 (1940).
6. Мискиджян С. П. и Трифонов Н. А. — «ЖОХ», 17, 1231 (1947).
7. Курнаков Н. С. — Собр. избр. работ, 1, 285 (1938). Л-д.
8. Курнаков Н. С. — Введение в физико-химический анализ, 363, изд. 4 (1940) (статья М. А. Ключко «Электролитическая проводимость жидких систем»).

К. Н. КОВАЛЕНКО

### ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ИНВЕРСИИ

Сравнительно большой фактический материал по поверхностному натяжению двойных жидких систем, имеющийся к настоящему времени в литературе, говорит о возможности использования этого свойства как метода физико-химического анализа. Однако расшифровка химической диаграммы: состав — поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) в смысле объяснения процессов, происходящих внутри жидкой фазы, подчас осложняется рядом явлений [2, 6], в том числе и адсорбцией, которая снижает изотерму относительно нормальной кривой. Это прежде всего относится к системам со слабым химическим взаимодействием или небольшим распадом ассоциированных молекул компонентов. При активных же процессах поверхностное натяжение оказывается достаточно чувствительным свойством.

Особенно заметно влияние адсорбции на форму изотермы в том случае, когда компонент с меньшим поверхностным натяжением является поверхностно-активным веществом. При этом распад, а также химическое взаимодействие, в значительной степени маскируются адсорбцией поверхностно-активного компонента.

Только при одинаковых значениях поверхностного натяжения обоих компонентов адсорбция их молекул не имеет места в системе и, таким образом, ее влияние на форму изотермы исключается. В этом случае даже слабо выраженные процессы химизма или распада ассоциированных молекул компонентов, возникающие в системе при взаимном смещении последних, легко могут быть обнаружены по форме изотермы поверхностного натяжения.

Известно, что температурные коэффициенты  $\sigma$  для различных жидкостей колеблются от 0,06 до 0,15 эрг/см<sup>2</sup>. Подберем для бинарной системы компоненты с близкими значениями  $\sigma$  и различными температурными коэффициентами ( $\gamma$ ); полтермы  $\sigma$  обеих жидкостей, представляющие собой практически прямые линии, пересекутся в точке, отвечающей той температуре, при которой их  $\sigma$  одинаково. Эта точка была названа Р. В. Мерцлиным [1] и Н. А. Трифоновым [2] точкою инверсии, а соответствующая ей температура — температурой инверсии, ибо при дальнейшем повышении температуры компоненты в отношении поверхностной активности меняются местами (рис. 1).

Если, например, компонент А при температуре ниже инверсионной обладает большим  $\sigma$  (и большим же  $\gamma$ ) по сравнению с компонен-

том В, то выше температуры инверсии наблюдается обратное, т. е.  $\sigma$  становится меньше, чем  $\sigma_B$ . Ниже инверсионной точки адсорбируется компонент В, выше нее—компонент А°. Точку инверсии можно найти

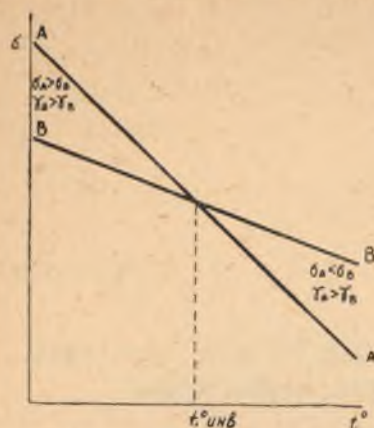


Рис. 1.

либо графически, как точку пересечения политерм компонентов, либо аналитически, подсчитав уравнения политерм компонентов по способу наименьших квадратов и решив эти уравнения совместно.

Для нормальной системы изотерма при температуре инверсии должна быть прямой линией, как это следует из уравнения Стахорского [3]:

$$\sigma = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 (1-x) + \sigma_2 x}$$

где  $\sigma$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  соответственно поверхностное натяжение раствора и компонентов,  $x$  — молярная доля 1-го компонента.

Если  $\sigma_1 = \sigma_2$ , то и  $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ .

У ассоциированной системы без химического взаимодействия с распадом ассоциированных молекул компонентов при их смешении изотерма  $\sigma$  при температуре инверсии будет иметь минимум, по глубине которого можно качественно судить о степени распада (как правило, ассоциированная жидкость обладает более высоким поверхностным натяжением, чем та же жидкость в нормальном состоянии [2, 4]). Системе с химическим взаимодействием, в результате которого образуется диссоциирующее соединение, должна соответствовать при температуре инверсии изотерма  $\sigma$  с максимумом [2, 4].

Изложенные выше положения о форме изотерм  $\sigma$  нормальной, ассоциированной и иррациональной систем при температуре инверсии хорошо подтверждаются полученными нами экспериментальными данными.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поверхностное натяжение измерялось методом наибольшего давления газовых пузырьков с дополнениями, предложенными Н. А. Трифоновым и Г. К. Александровым [2] для предохранения изучаемых растворов от увлажнения и фракционированного испарения. Для поддержания постоянной температуры опыта пробирку с исследуемым раствором помещали в термостат обычного типа, снабженный толуольным терморегулятором. Для измерений ниже 60° применяли водяной термостат, для более высоких температур—термостат, наполненный вазелиновым маслом. В обоих термостатах температуру поддерживали постоянной в пределах 0,1°.

#### Система: БЕНЗОЛ — МЕЗИТИЛЕН

Для установления формы изотермы  $\sigma$  нормальной системы при температуре инверсии и близких к ней температурах нами была изучена система: бензол—мезитилен, оба компонента которой бездипольны.

\* Само собой понятно, что инверсия состава поверхностного слоя не наблюдается при равенстве температурных коэффициентов поверхностного натяжения у обоих компонентов.

Мезитилен настаивали над ртутью и дважды перегоняли над ней. Собрана фракция в пределах 164—165°:

$$d_4^{20} = 0,8620 \text{ и } n_D^{20} = 1,4954.$$

Бензол вымораживали, осушали металлическим натрием и затем подвергали фракционированной перегонке. Для работы взята фракция, кипевшая в пределах 80,4—80,5°:  $d_4^{20} = 0,8789$  и  $n_D^{20} = 1,5014$ .

По  $\sigma$  системы в литературе имеются лишь неполные данные Мортцуна [5] для 15°.

Политермы  $\sigma$  бензола и мезитилена, построенные по литературным данным [6], оказались практически прямолинейными, пересекающимися в точке, отвечающей 32,8°.

Поверхностное натяжение системы было измерено при 10, 32,8 и 55°. Результаты измерений приведены в табл. 1.

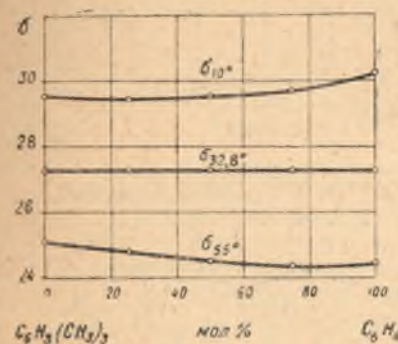


Рис. 2. Поверхностное натяжение системы: бензол—мезитилен.

Табл. 1. Поверхностное натяжение системы: бензол — мезитилен.

Мол. % C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Поверхностное натяжение		
	10°	32,8°	55°
0	29,57	27,27	25,09
25	29,57	27,27	24,73
50	29,63	27,27	24,51
75	29,75	27,27	24,37
100	30,23	27,27	24,37

На рис. 2 видно, что изотермы поверхностного натяжения при температуре ниже и выше температуры инверсии представляют собой вогнутые линии, совпадающие в пределах ошибок опыта с нормальными кривыми, вычисленными по приведенному выше уравнению. Изотерма  $\sigma$  при температуре инверсии имеет вид прямой линии, параллельной оси абсцисс, что находится в полном согласии с уравнением Стахорского.

Основываясь на общеизвестных представлениях, развитых Гиббсом, можно сказать, что при температурах ниже температуры инверсии будет адсорбироваться мезитилен, обладающий меньшим  $\sigma$ , чем бензол; выше температуры инверсии будет адсорбироваться бензол, имеющий при этих температурах меньшее значение  $\sigma$ , чем мезитилен. Происходит, таким образом, инверсия состава поверхностного слоя.

Аналогичные отношения наблюдаются в нормальных системах: бензол—толуол и бензол—метаксиллол, изученных Н. А. Трифоновым и Г. К. Александровым [2].

#### Система: ИЗОАМИЛОВЫЙ СПИРТ—ЭТИЛАЦЕТАТ

Данную систему нельзя отнести к нормальным, так как ее компоненты являются ассоциированными жидкостями.

Изоамиловый спирт осушали над сплавленным поташом и перегоняли. Для работы взята фракция, кипевшая в пределах 131,1—131,5° при давлении 765 мм.:  $d_4^{18} = 0,8133$ ,  $n_D^{18} = 1,4085$ .

Этилацетат промывали раствором бикарбоната натрия, затем осушали продолжительное время прокаленным хлористым кальцием и перегоняли. Взята фракция в пределах 77,1—77,2°,  $d_4^{20} = 0,8936$ ,  $n_D^{20} = 1,3720$ .

Поверхностное натяжение системы при 18° изучено было до нас Уотмауфом [7]. Нами это свойство измерено при температуре инверсии (25,4°), а также при 0 и 31°.

Результаты эксперимента приводим в табл. 2.

Табл. 2. Поверхностное натяжение системы: изоамиловый спирт—этилацетат.

Мол. % $C_5H_{12}O$	Поверхностное натяжение		
	0°	25,4°	31°
0	25,57	23,54	22,89
25	26,14	23,32	22,57
50	25,70	23,25	22,82
75	25,63	23,32	22,82
100	25,56	23,54	23,10

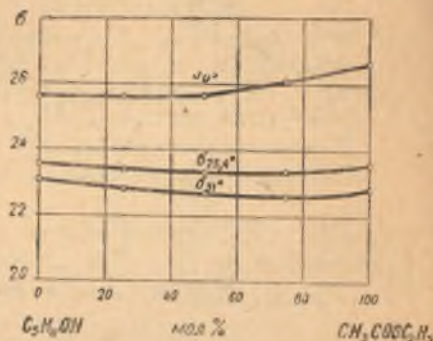


Рис. 3. Поверхностное натяжение системы: изоамиловый спирт—уксусноэтиловый эфир.

Как видим на рис. 3, изотерма поверхностного натяжения системы при 0° вогнута от оси абсцисс, при температуре инверсии (25,4°) и 31° кривые  $\sigma$  имеют минимум, обусловленный равенством или близостью значений  $\sigma$  компонентов и говорящий о небольшом распаде ассоциированных молекул компонентов при их взаимном растворении.

Подобные отношения имеют место в системе: толуол—уксусная кислота, изученной Рамзаем и Астоном [6] при нескольких температурах. Здесь минимум сохраняется во всей области температур (от 15 до 131,6°), в том числе и при температуре инверсии, равной 78°.

По другим свойствам система: изоамиловый спирт—этилацетат почти не исследовалась. Хиробе [5] изучал теплоты смешения при 25°. Им показано, что смешение сопровождается поглощением тепла, что подтверждает наличие распада, обнаруженного в системе и по изотермам поверхностного натяжения.

### Система: ПИРИДИН—ЭТИЛАНИЛИН

Эта система была изучена нами в предположении, что химическое взаимодействие в ней отсутствует.

Пиридин—препарат от Кальбаума—настаивался над едким кали и перегонялся при 115,5°,  $d_4^{20} = 0,9820$ ,  $n_D^{20} = 1,5062$ .

Этиланилин подвергался фракционированной перегонке сперва под обычным давлением, затем в вакууме. Использована в работе средняя фракция, кипящая при 78,9—79° под давлением 8—9 мм;  $d_4^{20} = 0,9623$ ,  $n_D^{20} = 1,5540$ .

Система до нас не изучалась ни по одному из свойств.

Температура инверсии—42°.

Результаты измерений поверхностного натяжения приведены в табл. 3.

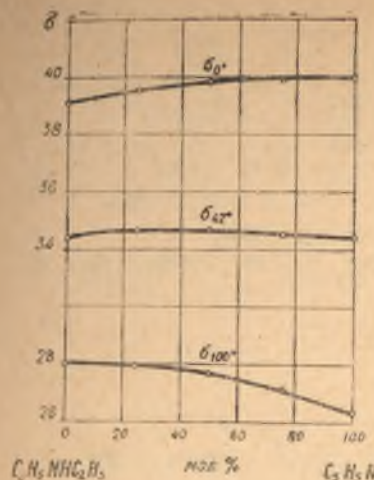


Рис. 4. Поверхностное натяжение системы: пиридин—этиланилин.

Табл. 3. Поверхностное натяжение системы: пиридин—этиланилин.

Мол. % $C_5H_5N$	Поверхностное натяжение		
	0°	42°	100°
0	39,03	34,36	28,07
25	39,55	34,58	28,00
50	39,84	34,58	27,71
75	39,95	34,43	27,19
100	40,07	34,36	26,32

Изотермы поверхностного натяжения при всех температурах имеют форму, выпуклую от оси состава, а при температуре инверсии — небольшой максимум (рис. 4).

Повидимому, выпуклость изотерм  $\sigma$  обусловлена небольшим химическим взаимодействием в системе, которое особенно ясно обнаруживается при температуре инверсии появлением на изотерме максимума.

Чтобы подтвердить наше предположение о химическом взаимодействии между пиридином и этиланилином, мы измерили внутреннее трение этой системы, как свойство наиболее чувствительное к изменению молекулярного состояния компонентов при их смешении.

Интересно было также установить, по возможности, характер взаимоотношений между аминами в системах, аналогичных данной. Для этого нами было исследовано поверхностное натяжение и внутреннее трение систем: хинолин—этиланилин и хинолин—анилин. Изотермы изученных свойств убедительно говорят о наличии в системах химического взаимодействия [8].

### ВЫВОДЫ

1. Изучено поверхностное натяжение нормальной системы: бензол—мезитилен.

2. Показано, что при температуре инверсии, которой отвечает равенство значений поверхностного натяжения компонентов, изотерма поверхностного натяжения нормальной системы представляет собой прямую линию, в полном соответствии с уравнением Стахорского.

3. Отмечено, что при температуре инверсии изотермы поверхностного натяжения ассоциированных систем, вследствие отсутствия адсорбции, позволяют обнаружить наличие как слабого химического взаимодействия, так и небольшого распада молекул компонентов при их взаимном растворении.

Это подтверждено экспериментально на системах: пиридин—этиланилин и изоамиловый спирт—этилацетат, давших соответственно изотермы поверхностного натяжения с максимумом и минимумом при температуре инверсии.

Табл. 1. Скорость реакции окисления иодистого калия тримолекулярной перекисью ацетона в дихлорэтане и хлороформе при разных температурах

Время (в мин.)	Дихлорэтан		Хлороформ		Дихлорэтан		Хлороформ		Дихлорэтан		Хлороформ	
	t — 22°		t — 22°		t — 32°		t — 32°		t — 42°		t — 42°	
	%	К. 10 <sup>-5</sup>	%	К. 10 <sup>-5</sup>	%	К. 10 <sup>-5</sup>	%	К. 10 <sup>-5</sup>	%	К. 10 <sup>-5</sup>	%	К. 10 <sup>-5</sup>
15	3,3	4,28	3,06	3,48	5,61	6,34	4,33	4,8	13,7	15,9	10,9	12,8
30	7,39	4,49	6,0	3,43	10,45	6,10	7,0	4,03	24,9	15,8	16,0	9,6
45	10,85	4,18	7,4	2,80	14,50	6,11	12,18	3,42	28,3	12,3	19,8	7,30
60	14,90	4,37	8,67	2,45	18,80	5,71	11,78	3,41	31,1	10,2	23,0	7,10
90	19,90	4,04	10,2	1,47	26,8	5,68	14,3	2,86	33,2	7,30	26,8	5,6
120	23,0	3,62	11,3	1,69	31,4	5,13	16,40	2,47	40,0	7,08	29,5	5,20
180	27,0	2,89	13,1	1,34	37,7	4,32	18,10	1,81	48,0	6,02	36,7	4,10

В табл. 2 приведены сравнительные данные определения скорости окисления иодистого калия двумя перекисями ацетона и перекисью хлораля в дихлорэтане при 32°.

Табл. 2. Скорость окисления иодистого калия би- и триперекисями ацетона и перекисью хлораля при 32° в дихлорэтане

Время (в мин.)	Перекись ацетона тримолекуляр.		Перекись ацетона бимолекуляр.		Перекись хлораля	
	%	К. 10 <sup>-5</sup>	%	К. 10 <sup>-5</sup>	%	К. 10 <sup>-5</sup>
15	5,61	6,34	7,6	8,72	5,0	5,63
30	10,45	6,10	15,3	8,66	7,5	7,32
45	14,5	6,11	19,8	7,46	10,0	3,90
60	18,8	5,71	24,2	7,57	11,2	2,49
90	26,8	5,68	31,5	7,00	13,7	2,75
120	31,37	5,13	36,3	6,27	16,2	2,43
180	37,7	4,32	41,3	4,85	20,0	2,08

Табл. 3. Константа скорости реакции иодистого калия с перекисью хлораля в хлороформе

t = 32°	
Время (в мин.)	К. 10 <sup>-5</sup>
15	5,63
30	4,33
45	3,90
60	2,49
75	2,90
90	2,75
105	2,58
120	2,43
150	2,01
165	2,08
195	2,01
210	1,96
225	1,85

В табл. 3 указаны скорости реакции перекиси хлораля с иодистым калием при 32° для различных промежутков времени.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Как видно из табл. 2, из исследованных 3-х перекисей более реакционной является бимолекулярная перекись ацетона и менее реакционной — перекись хлораля, что наглядно показано на рис. 2. Реакция быстрее проходит в дихлорэтане.

2. Во всех случаях мы наблюдаем падение величины констант в зависимости от времени; особенно большая разница наблюдалась при более высоких температурах.

Для перекиси хлораля константа скорости реакции с иодистым калием в интервале времени от 60 до 200 минут довольно постоянна, что видно из табл. 3.

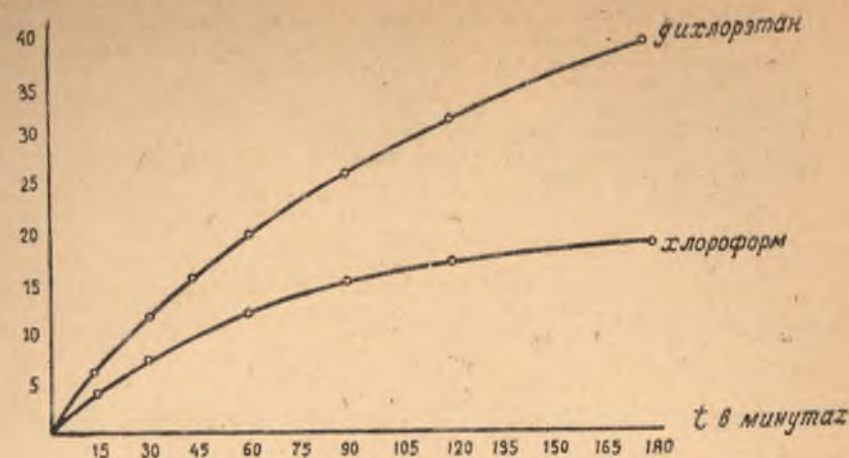


Рис. 1. Влияние растворителя на скорость окисления иодистого калия тримолекулярной перекисью ацетона и перекисью хлораля.

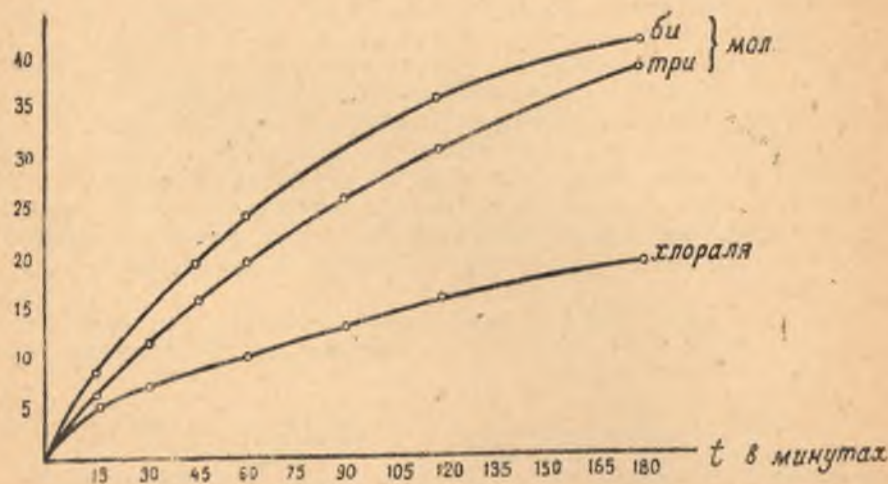


Рис. 2. Скорость окисления иодистого калия би- и тримолекулярными перекисями ацетона и перекисью хлораля.

### ВЫВОДЫ

1. Окислительные свойства перекиси зависят от строения последних и наблюдается параллелизм между устойчивостью перекиси к нагреванию (Березовская и Варфоломеева) [4] и окислительными свойствами их.
2. Полярность растворителя оказывает влияние на скорость реакции окисления.
3. При употреблении спиртового раствора иодистого калия для количественного определения органических перекисей иодометрическим методом следует оставлять их с иодистым калием не менее чем на 24 часа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семихатова-Арефьева О. Н. — Сб. работ хим. фак-та Днепропетр. ин-та, 144 (1940).
2. Байер и Виллигер. — «Ber.» 33, 2479 (1901).
3. Вольфенштейн. — «Ber.» 28, 2265 (1895).
4. Березовская Д., Варфоломеева Е., Стефановская В. — «Журн. физ. хим.», 6—7—8, 321 (1944).

Б. И. АРДАШЕВ

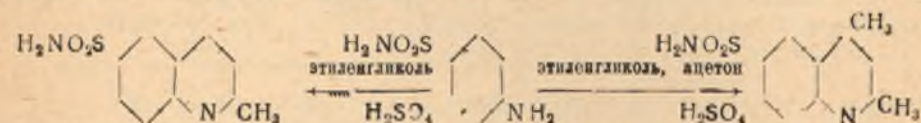
## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА

### VII. СИНТЕЗЫ СУЛЬФОКИСЛОТ И СУЛЬФАМИДОВ ХИНАЛЬДИНА И 2,4 ДИМЕТИЛХИНОЛИНА ИЗ СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И БЕЛОГО СТРЕПТОЦИДА \*

Нами ранее был разработан способ синтеза хинальдина и его гомологов при взаимодействии ароматических аминов, этиленгликоля [1] и ацетона [2]. В настоящей работе мы имели в виду выяснить, в какой мере применим этот способ для получения сульфированных хинолинов из сульфокислот и сульфамидов ароматических аминов. В качестве исходных продуктов были взяты сульфаниловая кислота и белый стрептоцид, из которых по реакциям Скраупа [3] и Дебнера-Миллера [3, 4] были ранее синтезированы 6-сульфо- и 6-сульфамидо-замещенные хинолины.

Челинцев и Закотин, впервые применившие реакции Скраупа и Дебнера-Миллера для получения сульфамидо-замещенных хинолиновых препаратов, отмечают большой интерес их фармакологических и лечебных испытаний [3].

Замена глицерина и паральдегида в этих синтезах дешевым этиленгликолем повышает их доступность.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез 6-сульфо-хинальдина

Опыт 1. В круглодонную полулитровую колбу помещали 19 г. сульфаниловой кислоты, 7 г. нитробензола и 35 г. свежеперегнанного этиленгликоля. Смесь тщательно перемешивали и добавляли 23 мл. крепкой серной кислоты. После взбалтывания колбу соединяли с обратным холодильником и нагревали на масляной бане до легкого кипения, что достигалось при 145—150°. После трехчасового нагревания отгоняли в течение 1 часа воду в количестве 15 мл. (обратный воздушный холо-

\* Предыдущие сообщения опубликованы в «Журн. общей химии», № 1 за 1946 г., №№ 3 и 9 за 1949 г. и № 3 за 1950 г.



дильник был замеден при этом горизонтальным водяным холодильником), затем смесь нагревали еще два часа, охлаждали, разбавляли небольшим количеством воды и отгоняли с водяным паром непрореагировавший нитробензол. Содержимое из реакционной колбы переносили в стакан и нейтрализовали углекислым барием, который прибавляли небольшими порциями. После нейтрализации был отфильтрован осадок сернокислого бария. Фильтрат упаривали до одной трети и прибавляли до слабодислой реакции серную кислоту, чтобы перевести бариевую соль в свободную сульфокислоту. Выпавший осадок сернокислого бария был отфильтрован и фильтрат упарен. При охлаждении выпадал мелкокристаллический осадок, хорошо растворяющийся в воде и спирте. Выход — 7,8 г., что составляет 31,8% теоретического.

**Анализ на азот (по Дюма):**

0,2 г. вещ., 11,2 мл. N<sub>2</sub> (19°, 765 мм.).

Найдено %: N 6,43.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS Вычислено %: N 6,27.

Бариевая соль выпадает из водного раствора в кристаллических листочках.

0,1930 г. вещ., 0,0770 г. BaSO<sub>4</sub>.

Найдено %: Ba 23,30.

(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub>Ba Вычислено %: Ba 23,63.

**Синтез: 4-метил-6-сульфо-хинальдина**

**Опыт 2.** Реакцию проводили аналогично описанной в первом опыте с такими же количествами исходных веществ с той разницей, что в течение первых 30 мин. нагревания приливали 8 мл. ацетона через обратный водяной холодильник и продолжительность реакции увеличивали до 14 часов. После 8-часового нагревания отгоняли в течение одного часа воду в количестве 10 мл. Затем в реакционную смесь добавляли 3 мл. ацетона, так как часть его перегналась при отгонке воды, и колбу нагревали еще 5 часов. Выделение 4-метил-6-сульфо-хинальдина производили таким же образом как 6-сульфо-хинальдина в первом опыте. Он был выделен в виде блестящих светлокориновых чешуек, хорошо растворимых в воде и спирте с выходом 9,3 г., что составляет 35,7% теоретического.

**Анализ на азот (по Дюма):**

0,2 г. вещ.: 10,4 мл. N<sub>2</sub> (18,9°, 764 мм.).

Найдено %: N 5,98.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS Вычислено %: N 5,91.

Из сульфокислот 2,4-диметилхинолина до сих пор была получена только одна (Байером) при сульфировании дымящейся серной кислотой. Положение сульфогруппы в этой кислоте не было определено [5].

**Синтез: 6-сульфамидо-хинальдина**

**Опыт 3.** В колбу, емкостью в 250 мл., помещали 17,2 г. белого стрептоцида, 31 г. свежеперегнанного этиленгликоля, 6 г. нитробензола, все перемешивали, приливали по частям 21 мл. крепкой серной кислоты, смесь тщательно перемешивали, колбу соединяли с обратным холодильником и нагревали на масляной бане до слабого кипения в течение 15—20 мин. Затем обратный воздушный холодильник заменяли горизон-

тальным водяным и в течение последующих 40 минут медленно отгоняли 7 мл. воды, содержащей примесь нитробензола. После охлаждения и добавления примерно половинного объема воды, реакционную смесь обрабатывали в дальнейшем по методике Челинцева и Закотина [3].

Получено 6,1 г. светлосерых, блестящих, сыпучих кристаллов 6-сульфамидо-хинальдина с т. пл. 212—213°. Выход 27,5% теоретического.

**Анализ на азот (по Дюма):**

0,1 г. вещ.: 11,1 мл. N<sub>2</sub> (19,5°, 763 мм.).

Найдено %: N 12,68.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Вычислено %: N 12,61.

**Синтез: 4-метил-6-сульфамидо-хинальдина**

**Опыт 4.** В колбу емкостью 250 мл. помещали 17,2 г. белого стрептоцида, 31 г. свежеперегнанного этиленгликоля, 6 г. нитробензола, все перемешивали и добавляли по частям 21 мл. крепкой серной кислоты; после тщательного перемешивания колбу соединяли с обратным водяным холодильником, через который по каплям вводили 7,5 мл. ацетона при одновременном медленном нагревании до легкого кипения.

После часового нагревания, в течение следующего часа была отгоняна вода в количестве 12 мл., с которой перегоняли часть непрореагировавшего ацетона. Было добавлено 4 мл. ацетона и нагревание продолжалось при слабом кипении еще час. Таким образом, общая продолжительность реакции была 3 часа. По охлаждении добавляли половинное количество объема воды. Реакционная смесь трижды обработана бензолом для извлечения нитробензола и других примесей и оставлена на сутки для кристаллизации. Выпавший осадок отфильтрован, растворен в воде и раствор прокипячен с животным углем: фильтрат нейтрализован содой на лакмус, выделившийся осадок отсосан и дважды перекристаллизован из воды. Получено 7 г. белых, сыпучих кристаллов с т. пл. 223—225°. Выход — 30% теоретического.

**Анализ:**

0,1 г. вещ. 0,2064 г. CO<sub>2</sub>; 0,0434 г. H<sub>2</sub>O.

0,1052 г. вещ. 10,5 мл. N<sub>2</sub> (19°, 765 мм.).

Найдено %: C 56,32; H 5,19; N 11,48.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Вычислено %: C 55,93; H 5,08; N 11,86.

4-метил-6-сульфамидо-хинальдин хорошо растворим в горячем спирте, растворим в горячей воде, в кислотах и щелочах. Он может быть также получен по реакции Бейера из белого стрептоцида, ацетона и паральдегида с примерно таким же выходом. До сих пор в литературе не был описан.

В работе принимала участие студентка Н. И. Мацина.

**ВЫВОДЫ**

Установлено на примере синтезов 6-сульфо-хинальдина и 4-метил-6-сульфо-хинальдина из сульфаниловой кислоты, этиленгликоля и ацетона и синтезов 6-сульфамидо-хинальдина и 4-метил-6-сульфамидо-хинальдина из белого стрептоцида, этиленгликоля и ацетона, что сульфокислоты и сульфамидные препараты хинальдина могут быть получены этим способом с выходами, не уступающими другим известным способам их синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ардашев Б. И. — «ЖОХ», XIX, 3, 550 (1949).
2. Ардашев Б. И. — «ЖОХ», XIX, 9, 1656 (1949).
3. Челищев Г. В. и Закогин В. Н. — «ЖОХ», XI, 9, 729 (1941).
4. Döbner O. und Miller W. — «Ber», 17, 1704 (1884).
5. Beyer C. — «J. pr. ch.» [2], 33, 408 (1886).

П. Н. КОВАЛЕНКО

### ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Скорость электролитического осаждения металлов имеет огромное значение в практике производственных лабораторий, а именно, при контроле технологических процессов, качества сырья, полуфабрикатов, готовой продукции и т. д. Разработка условий, позволяющих ускорять электроосаждение металлов, несомненно, способствует более успешному внедрению электроаналитических методов в работу заводских лабораторий. С тех пор, как в практику электроанализа введено перемешивание [1, 2, 3] и нагревание раствора электролита [3, 4, 5], значительно ускорившие процесс электроосаждения, электроанализ завоевал всеобщее признание.

Говоря о скорости электролиза металлов, необходимо остановиться на выяснении факторов, способствующих ускорению этого процесса. Очевидно, скорость электролиза определяется в данном случае не скоростью разряда ионов, которую можно считать протекающей более или менее быстро, а скоростью поступления ионов из раствора на поверхность электрода, т. е. скоростью диффузии.

Полярографический метод определения электрохимических характеристик, благодаря быстрой и точности, становится важнейшим методом в электрохимии. Результаты исследований школы академика Фрумкина и др. [6] о зависимости силы диффузионного тока от природы и концентрации индифферентного электролита, позволяют применять этот метод для быстрого определения чисел переноса, подвижностей и коэффициентов диффузии ионов путем измерения диффузионного тока [7].

По численным значениям подвижностей и коэффициентов диффузии ионов металлов можно судить о скорости электролиза солей, так как указанные характеристики являются важнейшими факторами скорости этого процесса. Ионы движутся в растворе к электроду, преодолевая сопротивление среды, и при действии на них постоянной силы тока (напряжения электрического поля) их скорость передвижения прямо пропорциональна этой силе и обратно пропорциональна размерам движущихся частиц.

Исходя из этих положений, в последние годы были сделаны попытки применения к ним закона Стокса [8, 9]. Оказалось, что чем меньше радиус «голового» иона при одном и том же электрическом заряде, тем больше его стремление к соединению с молекулами растворителя, т. е. тем больше становится радиус гидратированного иона. Степень гидра-

тации ионов уменьшается с увеличением комплексообразующей активности раствора.

С целью изучить поведение ионов меди, висмута, свинца, кадмия и цинка в простых и буферных растворах нами был поставлен ряд опытов по определению подвижностей и коэффициентов диффузии этих ионов в средах с различной концентрацией водородных ионов полярографическим методом.

Перечисление высоты диффузионной волны в миллиметрах на  $i_d$ , выраженной в  $\mu A$ , производилось по формуле  $i_d = \frac{h \cdot a \cdot b \cdot 10^6}{l}$ , где  $i_d$  — диффузионный ток,  $h$  — высота диффузионной волны,  $b$  — абсолютная чувствительность гальванометра,  $a$  — коэффициент понижения абсолютной чувствительности гальванометра, равный в большинстве случаев 150,  $l$  — расстояние от зеркальца гальванометра до щели фотобарабана.

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИЗИРУЕМОЙ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИЗА СОЛЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Влияние концентрации цитрата натрия на скорость электролитического осаждения меди исследовалось нами при следующих условиях: а) разность потенциалов, а также температура поддерживались постоянными (колебания температуры не превышали  $\pm 0,50^\circ$ ), в) концентрация цитрата натрия изменялась от 0,033 до 0,130 мол/л.

Оказалось, что с увеличением концентрации цитрата натрия (после определенного предела) скорость осаждения меди уменьшается (рис. 1, 2). Образующийся комплексный ион меди с цитратом натрия диссоциирует с образованием иона меди тем меньше, чем больше концентрация цитрат-ионов. С уменьшением концентрации ионов меди потенциал их разряда становится более отрицательным и для удержания скорости осаждения этого металла на прежнем уровне при большом избытке цитрата натрия требуются иные условия

(повышение температуры, напряжения и т. д.). Одновременно с этим падает сила тока.



Рис. 1. а) Кривая скорости электролиза меди в азотно-лимоннокислом р-ре при  $pH=4,8$  и т-ре электролизуемого р-ра  $20^\circ$  в зависимости от концентрации цитрата натрия (катодный потенциал постоянен); б) кривые зависимости константы скорости электроосаждения меди от концентрации цитрата натрия при т-ре  $14,20$  и  $80^\circ$ .



Рис. 2. Влияние концентрации цитрата натрия на скорость электроосаждения меди ( $pH=4,8$ ) при постоянном катодном потенциале. Время электролиза—15 мин.

На рис. 1 изображены зависимости константы скорости электролиза соли меди от количества цитрата натрия при  $14^\circ$  и  $80^\circ C$ . Константа скорости реакции ( $K$ ) вычислена по уравнению первого порядка.

Как видно из рис. 1, величина  $K$  растет прямолинейно с уменьшением концентрации цитрата натрия. Рис. 1 показывает, что с уменьшением концентрации цитрата натрия константа скорости реакции увеличивается в меньшей степени при более низких температурах, чем при более высоких. Большее значение константы скорости выделения меди при уменьшении концентрации цитрата натрия нельзя объяснить увеличением концентрации простых ионов меди в растворе, так как известно, что константа скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Очевидно, что в данном случае происходит образование комплексных соединений меди с цитратом натрия переменного состава, в зависимости от концентрации цитрата натрия. Состав комплексных соединений меди зависит и от ряда других условий, как будет показано позже.

На скорость электролиза, как уже упоминалось, оказывает влияние, главным образом, скорость движения ионов, которая зависит от толщины оболочки, составляющей ионную атмосферу и затрудняющей движение ионов к электроду.

Изменение скорости движения ионов с изменением состава среды можно показать на коэффициентах диффузии ионов исследуемых металлов. Для определения коэффициентов диффузии можно воспользоваться полярографическим методом.

Полярографируя ионы меди, висмута, свинца, кадмия и цинка в средах различного состава и измеряя диффузионные волны, мы можем по формуле Ильковича рассчитать коэффициенты диффузии этих ионов. Условия для диффузии ионов в изучаемых средах при электролизе их с платиновыми и с ртутными электродами почти одинаковы. Во всяком случае коэффициенты диффузии дают надежный материал, на основании которого можно судить об интенсивности процесса электроосаждения металлов.

Для вычисления коэффициентов диффузии меди, висмута, свинца, кадмия и цинка мы воспользуемся данными Лингейна. Лингейн в своей работе по систематическому полярографическому анализу мышьяка, сурьмы, висмута, олова, свинца, кадмия, цинка и меди не дает значительных диффузионных токов этих элементов, но приводит таблицу констант этих токов [10], по которым можно рассчитать коэффициенты диффузии, формула Ильковича [11]:

$$i_d = 0,63nFD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6} \quad (1)$$

включает коэффициент, равный 0,63 при условии, когда диффузионный ток выражен в амперах, концентрация определяемого электролита в полях на мл. и произведение  $m^2/3t^{1/6}$  в мг.  $^{2/3}$  сек.  $^{-1/2}$ . Кольтгоф и Лингейн [12], выражая диффузионный ток в микроамперах, концентрацию раствора полярографируемого вещества в миллимолях на литр, произведение  $m^2/3t^{1/6}$  в мг.  $^{2/3}$  сек.  $^{-1/2}$  и «F» в кулонах, получают формулу:

$$i_d = 605nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6} \quad (2)$$

С помощью этой формулы они выводят константу диффузионного тока, которая может характеризовать скорость электровосстановительного процесса. Она прямо пропорциональна диффузионному току и обратно пропорциональна концентрации раствора полярографируемого электролита:

$$\frac{id}{cm^{2/3} t^{1/6}} = K \quad (3)$$

Ниже приводится табл. 1 констант диффузионного тока некоторых металлов.

Табл. 1. Константы диффузионного тока

Среда \ Ионы	Медь	Висмут	Свинец	Кадмий	Цинк
1 N соляная кислота . . . . .	3,39	5,23	3,86	3,58	а)
1 N азотная кислота . . . . .	3,24	4,64	3,67	3,06	а)
1 N едкий натр . . . . .	2,91	не раств.	3,39	раств.	3,14
Щелочной раствор тартрата . . .	а)	с)	2,39	д)	2,65
Нейтральный раствор тартрата . .	2,24	3,0	2,30	2,34	2,30
Винная кислота . . . . .	2,37	3,12	2,37	2,34	а)
1 N раствор хлорида аммония и 1 N раствор аммиака . . . . .	3,75	не раств.	не раств.	3,68	3,99

Примечания к табл. 1\*: а) диффузионный ток маскируется током, возникающим вследствие выделения водорода или восстановления ионов натрия; с) предельный ток не определим; д) диффузионный ток изменяется неудовлетворительно и непропорционально концентрации кадмия.

Из табл. 1 можно видеть, что наибольшей подвижностью обладают ионы в растворах соляной и азотной кислот и в растворе едкого натра. Наименьшую подвижность ионы приобретают в растворах комплексообразователей — солей винной кислоты и в растворе самой винной кислоты. В их растворах скорость движения двухвалентных ионов приблизительно одинаковая. Исходя из констант диффузионного тока, мы можем показать на коэффициентах диффузии, в какой мере изменяется скорость диффузии в зависимости от состава среды. Так как

$$\frac{id}{cm^{2/3} t^{1/6}} = 605nD^{1/2}, \text{ а } \frac{id}{cm^{2/3} t^{1/6}} = K, \text{ то и } 605nD^{1/2} = K \quad (4)$$

Взяв константы диффузионного тока из приведенной выше таблицы Лингейна, мы можем рассчитать коэффициент диффузии ионов меди, висмута, свинца, кадмия и цинка по формуле:

$$D = \frac{K^2}{(605n)^2} \quad (5)$$

Казалось бы, что формула Смолуховского-Эйнштейна [13] могла быть применена для ориентировочного определения эффективных радиусов этих ионов, т. е. радиусов «голых» ионов и их оболочек, состоящих из частиц комплексообразователя и дипольных молекул воды:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (6)$$

где R — газовая постоянная, выраженная в эргах, T — абсолютная температура, N — число Авогадро,  $\eta$  — вязкость среды и r — радиус частицы. Следовательно:

$$D = \frac{8,319 \cdot 10^7 \cdot 293}{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 6\pi \cdot 0,01 \text{ г}} = \frac{22,2 \cdot 10^{-14}}{r}; D_1 = \frac{22,2 \cdot 10^{-14}}{r_1}$$

\* Эти примечания сделаны Лингейном.

Таким образом,  $D_1 r_1 = D r = \text{const}$ , при постоянной температуре и определенной вязкости среды. В данном случае при температуре равной 293°C:

$$r = \frac{22,2 \cdot 10^{-14}}{D}$$

Некоторые исследователи [14] делали попытки определять радиус сольватированных ионов, используя закон Стокса:  $u = \frac{8,15 \cdot 10^{-9}}{\eta r}$ , где u — подвижность ионов. Они получили удовлетворительные результаты.

Однако эта гидродинамическая формула выражает скорость движения сферического тела в вязкой среде. Она предполагает, что тело движется в сплошной среде. Это требование не соблюдается, когда размеры сферического тела становятся сравнимыми с размерами молекул «вязкой среды», так как тогда движение тела происходит не в сплошной среде, а в пространстве, наполненном сравнительно небольшим количеством молекул.

Поэтому закон Стокса неприменим для вычислений диаметров движущихся ионов или молекул. Мы примем этот закон лишь для качественной оценки объема движущихся частиц, изменяющегося в тех или иных условиях. В табл. 2, 3 и 4 приводятся некоторые данные, характеризующие поведение этих ионов в различных средах.

Табл. 2. Висмут

Среда	Соляная к-та 1 N	Азотная к-та 1 N	Едкий натр 1 N	Винная к-та	Нейтраль- ный р-р тартрата
Константа диффузи- онного тока . . . . .	5,23	4,64	—	3,12	3,0
Коэффициент диф- фузии в см <sup>2</sup> /сек . . . . .	$8,34 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	—	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-6}$

Табл. 3. Свинец

Среда	Соляная к-та 1 N	Азотная к-та 1 N	Едкий натр 1 N	Винная к-та	Нейтраль- ный р-р тартрата
Константа диффузи- онного тока . . . . .	3,86	3,67	3,89	2,37	2,38
Коэффициент диф- фузии в см <sup>2</sup> /сек . . . . .	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$3,73 \cdot 10^{-6}$	$3,10 \cdot 10^{-6}$

Табл. 4. Медь

Среда	Соляная к-та 1 N	Азотная к-та 1 N	Едкий натр 1 N	Винная к-та	Ней- траль- р-р тартрата	1 N NH <sub>4</sub> Cl 1 N NH <sub>4</sub> OH
Константа диф- фузионного тока	3,39	3,24	2,91	2,87	2,24	3,75
Коэффициент диф- фузии в см <sup>2</sup> /сек . . . . .	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$4,74 \cdot 10^{-6}$	$3,83 \cdot 10^{-6}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$

Примечания: 1) В щелочном растворе тартрата константа диффузионного тока свинца 2,30; коэффициент диффузии  $3,05 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек.  
2) Висмут в 1 N едком натре не растворяется и в щелочном растворе тартрата предельный ток неопределим.

Как видно из табл. 2, 3 и 4 висмут обладает наибольшим коэффициентом диффузии в растворе соляной кислоты.

В этой среде его катион имеет наименьший эффективный радиус и толщина гидратной оболочки, повидимому, невелика. Вследствие малого радиуса иона висмута, последний приобретает большую подвижность и скорость электроосаждения его должна быть велика.

Ион висмута обладает большим коэффициентом диффузии, а, следовательно, большой подвижностью и в растворе азотной кислоты. При введении в раствор висмута винной кислоты или ее солей коэффициент диффузии его сильно уменьшается. Так, коэффициент диффузии висмута в растворе соляной кислоты  $8,34 \cdot 10^{-6}$  см.<sup>2</sup>/сек. уменьшается до  $2,72 \cdot 10^{-6}$  см.<sup>2</sup>/сек. в нейтральном растворе тартрата.

Известно, что висмут с винной кислотой и ее солями дает комплексное соединение переменного состава в зависимости от среды. Еще в начале этого столетия Бодрон [15], Розенгейм и Фогельзанд [16] и др. произвели обширное исследование с целью установления структурных формул комплексных солей висмута в азотно-винном, серно-винном и других растворах (в нейтральной и щелочной среде). Оказалось, что комплексные молекулы обладают большой сложностью и громоздкостью. Для ускорения их электролиза необходимо повышать температуру раствора.

Большой коэффициент диффузии имеет ион свинца в растворах соляной и азотной кислот. В соответствии с этим эффективный радиус иона в этих растворах очень мал, по сравнению с радиусом этого же иона в растворах винной кислоты и ее солей. Наиболее устойчивый комплексный ион (тартрата с катионом свинца) образуется в нейтральном растворе соли винной кислоты, ион с меньшей устойчивостью — в винной кислоте.

В растворах винной кислоты и ее солей медь также образует комплексные соединения с относительно большими эффективными радиусами их ионов. Вследствие склонности меди к образованию комплексных солей в избытке простых соединений [17] (хлорида и сульфата калия, сульфатов алюминия, аммония, натрия и др.), она, повидимому, также образует комплексные ионы в растворе соляной и азотной кислот.

Было бы интересно выяснить влияние концентрации комплексообразователей, а также рН среды на коэффициенты диффузии рассматриваемых ионов. К сожалению, Лингейн в своей работе не приводит данных о концентрациях растворов винной кислоты и ее солей, в которых он полярографировал приведенные ранее электролиты, и не указывает данных, на основании которых он рассчитывал константы диффузионных токов их ионов. Неизвестно также, какие значения рН имели исследуемые им растворы солей винной кислоты. Между тем мы знаем, что этот фактор оказывает сильнейшее влияние не только на высоту полярографических волн, но и на их конфигурацию, а также на величину потенциала выделения.

Вышеизложенное убеждает нас в том, что эффективный радиус ионов, подвергавшихся электровосстановлению на катоде, сильно зависит от среды, что в конечном счете отражается на скорости восстановлений этих ионов.

Однако при электроанализе аналитики часто заинтересованы не только в скорости электролитического процесса, но и в максимальном смещении потенциалов выделения совместно присутствующих ионов, а также в качестве металлического осадка. С целью же ускорения электроосаждения процесс можно вести при более высоких температурах.

Чтобы выяснить влияние концентрации комплексообразователя на коэффициент диффузии ионов, не имеющих большой склонности к образованию устойчивых комплексов, а именно ионов свинца и кадмия, мы исследовали эти характеристики в растворах различной концентрации цитрата и тартрата натрия.

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ КАДМИЯ И СВИНЦА

В наших исследованиях применялся полярограф № 8 Главредмета. Гальванометр — Ленинградский с абсолютной чувствительностью  $1,25 \cdot 10^{-9}$  А/мм,  $R_{вн} = 862$  ома,  $R_{кв} = 3158$  ом,  $T = 5,4$  сек. Расстояние от фотобарабана до зеркальца гальванометра  $l = 0,78$  м.,  $m$  — вес ртути, вытекающей из капилляра в секунду — 2,57 мг.,  $t$  — время истечения одной капли — 2,40 сек.,  $m^2/st^{1/2} = 2,14$  мг.<sup>2</sup>/<sub>3</sub> сек.<sup>-1/2</sup>.

На основании полярографических данных мы вычислили коэффициенты диффузии ионов свинца и кадмия в зависимости от концентрации буферных растворов по формуле Ильковича:

$$D = \left( \frac{id}{605n C m^2 / st^{1/2}} \right)^2 \dots \dots \dots (7)$$

Полученные результаты приводятся в табл. 5.

Табл. 5

№ по порядку	Концентрация среды в мол./л.	рН среды	Высота полярог. волн (мм.)	Диффуз. ток (в м. кромп.)	Коэффи- циент диффузии (в см <sup>2</sup> /сек.)	Полярс- графируем. электролит
1	0,05 нитрат натрия . . . . .	7,0	28,0	5,76	$7,47 \cdot 10^{-6}$	Нитрат свинца
2	0,045 цитрат натрия . . . . .	4,8	19,5	4,7	$3,61 \cdot 10^{-6}$	.
3	0,20 . . . . .	4,8	16,0	3,85	$2,43 \cdot 10^{-6}$	.
4	0,40 . . . . .	4,8	16,0	3,85	$2,43 \cdot 10^{-6}$	.
5	0,05 нитрат натрия . . . . .	7,0	28,8	6,45	$6,43 \cdot 10^{-6}$	Нитрат кадмия
6	0,1 тартрат натрия . . . . .	3,0	22,0	5,30	$4,6 \cdot 10^{-6}$	.
7	0,3 . . . . .	3,0	17,5	4,30	$2,88 \cdot 10^{-6}$	.
8	0,6 . . . . .	3,0	17,5	4,20	$2,88 \cdot 10^{-6}$	.

Табл. 5 дает нам представление о том, в какой мере различные концентрации солей винной и лимонной кислот при одном и том же значении рН влияют на скорость диффузии ионов.

В 0,045 мол. растворе цитрата натрия при рН=4,8 коэффициент диффузии ионов свинца равен  $3,61 \cdot 10^{-6}$  см.<sup>2</sup>/сек.; при увеличении концентрации раствора цитрата натрия до 0,2 мол. скорость диффузии этих ионов понижается в 1,5 раза. При дальнейшем увеличении концентрации цитрата натрия до 0,4 мол. скорость диффузии уже не уменьшается. Повышение концентрации комплексообразователя в растворе выше известного предела не вызывает сколько-нибудь заметного изменения скорости диффузии и, следовательно, — изменения величины комплексного гидратированного иона.

В 0,1 мол. растворе тартрата натрия при  $pH=3$  коэффициент диффузии ионов кадмия равен  $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ . При увеличении концентрации раствора этой соли до 0,3 мол./л. скорость диффузии ионов кадмия уменьшается в 1,6 раза. При большем увеличении концентрации тартрата натрия—до 0,6 мол. коэффициент диффузии уже заметно не понижается.

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ СРЕДЫ НА КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ ИОНОВ МЕДИ, ВИСМУТА, СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА

Влияние  $pH$  азотно-лимоннокислого раствора на диффузию ионов. Несомненно, что  $pH$  буферной среды, в состав которой входит комплексобразователь, оказывает сильное влияние на устойчивость комплексных ионов исследуемых цветных металлов. Для вычисления эффективных коэффициентов диффузии мы пользовались формулой Ильковича. В этих опытах применялся 0,045 мол. буферный раствор цитрата натрия. В табл. 6 приводятся данные диффузионных токов и коэффициентов диффузии ионов исследуемых металлов в буферных растворах при разных  $pH$ .

Табл. 6

№ по порядку	Анализируемый катион $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ Н}$	$pH$ раствора	Высота полярографической волны (в мм.)	Диффузионный ток (в микроампер.)	Коэффициент диффузии (в $\text{см}^2/\text{сек.}$ )
1	Медь . . . . .	2,8	30,0	7,225	$8,5 \cdot 10^{-6}$
2	• . . . . .	4,8	27,0	6,500	$6,92 \cdot 10^{-6}$
3	• . . . . .	8,0	17,5	4,230	$2,96 \cdot 10^{-6}$
4	Висмут . . . . .	2,8	15,0	3,630	$2,16 \cdot 10^{-6}$
5	• . . . . .	4,8	12,0	2,900	$1,28 \cdot 10^{-6}$
6	• . . . . .	8,0*)	16,0	1,280	—
7	Свинец . . . . .	2,8	23,0	5,550	$5,02 \cdot 10^{-6}$
8	• . . . . .	4,8	19,5	4,700	$3,61 \cdot 10^{-6}$
9	• . . . . .	8,0	18,0	4,350	$3,10 \cdot 10^{-6}$
10	Кадмий . . . . .	2,8	21,5	5,200	$4,41 \cdot 10^{-6}$
11	• . . . . .	4,8	19,0	4,580	$3,46 \cdot 10^{-6}$
12	• . . . . .	8,0	16,5	3,980	$2,60 \cdot 10^{-6}$
13	Цинк . . . . .	2,8	27,0	6,500	$6,90 \cdot 10^{-6}$
14	• . . . . .	4,8	19,0	4,580	$3,46 \cdot 10^{-6}$
15	• . . . . .	8,0	23,0	5,550	$5,02 \cdot 10^{-6}$

\* Примечание. Диффузионный ток не пропорционален концентрации раствора висмута;  $\alpha = 50$ .

Из табл. 6 и рис. 3 видно, что скорость диффузии ионов замедляется при повышении  $pH$  почти во всех случаях, за исключением скорости ионов цинка, коэффициент диффузии которого уменьшается в среде с  $pH$  от  $-2,8$  до  $-4,8$  и затем вновь увеличивается при  $pH=8$ . В соответствии с этим эффективный радиус изучаемых ионов возрастает с повышением  $pH$ , за исключением эффективного радиуса катионов цинка,

который растет с повышением  $pH$  раствора от 2,8 до 4,8 и затем уменьшается при  $pH=8$ . Очевидно, что условия комплексообразования ионов изучаемой группы металлов с цитратом натрия с уменьшением концентрации водородных ионов улучшаются. Увеличиваясь в объеме, эти гидратированные комплексные ионы с трудом преодолевают сопротивление среды при своем движении к катоду. Вследствие этого в сильной степени замедляется их электролиз, что будет показано в специальной части работы.

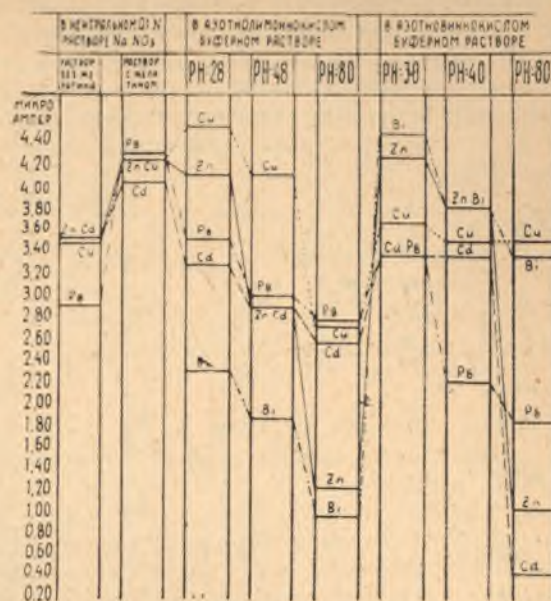
Обращает на себя внимание сильное уменьшение скорости диффузии ионов меди при увеличении  $pH$  раствора от 2,8 до 8,0. Вероятно, это происходит вследствие увеличения эффективного радиуса ионов металла. Известно, что соли меди легче образуют комплексные соединения с органическими кислотами и другими органическими соединениями в щелочной среде, чем в кислой.

Из всех исследуемых нами ионов ионы висмута понижают в наибольшей степени скорость диффузии в буферном растворе цитрата натрия при любых исследуемых нами  $pH$ . С повышением  $pH$  до 8,0 предельный ток при электролизе висмута становится неопределимым. Соли висмута в цитратных буферных растворах образуют устойчивые комплексные ионы. Поэтому их электролиз протекает чрезвычайно медленно, и для его ускорения необходима высокая температура (до  $100^\circ\text{C}$ ) и энергичное перемешивание электролита. В этих условиях мы производили электролиз висмута с достаточной скоростью.

Нами исследовалось также влияние концентрации водородных ионов азотно-виннокислого буферного раствора на коэффициент диффузии ионов изучаемых нами цветных металлов. Условия электролиза и применяемые концентрации исследуемых растворов те же, что и при электролизе этих металлов в азотно-лимоннокислом буферном растворе.

**Влияние  $pH$  азотно-виннокислого раствора на диффузию ионов меди, висмута, свинца, кадмия и цинка.** Применялся буферный раствор тартрата натрия. В табл. 7 приводятся результаты вычисления силы диффузионных токов и коэффициентов диффузии ионов меди, висмута, кадмия и цинка.

Коэффициенты диффузии исследуемых ионов в азотно-виннокислом буферном растворе проявляют ту же тенденцию к уменьшению с увеличением  $pH$  среды, как и коэффициенты диффузии этих ионов в азотно-



Условные обозначения  
 Zn ————— Cu ······  
 Cd - - - - - Bi - - - - -  
 Pb - - - - -

Рис. 3. Зависимость величины диффузионного тока меди, висмута, свинца, кадмия и цинка от  $pH$  и состава среды.

лимоннокислом растворе. Увеличение концентрации водородных ионов буферной среды способствует возрастанию скорости диффузии ионов меди, висмута и свинца, хотя не в одинаковой степени. В то время, как коэффициент диффузии ионов меди уменьшается с увеличением рН лишь до 4,0 и далее при повышении рН от 4,0 до 8,0 его значение практически не изменяется, — коэффициент диффузии ионов висмута с увеличением рН от 4,0 до 8,0 уменьшается постепенно. Так, его коэффициент диффузии изменяется при увеличении рН буферной среды от 3,0 до 4,0 в 1,34 раза, а при изменении рН от 4,0 до 8,0 — в 1,30 раза.

Табл. 7

№ п.п.	Анализируемый катион $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	рН раствора	Высота полярограф. волны (в мм.)	Диффузионный ток (в микроампер.)	Коэффициент диффузии (в $\text{см}^2/\text{сек.}$ )
1	Медь	3,0	24,0	5,800	$5,48 \cdot 10^{-6}$
2	"	4,0	23,0	5,550	$5,02 \cdot 10^{-6}$
3	"	8,0	23,0	5,550	$5,02 \cdot 10^{-6}$
4	Висмут	3,0	29,0	6,960	$7,95 \cdot 10^{-6}$
5	"	4,0	25,0	6,025	$5,92 \cdot 10^{-6}$
6	"	8,0	22,0	5,200	$4,58 \cdot 10^{-6}$
7	Свинец	3,0	22,0	5,300	$4,58 \cdot 10^{-6}$
8	"	4,0	14,5	3,580	$2,09 \cdot 10^{-6}$
9	"	8,0	12,0	2,885	$1,365 \cdot 10^{-6}$
10	Кадмий	3,0	22,0	5,300	$4,58 \cdot 10^{-6}$
11	"	4,0	22,0	5,300	$4,58 \cdot 10^{-6}$
12	"	8,0	14,0*	—	—
13	Цинк	3,0	28,0	6,750	$7,45 \cdot 10^{-6}$
14	"	4,0	25,0	6,025	$5,92 \cdot 10^{-6}$
15	"	8,0	10,0**	—	—

\* Чувствительность гальванометра 1/30.  
\*\* Чувствительность гальванометра 1/100.

Ионы свинца в присутствии винной кислоты обладают небольшой скоростью диффузии даже при малом рН (равном 3,0). Но при повышении рН раствора с 3,0 до 4,0 скорость диффузии резко падает (в 2,2 раза); при дальнейшем повышении рН от 4,0 до 8,0 она продолжает понижаться до незначительной величины ( $D=1,365 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$ ).

Ионы свинца, вследствие образования очень устойчивых комплексных ионов и прочных гидратов с большим эффективным радиусом, обладают очень малой скоростью диффузии, соответствующим образом влияющей на скорость электроосаждения свинца на катоде. И, действительно, даже труднорастворимые соли свинца (например, сульфат свинца) легко растворяются в растворах солей винной кислоты. Возможно, что при электролизе свинца происходят и побочные реакции, затрудняющие электроосаждение его на катоде в виде металла. При полярографировании растворов солей свинца в этом буферном растворе пропорциональность между концентрацией раствора и величиной диффузионного тока не наблюдается.

Характерно поведение ионов кадмия и цинка в азотно-виннокислом буферном растворе. Коэффициенты диффузии ионов кадмия при рН, равном 3,0 и 4,0, не изменяются ( $4,58 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$ ); при переходе же к

рН равному 8,0 диффузионный ток кадмия становится непропорциональным его концентрации и сильно подавляется вследствие образования очень устойчивых комплексных ионов. То же самое происходит и со скоростью электролиза соли цинка при этих условиях, хотя эта аномалия выражена в меньшей степени. Коэффициент диффузии ионов цинка при его восстановлении уменьшается с  $7,45 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$  при рН=3,0 до  $5,92 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$  при рН=4,0, т. е. в 1,26 раза. При переходе же от рН=3,0 к рН=8,0 коэффициент диффузии уменьшается во много раз. Возможно, что ионы цинка в щелочной области данного буферного раствора переходят в очень устойчивую форму комплексных соединений с весьма малой скоростью диффузии.

Следует отметить, что электролиз цинка на платиновых электродах в том же тартратном буферном растворе и, примерно, при таком же рН протекал также неудовлетворительно и с очень малой скоростью при нормальной температуре электролизуемого раствора. При повышении же температуры до 50—60°C и перемешивании электролита мешалкой электролиз сильно ускорился и на катоде осаждался плотный и блестящий осадок металла.

Коэффициенты диффузии ионов меди, висмута, свинца, кадмия и цинка в нейтральном 0,1 N растворе нитрата натрия и влияние на них раствора желатины. Как было показано нами в предыдущих разделах этой работы, коэффициенты диффузии и эффективные радиусы исследуемых ионов сильно зависят от концентрации буферного раствора, а также от концентрации водородных ионов. Для сравнения вышеприведенных характеристик, определенных в буферных растворах, с коэффициентами диффузии ионов простых соединений, мы определили коэффициенты диффузии ионов изучаемых металлов в нейтральном 0,1 N растворе нитрата натрия в присутствии желатины и без нее. Концентрация растворов исследуемых электролитов  $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ , т. е. 0,925 миллимолей на 1 л. Чувствительность гальванометра 1:150, за исключением измерений диффузионного тока раствора нитрата свинца без желатины, производимых при чувствительности равной 1:500 и измерений силы тока раствора нитрата меди (также без желатины), когда она равнялась 1:750. Все остальные условия измерения диффузионного тока те же, что в предшествующих измерениях в азотно-лимоннокислом и азотно-виннокислом буферных растворах. Результаты определения диффузионных токов и коэффициентов диффузии ионов приводятся в табл. 8.

Табл. 8

№ п.п.	Анализируемый катион $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	Электролиз с желатиной, диффуз. ток в микроамперах	Электролиз без желатины, диффуз. ток в микроамперах	Коэффициенты диффузии	
				с желатиной ( $\text{см}^2/\text{сек.}$ )	без желатины ( $\text{см}^2/\text{сек.}$ )
1	Цинк	5,55	6,76	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$7,50 \cdot 10^{-6}$
2	Кадмий	5,55	6,45	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$6,76 \cdot 10^{-6}$
3	Свинец	4,58	6,76	$3,48 \cdot 10^{-6}$	$7,50 \cdot 10^{-6}$
4	Висмут	4,32	—	$3,06 \cdot 10^{-6}$	—
5	Медь	5,78	6,76	$5,48 \cdot 10^{-6}$	$7,50 \cdot 10^{-6}$

0,5%-ный раствор желатины добавлялся в количестве 0,3 мл. на каждые 20,0 мл. исследуемого раствора. Следовательно, концентрация желатины в растворе составляла  $7,5 \cdot 10^{-3}\%$ .

Если коэффициенты диффузии меди, висмута, свинца, кадмия и цинка в «индифферентном» растворе без желатины сравнить с коэффициентами диффузии, получаемыми в буферных растворах цитрата или тартрата натрия, то во всех случаях коэффициенты диффузии больше в 0,1 N растворе нитрата натрия, чем в растворах комплексобразователей, а эффективные радиусы их, очевидно, больше в буферных растворах.

Это свидетельствует о том, что исследуемые ионы в растворах простых «индифферентных» электролитов, вследствие небольшой площади сопротивления, движутся с большими скоростями, чем в растворах «неиндифферентных» электролитов, дающих с ионами цветных металлов комплексные тяжелые ионы. В заключение этой части исследования мы приводим данные о влиянии концентрации раствора желатины на коэффициенты диффузии ионов, характеризующие скорость передвижения этих ионов к катоду при их электролизе (табл. 9).

Табл. 9

№ п.п.	Исследуемый катион $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	Концентрация желатины (в %)	Диффуз. ток (в микроамперах)	Кэф. диффузии (в $\text{см}^2/\text{сек.}$ )
1	Цинк . . . . .	$1 \cdot 10^{-2}$	4,56	$3,40 \cdot 10^{-6}$
2	. . . . .	$3 \cdot 10^{-2}$	4,03	$2,67 \cdot 10^{-6}$
3	. . . . .	$6 \cdot 10^{-2}$	3,92	$2,51 \cdot 10^{-6}$

Понижение коэффициента диффузии глицириново-медного комплексного иона при введении в его раствор агар-агара наблюдал Кульбертсон [18]. Этот коэффициент соответствовал  $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$  Биккерман [19] и другие [20, 21, 22] также наблюдали сильное уменьшение подвижности ионов в присутствии коллоидных веществ.

Таким образом, присутствие желатины в растворе электролитов сильно снижает скорость диффузии ионов. При концентрации раствора желатины  $6 \cdot 10^{-2}\%$ , коэффициент диффузии ионов цинка понижается в 3 раза, вследствие соответствующего увеличения эффективного радиуса ионов. Следует отметить, что коэффициент диффузии достаточно резко уменьшается лишь с увеличением концентрации желатины до определенного предела. При дальнейшем же увеличении ее концентрации коэффициент диффузии ионов цинка хотя и продолжает уменьшаться, но в значительно меньшей степени. Закономерность уменьшения скорости диффузии ионов цинка с повышением концентрации раствора желатины показана на рис. 4.

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Влияние температуры анализируемого раствора на величину диффузионного тока наблюдали Кольтоф и Лингейн [12], Илькович [23], Неудный [24] и др. Вязкость среды при повышении температуры уменьшается в значительной степени. Например,  $\eta$  воды при температуре  $50^\circ\text{C}$  — в 1,82 раза, а при  $100^\circ\text{C}$  — в 3,65 раза меньше, чем при  $20^\circ\text{C}$ .

Так как вязкость водных разбавленных растворов солей и кислот отличается от вязкости воды лишь в незначительной степени, то можно

без большой погрешности пренебречь этой разницей и считать приближенно, что вязкость исследуемых растворов такая же, как и у воды [25]. Разница в  $\eta$  воды и разведенных водных растворов цитрата натрия (0,045 м.) при высоких температурах еще более уменьшается.

Исследованию подвергались растворы меди, висмута, свинца, кадмия и цинка при оптимальном значении pH, оптимальной концентрации раствора цитрата натрия и при постоянном катодном потенциале.

Температура раствора изменялась в известных пределах.

Начальная сила тока при электролизе металлов зависит от температуры: она тем больше, чем выше температура. С повышением температуры прочность комплексных цитратных ионов уменьшается, и равновесие диссоциации смещается в сторону увеличения концентрации простых ионов. Одновременно возрастает диффузия ионов, причем с тем большим ускорением, чем сильнее концентрация буферного раствора комплексобразователя (рис. 5).

Диффузионный ток ионов кадмия усиливается при повышении температуры от  $25^\circ$  до  $60^\circ$  в два раза [26], коэффициент же диффузии — соответственно в 4 раза. Константа диффузионного тока при электролизе в нейтральном растворе тартрата [10] при  $25^\circ$  равна:

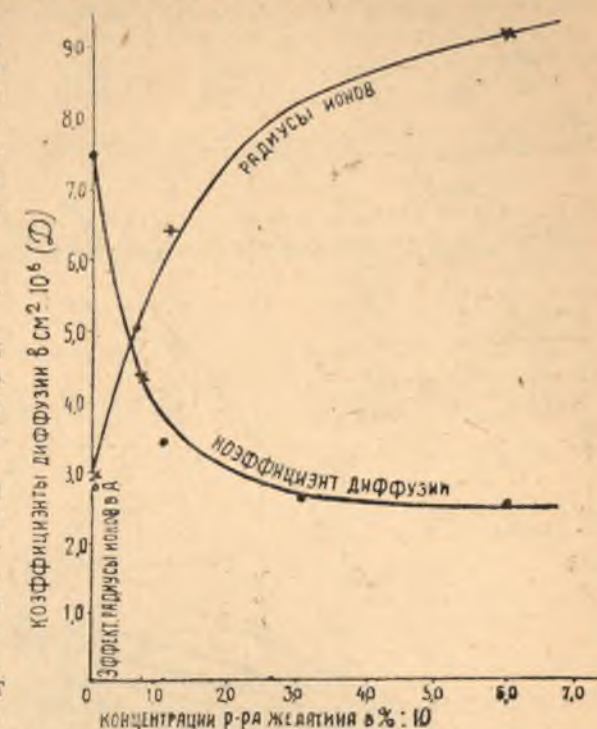


Рис. 4. Влияние концентрации р-ра желатины на скорость диффузии и на величину эффективного радиуса ионов цинка. Измерение  $i_d$  производилось полярографически: дан. 0,1 n р-р нитрата натрия. Исследуемый р-р цинка —  $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ ,  $S=1,75$ ,  $\text{акк}=4$  в.;  $t=2,4$  сек.;  $m=2,57$  мг/сек.

$$K_{25} = \frac{i_d}{C m^{2/3} t^{1/6}} = 3.$$

Концентрация  $C$  в данном случае постоянна, а константа катилляра  $m^{2/3} t^{1/6}$  изменяется в небольшой степени [26] и так как диффузионный ток ионов висмута при изменении температуры от  $25$  до  $60^\circ\text{C}$  увеличивается в 2 раза, то константа диффузионного тока также увеличивается в 2 раза.

$$K_{60} = \frac{2i_d}{C m^{2/3} t^{1/6}} \approx 6.$$



Следовательно, коэффициент диффузии этих ионов будет равен:

$$D = \frac{K^2}{(605n)^2} = 11,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.},$$

вместо  $D=2,72 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$  при  $25^\circ\text{C}$ , т. е. в  $\frac{11 \cdot 10^{-6}}{2,72 \cdot 10^{-6}} \approx 4,00$  раза больше.

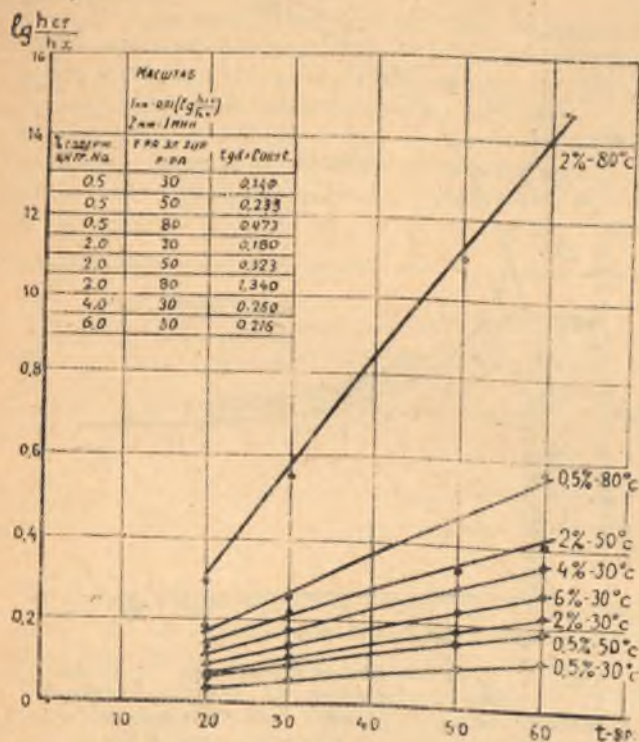


Рис. 5. Тангенс угла  $D(\text{tg}^\circ)$ , как постоянная величина при определенных условиях, характеризует скорость электролиза металлов. Чем больше эта величина, тем больше будет скорость электролиза. Скорость электролиза  $Cd$  изменяется с изменением концентрации буфера. Концентрация р-ра:

%	0,5	2,0	4,0	6,0
мол. л.	0,017	0,066	0,132	0,2

3 капли 1%-ного раствора желатины. Чувствительность гальванометра — 1:50. В табл. 10 и на рис. 6 приводятся результаты измерений диффузионного тока раствора нитрата меди.

Табл. 10. Высота диффузионной волны и коэффициент диффузии  $1,85 \cdot 10^{-3}$  N раствора меди.

Т-ра среды (в °C)	Диффуз. ток (в $\mu\text{A}$ )	Высота диффуз. волны (в мм.)	Колич. вытек. ртути (в сек.) мг. (м)	Время истеч. 1 капли ртути (в сек.)	$m^{2/3} t^{1/6}$ мг <sup>2/3</sup> сек. <sup>-1/2</sup>	Кэфф. диффузии (в $\text{см}^2/\text{сек.}$ )
21,5	3,60	7,50	1,540	3,30	1,320	$2,42 \cdot 10^{-6}$
40,0	4,32	9,00	1,190	3,00	1,122	$3,43 \cdot 10^{-6}$

Нами исследовалось также влияние температуры на силу диффузионного тока при восстановлении ионов меди ( $1,85 \cdot 10^{-3}\text{N}$ ) в лимоннокислой среде при  $\text{pH}=2,8$  и при восстановлении ионов 4-валентного олова ( $1 \cdot 10^{-3}$  мол. раствора хлорида олова) в 5,08N соляной кислоте.

Измерение диффузионных токов производилось на визуальном полярографе модель 8, изготовленном Научно-исследовательским институтом при Горьковском гос. университете. Абсолютная чувствительность гальванометра  $2,4 \cdot 10^{-9}$  А/мм. Расстояние от центра зеркала гальванометра до шкалы — 0,25 м. Перед измерением диффузионных токов через раствор электролитов продували водород в продолжение 20 минут; к 10 мл. раствора электролита добавляли по

Т-ра среды (в °C)	Диффуз. ток (в $\mu\text{A}$ )	Высота диффуз. волны (в мм.)	Колич. вытек. ртути (в сек.) мг. (м)	Время истеч. 1 капли ртути (в сек.)	$m^{2/3} t^{1/6}$ мг <sup>2/3</sup> сек. <sup>-1/2</sup>	Кэфф. диффузии (в $\text{см}^2/\text{сек.}$ )
60,0	5,75	12,00	0,775	2,80	0,842	$6,12 \cdot 10^{-6}$
80,0	8,88	18,50	0,560	2,80	0,680	$11,7 \cdot 10^{-6}$

Примечание. Во всех случаях  $m$  и  $t$  определялись при напряжении 0,26 вольт.

В табл. 11 и на рис. 6 даны характеристики 4-валентного олова в соляной кислоте.

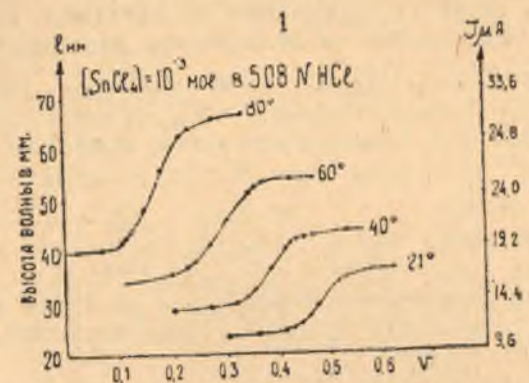


Рис. 6. Полярографирование  $1 \cdot 10^{-3}$  мол. р-ра  $\text{SnCl}_4$  в 5,08 N HCl и  $1,85 \cdot 10^{-3}$  N  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в азотно-лимоннокислой среде при  $\text{pH}=2,8$ . 1) Зависимость  $i_d$  от  $t$ -ры при электролизе  $\text{SnCl}_4$ . 2) Зависимость  $i_d$  от  $t$ -ры при электролизе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

На основании данных таблиц 10 и 11 можно сделать вывод, что особенно резкое уменьшение эффективных радиусов ионов должно наблюдаться при температурах близких к  $100^\circ\text{C}$ .

Табл. 11. Высота диффузионной волны и коэффициент диффузии  $1 \cdot 10^{-3}$  мол. р-ра SnCl<sub>2</sub>.

Т-ра среды (в С°)	Диффуз. ток (в $\mu$ А)	Высота диффуз. тока (в мм.)	Колич. вытекающ. ртути в сек/мг. (м)	Время истечен. 1 капли ртути (в сек.)	$m^{2/3} t^{1/6}$ $mg^{2/3} сек^{-1/2}$	Коэфф. диффузии в см <sup>2</sup> /сек.
21,0	4,32	9,00	1,920	2,36	1,760	$1,03 \cdot 10^{-6}$
40,0	5,42	11,30	1,889	2,33	1,750	$1,64 \cdot 10^{-6}$
60,0	6,56	13,70	1,787	2,27	1,680	$2,6 \cdot 10^{-6}$
80,0	9,84	20,5	1,290	2,21	1,350	$9,05 \cdot 10^{-6}$
96,0	—	—	1,089	2,10	1,150	—

**Зависимость скорости электролиза от катодного потенциала и напряженности поля внутри раствора**

При действии на ионы силы  $f$ , равной произведению  $E_{\text{вн}}^*$ , их скорость передвижения пропорциональна этой силе. Предполагая условно, что ионы представляют собой амикроскопические шарики и применяя к ним закон Стокса [9, 27], получим для ионов, радиусы которых  $r_1$  и  $r_2$ , скорости:

$$W_1 = \frac{f}{6\pi\eta r_1} \quad \text{и} \quad W_2 = \frac{f}{6\pi\eta r_2}$$

где  $f$  — сила, под действием которой ионы движутся в определенном направлении, а  $\eta$  — вязкость среды. Из этих выражений следует, что

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{r_2}{r_1} \quad \dots \dots \dots (8)$$

В данном случае сила, действующая на ион, равна произведению его заряда на градиент потенциала поля [28, 29]:

$$f = \frac{nF}{N} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta l} = ne_0 \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta l} \quad \dots \dots \dots (9)$$

где  $F$  — фарадей электричества,  $N$  — число Авогадро,  $e_0$  — элементарный заряд, равный  $1,6 \cdot 10^{-19}$  кулонов,  $n$  — валентность иона,  $\Delta\varepsilon$  — напряженность поля внутри раствора и  $\Delta l$  — расстояние между электродами. Тогда скорость движения ионов в электрическом поле в какой-либо точке раствора будет равна:

$$W = \frac{\Delta\varepsilon \cdot n \cdot e_0}{\Delta l \cdot 6\pi\eta r_1} \quad \dots \dots \dots (10)$$

При  $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta l} = 1$  вольт/см., обозначая скорость движения иона при  $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta l}$  через  $u$ , имеем:

$$u = \frac{ne_0}{6\pi\eta r_1} \quad \dots \dots \dots (11)$$

абсолютную подвижность ионов, выражаемую в сантиметрах в секунду. Следовательно, соотношение между скоростью движения ионов и их абсолютной подвижностью  $u$  выражается формулой

\*  $E$  — напряженность поля внутри раствора, равная  $\frac{dV}{dl}$ , т.е. падению потенциала на единицу расстояния.

$$W = u \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta l} \quad \dots \dots \dots (12)$$

Таким образом, из уравнения для вычисления скорости движения ионов формула Стокса исключена. Так как по вышеуказанным соображениям закона Стокса не может быть применим для расчета подвижности ионов, то воспользуемся формулой, полученной нами из уравнений Ильковича и Нернста.

Чтобы установить зависимость скорости движения ионов меди (т. е., в конечном счете, скорости электроосаждения) от напряжения, брали 0,044н раствор азотнокислой соли меди и подвергали электролизу в 0,045 мол. азотно-лимонно-виннокислом буферном растворе при рН=4,8 и при катодных потенциалах от +0,050 до -0,05 вольт (по отношению к водородному электроду). Температура электролизуемого раствора — 18°С. Результаты опытов приводятся в табл. 12.

Табл. 12

Катодный потенциал (в вольт.)	Медь в кол. выделилась в мин.	Напряжение (в вольт.)	Напряженность внутри р-ра (в вольт.)	Среднее колич. выделен. меди (в г/сек.)	Сила тока (в ампер.)	Скорость движения ионов (в см./сек.)	$\frac{Wl}{\Delta\varepsilon} = u = \text{const.}$
+0,05	120,0	1,6	0,11	$2,875 \cdot 10^{-5}$	—	$4,87 \cdot 10^{-5}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$ *)
+0,00	46,0	2,4	0,75	$7,5 \cdot 10^{-5}$	0,60	$3,32 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$
-0,010	38,0	2,6	0,90	$9,06 \cdot 10^{-5}$	0,75	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$
-0,020	36,0	2,7	1,0	$9,7 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,42 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$
-0,050	31,0	2,8	1,1	$11,2 \cdot 10^{-5}$	1,05	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$

С повышением катодного потенциала, увеличивается напряженность поля внутри раствора, а вместе с ним, как известно, возрастает подвижность ионов и скорость электролиза.

Уравнение 10 показывает, что скорость движения ионов к электроду пропорциональна напряженности поля внутри раствора. Чем эта напряженность больше, тем скорость движения ионов будет больше. В табл. 13 приведены скорости движения ионов висмута в азотнокислом растворе при 91°С и разности потенциалов от 1,6 до 1,4 вольт. Концентрация раствора нитрата висмута 0,0126N \*\*.

Табл. 13

Напряжение (в вольт.)	Напряж. внутри р-ра (в вольт.)	Висмут в колич. выдел. в мин.	Средн. к-во выдел. висмута (в г/сек.)	Сила тока (в ампер.)	Скорость движения ионов (в см/сек.)	$\frac{Wl}{\Delta\varepsilon} = u = \text{const.}$
1,40	0,12	16,0	$1,37 \cdot 10^{-3}$	0,40	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$8,75 \cdot 10^{-4}$
1,50	0,15	12,0	$1,85 \cdot 10^{-3}$	0,50	$1,31 \cdot 10^{-4}$	.
1,55	0,20	11,0	$1,99 \cdot 10^{-3}$	0,64	$1,75 \cdot 10^{-4}$	.
1,60	0,25	10,0	$2,195 \cdot 10^{-3}$	0,70	$2,19 \cdot 10^{-4}$	.

\* Коэффициент диффузии  $\text{Cu}^{2+}$ , рассчитанный по формуле Ильковича, равен  $5,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек.

\*\* Коэффициент диффузии ионов висмута в этом растворе  $1,086 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек.

## ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ МЕДИ, ВИСМУТА, СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

В этом разделе мы хотим дополнить наши данные по исследованию причин, влияющих на скорости электролиза ионов цветных металлов, их абсолютными подвижностями. По этим последним можно отчетливо представить себе картину изменения скорости электролиза в той или иной среде. Формула Эйнштейна-Смолуховского для коэффициентов диффузии имеет следующий вид:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta} \dots \dots \dots (6)$$

Видоизменим ее, исходя из следующих положений: скорость движения ионов под влиянием электрического поля будет:  $W = \frac{f}{6\pi\eta}$ , где  $f$  — сила, под действием которой движутся ионы, равная:  $f = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta l} n e_0$ .

$$\text{Тогда } W = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta l} \cdot \frac{n e_0}{6\pi\eta}$$

В формуле Эйнштейна-Смолуховского освобождаемся от значения  $6\pi\eta$ , подставляя вместо него  $\frac{n e_0}{u}$  и переводя электростатические единицы в электрические практические, а эрги — в джоули.

$$\text{Тогда } D = \frac{RTu^3 \cdot 10^9}{N \cdot n \cdot e} \text{ и } u = \frac{n e_0 DN}{RT \cdot 3 \cdot 10^9} \dots \dots \dots (13, 14)$$

Например,  $D_{Pb}$  — коэффициент диффузии ионов свинца в 0,045 мол. растворе цитрата натрия при pH=2,8 равен  $5,02 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек., тогда

$$u_{Pb} = \frac{2,0 \cdot 5,02 \cdot 10^{-6} \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}}{3 \cdot 10^9 \cdot 8,319 \cdot 291} \approx 4,01 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек.}$$

По Нернсту, коэффициент диффузии рассчитывается по формуле:

$$D = \frac{RT}{nF} \lambda_i^0 \dots \dots \dots (15)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $n$  — валентность,  $F$  — фарадей и  $\lambda_i^0$  — эквивалентная электропроводность ионов при бесконечном разбавлении. Заменяя в этой формуле  $\lambda_i^0$  — абсолютной скоростью движения ионов, придем к только что выведенной нами формуле:  $D = \frac{RT}{nF} u$ . Но по формуле Ильковича  $D = \frac{i^2 d}{(605nCK)^2}$ . Следо-

вательно,

$$u = 1,08 \cdot 10^{-4} \frac{i^2 d}{C^2 K^2 n} \text{ см/сек.} \dots \dots \dots (16)$$

где  $i^2 d$  — сила диффузионного тока в микроамперах,  $C$  — концентрация электролизруемой соли в миллимолях на литр и  $K$  — константа капилляра, равная  $m^{2/3} t^{1/6}$  мг. <sup>2</sup>/<sub>3</sub> сек.<sup>-1</sup>/<sub>2</sub>.

Следовательно, силу диффузионного тока мы можем вычислить по абсолютной подвижности ионов:

$$i^2 d = 605nCK \sqrt{\frac{nuRT}{F}} = 1,95 \cdot nCK \sqrt{nuRT} \dots \dots \dots (17)$$

Эти формулы рассчитаны на сильно разбавленные растворы электролитов. В электроанализе и, особенно, в полярографии обычно имеют дело с разбавленными растворами. Во всяком случае для сравнения поведения ионов в различных условиях электролиза мы можем допустить, что ионы в исследуемых нами растворах подчиняются закономерностям, установленным Нернстом. Допуская это, мы не сделаем больших погрешностей в наших выводах.

Вычисляем абсолютную подвижность ионов меди, висмута, свинца, кадмия и цинка в различных средах по уравнению:

$$u = 1,08 \cdot 10^{-4} \frac{i^2 d}{C^2 K^2 n} \text{ см/сек.}$$

Для расчета используем данные Лингейна [10]. Результаты приводим в табл. 14.

Влияние повышенной температуры на коэффициент диффузии и абсолютную подвижность ионов также показано в табл. 14.

Табл. 14

Среда	Азотная кислота	Винная кислота	Тартрат щелочный	Тартрат нейтральный
1) Висмут				
$D_{25}$ см <sup>2</sup> /сек. . . . .	$6,50 \cdot 10^{-6}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$	—	$2,72 \cdot 10^{-6}$
$D_{60}$ . . . . .	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	—	$1,10 \cdot 10^{-5}$
$U_{25}$ см/сек. . . . .	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	—	$3,25 \cdot 10^{-4}$
$U_{60}$ . . . . .	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	—	$1,20 \cdot 10^{-3}$
$D/u$ . . . . .	$2,78 \cdot 10^{-5} T$	$2,78 \cdot 10^{-5} T$	—	$2,78 \cdot 10^{-5} T$
2) Свинец				
$D_{25}$ см <sup>2</sup> /сек. . . . .	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$3,83 \cdot 10^{-6}$	$3,65 \cdot 10^{-6}$	$3,90 \cdot 10^{-6}$
$D_{60}$ . . . . .	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
$U_{25}$ см/сек. . . . .	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$U_{60}$ . . . . .	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$
$D/u$ . . . . .	$4,3 \cdot 10^{-5} T$	$4,3 \cdot 10^{-5} T$	$4,3 \cdot 10^{-5} T$	$4,3 \cdot 10^{-5} T$
3) Медь				
$D_{25}$ см <sup>2</sup> /сек. . . . .	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$3,83 \cdot 10^{-6}$	—	$3,40 \cdot 10^{-6}$
$D_{60}$ . . . . .	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	—	$1,37 \cdot 10^{-5}$
$U_{25}$ см/сек. . . . .	$5,65 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	—	$2,70 \cdot 10^{-4}$
$U_{60}$ . . . . .	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	—	$0,96 \cdot 10^{-3}$
$D/u$ . . . . .	$4,3 \cdot 10^{-5} T$	$4,3 \cdot 10^{-5} T$	—	$4,3 \cdot 10^{-5} T$

Данные о влиянии концентрации водородных ионов на абсолютную подвижность ионов висмута, меди, свинца, кадмия и цинка в цитратном растворе приведены в табл. 15.

Табл. 15

Анализируемый катион $1,85 \cdot 10^{-3} \text{H}$	pH раствора	Коефф. диф- фузии (в $\text{см}^2/\text{сек.}$ )	Абсолютная подвижность ионов (в $\text{см./сек.}$ )
Медь	2,8	$3,50 \cdot 10^{-6}$	$6,10 \cdot 10^{-4}$
	4,8	$6,92 \cdot 10^{-6}$	$5,40 \cdot 10^{-4}$
	8,0	$2,96 \cdot 10^{-6}$	$2,31 \cdot 10^{-4}$
Висмут	2,8	$2,46 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$
	4,8	—	—
	8,0	—	—
Свинец	2,8	$5,02 \cdot 10^{-6}$	$3,92 \cdot 10^{-4}$
	4,8	$3,61 \cdot 10^{-6}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$
	8,0	$3,10 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$
Кадмий	2,8	$4,41 \cdot 10^{-6}$	$3,44 \cdot 10^{-4}$
	4,8	$3,40 \cdot 10^{-6}$	$3,70 \cdot 10^{-4}$
	8,0	$2,60 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-4}$
Цинк	2,8	$6,90 \cdot 10^{-6}$	$5,33 \cdot 10^{-4}$
	4,8	$3,46 \cdot 10^{-6}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$
	8,0	$5,02 \cdot 10^{-6}$	$3,92 \cdot 10^{-4}$

Как показывают данные табл. 15, скорость движения ионов всех изучаемых нами металлов возрастает с уменьшением pH раствора. Только у ионов цинка при переходе от pH=2,8 к pH=4,8 подвижность уменьшается, примерно, в 2 раза, а затем, при дальнейшем увеличении pH, возрастает. Повидимому, это явление связано с превращением иона цинка в цинкат-ион в щелочной области. Следует отметить низкую подвижность ионов свинца и кадмия в цитратном буферном растворе при всех значениях pH; уменьшение подвижности этих ионов при повышении pH нарастает медленно.

Что касается поведения ионов меди в этом растворе, то с увеличением pH раствора от 2,8 до 4,8 происходит небольшое уменьшение скорости движения ионов. При переходе же от pH=4,8 к pH=8,0 абсолютная подвижность ионов меди понижается очень быстро; она уменьшается в 2,34 раза. Это явление, очевидно, связано с большой склонностью солей меди образовывать комплексное соединение в щелочной среде. В табл. 16 приводятся абсолютные подвижности ионов изучаемой группы металлов в азотно-виннокислой среде.

Табл. 16. Абсолютная подвижность ионов цветных металлов в 0,1 мол. растворе тартрата натрия при различных pH р-ра

Анализируемый катион $1,85 \cdot 10^{-3} \text{H}$	pH ра- створа	Коефф. диф- фузии (в $\text{см}^2/\text{сек.}$ )	Абсолют- ная подвиж- ность ионов (в $\text{см./сек.}$ )
Медь	3,0	$5,43 \cdot 10^{-6}$	$4,28 \cdot 10^{-4}$
	4,0	$5,02 \cdot 10^{-6}$	$3,92 \cdot 10^{-4}$
	8,0	$5,02 \cdot 10^{-6}$	$3,92 \cdot 10^{-4}$
Висмут	3,0	$7,95 \cdot 10^{-6}$	$6,22 \cdot 10^{-4}$
	4,0	$5,92 \cdot 10^{-6}$	$4,62 \cdot 10^{-4}$
	8,0	$4,53 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-4}$
Свинец	3,0	$4,38 \cdot 10^{-6}$	$3,59 \cdot 10^{-4}$
	4,0	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$
	8,0	$1,365 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$

Анализируемый катион $1,85 \cdot 10^{-3} \text{H}$	pH ра- створа	Коефф. диф- фузии (в $\text{см}^2/\text{сек.}$ )	Абсолют- ная подвиж- ность ионов (в $\text{см./сек.}$ )
Кадмий	3,0	$4,58 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-4}$
	4,0	$4,58 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-4}$
	8,0	—	—
Цинк	3,0	$7,45 \cdot 10^{-6}$	$5,82 \cdot 10^{-4}$
	4,0	$5,92 \cdot 10^{-6}$	$4,62 \cdot 10^{-4}$
	8,0	—	—

В отличие от подвижности комплексных ионов меди в цитратном буферном растворе, где она велика, подвижность этих ионов в тартратном буферном растворе в 1,5 раза меньше при почти одних и тех же значениях pH. Кроме того, подвижность ионов меди в цитратном растворе сильно снижается лишь при pH выше 8,0, в тартратном же буферном растворе она повышается при pH=4,0 и остается неизменяющейся до pH=8,0. Скорость движения ионов висмута в этой среде значительно больше, чем в цитратном растворе. Прямая пропорциональность между диффузионным током и концентрацией висмута позволяет надежно полярографировать висмут на фоне этого буферного раствора.

Соли свинца в азотно-виннокислом растворе образуют, повидимому, более устойчивые комплексные ионы, чем в азотно-лимоннокислом растворе. Особенно резко уменьшается их подвижность при изменении pH среды от 4,0 до 8,0 (соответственно  $1,63 \cdot 10^{-4}$  и  $1,07 \cdot 10^{-4}$  см./сек.). Подвижность ионов свинца в этом растворе значительно ниже подвижности в цитратном буферном растворе.

Ионы кадмия ведут себя нормально в кислой среде азотно-виннокислого буферного раствора; при pH=8,0 его диффузионный ток понижается непропорционально концентрации кадмия.

Что касается цинка, то абсолютная подвижность ионов этого металла в тартратном растворе относительно велика при pH от 3,0 до 4,0; при pH=8,0 она поддается настолько, что диффузионный ток становится неизмеримым.

Таким образом, поведение ионов цинка аналогично поведению ионов кадмия в этом растворе. Сильное подавление подвижности ионов этих металлов ведет к столь же сильному понижению их диффузионных токов и, в конечном счете, — к слиянию их диффузионных волн.

В заключение следует сказать несколько слов об отношении коэффициентов диффузии к абсолютным подвижностям в уравнении Нернста:

$$D = \frac{RT}{nF} u, \text{ т. е. } \frac{Dn}{u} = \frac{RT}{F} = \text{const.} \dots (18)$$

Это отношение при постоянной температуре будет величиной постоянной. Значения констант для ионов различной валентности приведены в табл. 17.

Табл. 17

Валент- ность катионов	Для 5-валент- ных катио- нов	Для 4-валент- ных катио- нов	Для 3-валент- ных катио- нов	Для 2-валент- ных катио- нов	Для 1-валент- ного катио- на
D/u	$1,7 \cdot 10^{-5} \text{T}$	$2,15 \cdot 10^{-5} \text{T}$	$2,78 \cdot 10^{-5} \text{T}$	$4,3 \cdot 10^{-5} \text{T}$	$8,5 \cdot 10^{-5} \text{T}$

Если построить график (рис. 7), по ординате которого будем откладывать  $D/u$  при различных температурах, а по абсциссе— $u$ , соответственно тем же температурам, — мы всегда можем найти абсолютную подвижность ионов при любой заданной температуре. Умножив численное значение соответствующей абсолютной температуры на коэффициент данной валентности иона (стоящей при  $T$ ), получаем отношение  $D/u$ . Зная  $D/u$ , находим на кривой значение абсолютной подвижности при определенной температуре (рис. 7).

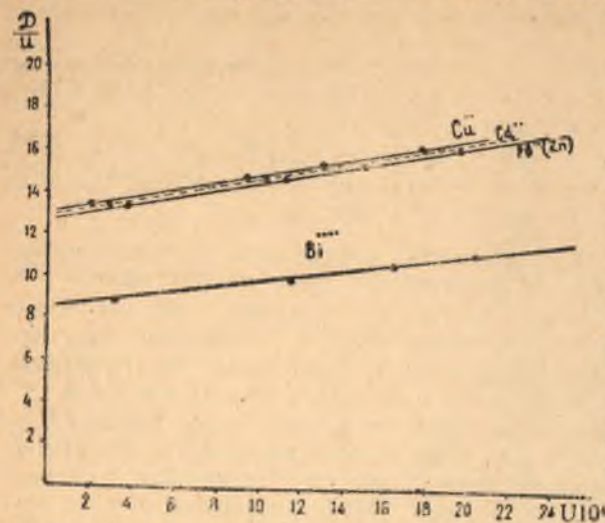


Рис. 7. Зависимость абсолютной подвижности ионов от  $D/u$  при различных  $t$ -рах.

Подобный же график можно построить, если на ординате откладывать  $D/u$  при разных температурах, а по абсциссе — коэффициенты диффузии  $D$  соответственно тем же температурам. При заданной температуре вычисляем

отношение  $D/u$ , а по  $D/u$  на графике отыскиваем соответствующий этому отношению коэффициент диффузии. На этих кривых достаточно нанести несколько точек, соответствующих значениям « $D/u$ » и « $u$ » или « $D/u$ » и « $D$ ». Остальные точки при любых температурах находятся графически.

На рис. 8 приведены кривые зависимости абсолютной скорости движения ионов меди, висмута, свинца и кадмия в буферной цитратной среде от абсолютной температуры.

Эти кривые располагаются веерообразно. Это говорит о том, что при увеличении температуры электролизируемой жидкости нарастание скорости движения ионов происходит в большей степени у многовалентных ионов, чем у ионов с меньшей валентностью.

Это явление обуславливается, повидимому, тем, что многовалентные ионы при низких температурах имеют больший эффективный радиус, чем ионы с меньшей валентностью, и по мере повышения температуры их радиус будет уменьшаться относительно больше; следовательно, ускорение движения многовалентных ионов будет обгонять ускорение движения ионов с меньшей валентностью.

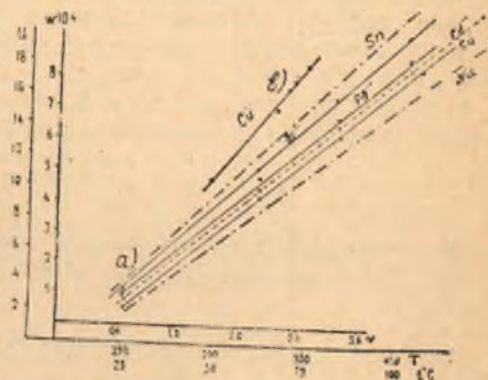


Рис. 8. а) Зависимость скорости движения ионов  $Cu$ ,  $Bi$ ,  $Pb$ ,  $Cd$  в буферных р-рах от абсолютной  $t$ -ры. Пунктиром обозначены 4-вал.  $Sn$  и  $Na$ , рассчитанные теоретически (табл. Ландольта); б) зависимость скорости движения ионов  $Cu(W)$  от разности потенциалов на электродах.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально изучено поведение ионов цветных металлов — меди, висмута, свинца, кадмия и цинка при их восстановлении на капельном ртутном катоде в растворах различных «индифферентных электролитов».

2. Показано, что расчетная формула Ильковича при анализе неопределенных объектов не может быть использована, так как коэффициент диффузии, входящий в эту формулу, изменяется в широких пределах в зависимости от среды. Приведены литературные данные, подтверждающие зависимость коэффициента диффузии и подвижности ионов от состава среды.

3. Изучено влияние цитратной буферной среды при различных условиях (концентрация раствора буфера, рН, температура) на поведение ионов меди, висмута, свинца, кадмия и цинка при электролизе их на капельном ртутном катоде:

а) установлено влияние концентрации комплексообразователей цитрата и тартрата натрия на коэффициент диффузии; обсуждены причины изменения численных значений эффективных коэффициентов диффузии с изменением концентрации буферов; б) показано решающее влияние рН цитратного и тартратного буферных растворов на коэффициент диффузии ионов меди, висмута, свинца, кадмия и цинка; в) изучено влияние желатины на диффузионный ток указанных ионов в 0,1 м. растворе хлорида калия; г) изучено влияние температуры на скорость диффузии ионов меди и 4-валентного олова.

4. Подчеркнута зависимость скорости движения ионов, а, следовательно, и скорости электролиза солей от катодного потенциала и напряженности внутри раствора.

Для вычисления скорости движения ионов преобразована формула Смолуховского-Эйнштейна, применительно к условиям истинного раствора:

$$u = \frac{D}{RT} \frac{ne_0}{3.10^9}$$

5. Обсуждена возможность определения подвижности ионов полярографическим путем, для чего произведено преобразование формулы Ильковича и Нернста в уравнение для вычисления скорости движения ионов по диффузионному току.

Экспериментально изучена зависимость скорости движения меди, висмута, свинца, кадмия и цинка от рН в цитратном и тартратном буферных растворах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Клобуков. — «Журн. практич. химии». IV, 33, 457 (1889); то же 40, 121 (1889).
2. Классен. — «Журн. электрохим.», 13, 181 (1897).
3. Вимменауер. — «Журн. неорганич. хим.», 27, 33 (1901).
4. Фишер и Шлейхер. — Методы ускорен. электроанализа, 324 (1931).
5. Ферстер. — «Журн. электрохим.», 13, 56, (1907).
6. Фрумкин и Брунс. Act. Physicoch. USSR, т. 1, 2, 232 (194); Иофа и Фрумкин. — Докл. АН СССР, т. XX, 293 (1938); Брунс, Фрумкин, Иофа. — «ЖФХ», 13, 786 (1936); Крюкова и Кабанов. — «ЖФХ», 13, 1454 (1936); то же — «ЖФХ», 15, 475 (1941); Иофа, Лосев и Третьякова. — «ЖФХ», 19,

- 358 (1945); Крюкова и Кабанов — «ЖФХ», 15, 294 (1945); Фрумкин и Левич — «ЖФХ», 19, 573 (1945); Крюкова — «ЖФХ», 20, 11489, 1176 (1946).
7. Коваленко. — Тез. докл. на конфер. научн. работн. Дона и Сев. Кавк., 47 (1947).
8. Крейтон. — Основы электрохимии, 33, 103—116 (1934).
9. Лоренц. — «Журн. электрохим.», 26, 424 (1920); Улих. — Тр. Фарадеевск. об-ва, 23, 388 (1927); его же — «ЖОХ», 41, 443 (1928).
10. Лингейн. — «Ind. a. Eng. chem. (Anal. Edit)», 15, 583 (1943).
11. Илькович. — Коллекция (Чехословакия), 6, 498 (1934).
12. Кольтгоф и Лингейн. — «Chem. Rev.», 24, 1 (1943); их же — «У. Апг. Спеш. Soc.», 61, 825 (1939); их же — Успехи химии, 81, 652 (1934).
13. Думанский. — Учение о коллоидах, 87 (1935).
14. Лоренц. — «Журн. электрохим.», 26, 424 (1920); Улих. — Тр. Фарадеевск. об-ва, 23, 388 (1927); его же — «ЖОХ», 41, 443 (1928).
15. Боудрон. — «Annal. Chim. phys.», 17, 19, 550 (1900).
16. Розенгейм и Фогельзанд. — «Журнал неорганич. химии», 48, 205 (1906).
17. Шиката. — «Mem. Colleg. Agr. Kyoto Imp. un.», 4, 59 (1927).
18. Кульбертсон и Биккенс. — «I. Am. Chem. Soc.», 53, 4002 (1931).
19. Биккерман. — Тр. Фарадеевск. об-ва, 33, 5600 (1937).
20. Мюллер. — «Ind. a. Eng. chem. (Anal. Edit)», 14, 99 (1942).
21. Лингейн и Кольтгоф. — «I. Am. Chem. Soc.», 61, 1045 (1939).
22. Онзейгер и Ньюсе. — «Журн. физич. химии», 36, 2689 (1932).
23. Илькович. — Коллекция, 1, 319 (1929).
24. Неедлий. — Коллекция, 10, 249 (1938).
25. Табл. физ. конст. под ред. акад. Гоффе, 42, 43 (1928); Т. Э., Справочник физ., хим. и техн. величин, изд. 1933, стр. 92, 93 и 102.
26. Мюллер. — «Ind. a. Eng. chem. (Anal. Edit)», 14, 99 (1942).
27. Раковский. — Введение в физич. хим., 493 (1938).
28. Эйкен. — Курс физ. хим., ч. II, 18 (1933).
29. Титов. — Введение в электрохимию, изд. 1941.

П. Н. КОВАЛЕНКО

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА И ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИЗА МЕТАЛЛОВ

### ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Механическое перемешивание электролизуемого раствора оказывает сильное влияние на скорость электроосаждения металлов, которая, очевидно, зависит от толщины прикатодного диффузионного слоя (табл. 1). Толщина диффузионного слоя будет тем больше, чем неподвижнее раствор электролита. Перемешивая его тем или иным путем, можно уменьшить толщину этого слоя. Чем сильнее производится перемешивание, тем тоньше становится этот слой.

Скорость электролитического процесса зависит от силы тока. Эта скорость тем меньше, чем меньше максимальная, допускаемая диффузией, сила тока. Ускорения электроосаждения металлов на катоде нельзя достигнуть, если пытаться форсировать прохождение тока повышением катодного потенциала, так как совместно с металлом на катоде очень скоро начинает выделяться водород. Выделение же водорода (совместно с металлом) очень вредно отражается на качестве осадка. Особенно велико влияние выделяющегося водорода на электроосаждение металлов группы меди (висмут, свинец, медь и др.). Выделяющийся водород способствует образованию губчатого, непрочного пристающего к электроду, слоя металла. Уменьшением же толщины диффузионного слоя можно увеличить силу тока, не создавая условий для образования водорода. Это достигается сильным перемешиванием жидкости.

Таким образом, в целях ускорения электролиза, можно получить тем большую силу тока (при определенном напряжении), чем сильнее перемешивать электролит, не рискуя при этом вызвать образования губчатого осадка. Но скорость перемешивания раствора электролита должна иметь определенный предел, выше которого не происходит ускорения электролиза металлов. Это подтверждают опыты, приведенные в табл. 1.

Клобуков [1] один из первых наблюдал ускорение электролиза металлов при перемешивании растворов их электролитов. Позже применили этот метод Классен [2] и Вимменауер [3].

Скорости электроосаждения металлов способствует также повышение температуры; влияние этого фактора изучалось Вимменауером [3], Смитом, Сендом [4], Ферстером [5] и многими другими исследователями, которые в большинстве случаев проводили электролиз при температурах 50—90°C. Это можно видеть из классических руководств по электроанализу Классена [6], Фишера и Шлейхера [4], Голларда [7] и др. Но немногие из них применяют при электролизе металлов температуру кипения

ния, так как при такой температуре образующиеся осадки растворяются, особенно в кислых растворах. Такое растворение наблюдалось неоднократно и нами при электроосаждении цинка, кадмия, меди и висмута при соответствующих условиях [10]. Второй причиной, не позволяющей применять в широких масштабах электролиз металлов при температуре кипения, является испарение, совместно с водяными парами, вредных окислов азота и сернистого ангидрида. Испарение вредных окислов, конденсируясь вместе с парами воды на частях электроаналитической аппаратуры, подвергает ее быстрой коррозии. Эти недостатки имеют особенно важное значение при массовых, заводских анализах, так как при этом происходит быстрое разрушение аппаратуры.

При электроанализе металлов температуру кипения наиболее часто применяет Сенд [8]; основным способом перемешивания, так же как и другие исследователи, он считает механические мешалки. В СССР применение кипячения, как способа перемешивания, изучается В. А. Карнищким [9]. Нами установлено, что в ряде случаев, — особенно, когда электролиз производится из буферных растворов или из растворов комплексообразователей, — полезно для ускорения его проводить процесс при температуре кипения. Но при этом для предотвращения выбросов кипящей электролизуемой жидкости следует применять мешалки [10]. Если же не применять мешалки, то кипячение следует производить с крайней осторожностью. При этом аналитик уделяет внимание только этому анализу.

Электролиз висмута в азотнокислой среде изучали с 1865 г., и этому вопросу посвящена обширная литература [11]. Однако все еще недостаточно полно освещены вопросы о влиянии температуры на скорость осаждения и качество металлов, о методах электролиза при температуре кипения, эффективности электролиза с применением механической мешалки и при перемешивании инертным газом. Поэтому, с целью исследования влияния факторов перемешивания на скорость электроосаждения (а именно: перемешивания механической мешалкой, барбатирувания инертным газом и кипячения раствора), нами был поставлен ряд экспериментов по электроанализу висмута и цинка при их совместном присутствии в азотнокислой и в азотно-виннокислой среде по методу Сенда.

Опыты по выработке оптимальных условий электролиза состояли из следующих серий: 1) электролиз нитрата висмута при перемешивании электролита мешалкой и при перемешивании его углекислым газом, 2) электролиз раствора висмута при нагревании электролита до 90—92°C при кипячении его без механического перемешивания, 3) электролиз висмута с перемешиванием электролита (по методу Сенда), 4) разделение висмута и цинка по методу Сенда.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Если превышение напряжения разложения висмута невелико, висмут выделяется в виде плотного осадка, удобного для взвешивания. Но так как потенциал выделения висмута находится очень близко к потенциалу выделения водорода, то, по прошествии некоторого времени, истощая раствор ионами висмута и повышая катодный потенциал раствора, мы способствуем достижению потенциала выделения водорода. Выделение же водорода крайне вредно отражается на качестве осадка, так как мешает образованию плотно пристающего слоя висмута. Висмут выделяется в виде черной, легко осыпающейся губки.

Перенапряжение водорода зависит от плотности тока, а именно, с увеличением плотности тока напряжение водорода медленно возрастает.

На висмуте оно составляет — 0,388 вольт [11]. Следовательно, до этой величины можно доводить потенциал катода, не боясь выделения водорода. Теоретически к концу электролиза концентрация остающихся в растворе ионов висмута должна быть равной:

$$E_c = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C \dots \dots \dots (1)$$

Подставляя соответствующие значения в эту формулу, имеем:

$$+0,388 = 0,23 - \frac{0,058}{3} \lg \frac{1}{C};$$

$$C \cong 1,10 \cdot 10^{-8} N$$

Если предположить, что начальная концентрация  $\sim N/10$  раствора висмута снижается к концу электролиза до  $1 \cdot 10^{-6} N$  (предельная концентрация, уже необнаруживаемая обычными аналитическими методами), то  $E_c$  изменится на  $\frac{6 \cdot 0,058}{3} \cong 0,116$  вольт,

$$\text{т. е. } E_c = 0,388 - 0,116 = 0,272 \text{ вольт}$$

Образованию рыхлых осадков благоприятствуют все факторы, которые увеличивают выделение водорода: недостаточная диффузия, слишком большая плотность тока и высокий катодный потенциал. Поэтому можно избежать образования губчатого осадка висмута, применяя ток наименьшей плотности, контроль катодного потенциала и окислители, препятствующие появлению водорода. Иногда бывает достаточно произвести сильное перемешивание электролита.

### 1. Электролиз нитрата висмута при перемешивании электролита мешалкой и при перемешивании его углекислым газом

Электролизу подвергали раствор азотнокислого висмута в объеме 150 мл. Количество висмута, находящегося в этом объеме, составляет 0,375 г.; концентрация азотной кислоты — 0,31N. Температура электролиза 90—95°C. В качестве электродов применяли электроды Фишера. Раствор во время электролиза перемешивали мешалкой, состоящей из трех стеклянных палочек, спаянных параллельно. Средняя палочка, длиной в 15—20 см., служила осью мешалки. Мешалку погружали в раствор так, что она совершенно покрывалась им. При напряжении 1,6 вольт, силе тока 0,5 амп. и ниже висмут выделялся очень медленно. За 40 мин. он осаждался в количестве 24,8%. При повышении напряжения до 1,8 вольт этот металл электролизировался за 10—11 мин. и осадок получался хорошего качества. При повышении напряжения до 2-х вольт осадок выделялся рыхлый, темносерого цвета, легко осыпающийся.

Приводим табл. 1 результатов опытов и диаграмму (рис. 1), характеризующую изменение силы тока с течением времени при выделении висмута в условиях различной интенсивности перемешивания электролита. Электролиз 0,036 N раствора азотнокислого раствора висмута ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  г/мл.) производился при оптимальном напряжении 1,8 вольт.

О влиянии диффузионного слоя на скорость электролиза металлов. Толщина прикатодного диффузионного слоя ( $\Delta$ ) рассчитывалась по формуле Нернста и Бруннера:

$$m = \frac{Df(C - c)}{\Delta},$$

где D — коэффициент диффузии, выражаемый в см<sup>2</sup>/сек.; f — поверхность катода, равная 40 см<sup>2</sup>; C — концентрация электролизуемого раствора

№-п	Время эксп. (в мин.)	Начальная и конечная сила тока (в амп.)	Средняя сила тока (в амп.)	Т-ра опыта (в°С)	Код-во обор. мешал. (в мин.)	Код-во выделен- ного Ві" г/сек.	Толщина прика- тодн. диффузи- онного слоя (в мм.)	$(\Delta x) \cdot 10^4 =$ $\cong \text{const.}$	Средн. теорет. расход тока J. г/ион. 96540/сек (в амп.)	Кэфф. исполь- зования тока	Примечание
1	10	1,7/0,3	1,000	91	600	$6,05 \cdot 10^{-1}$	0,0180	180	0,8360	0,836	Осадок хорош., серый
2	10	1,6/0,5	1,050	91	800	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,01740	182	0,8650	0,825	Осад. плотный, нестир., с роз. оттенком
3	11	1,6/0,3	0,950	91	800	$5,67 \cdot 10^{-4}$	0,01920	182	0,7860	0,830	То же
4	33	0,4/0,25	0,325	91	1000	$1,89 \cdot 10^{-4}$	0,0575	187	0,2620	0,807	Сер.-матов.
5	35	0,35/0,28	0,315	91	1260	$1,79 \cdot 10^{-4}$	0,0606	190	0,2490	0,790	То же
6	31	0,25/0,075	0,183	91	—	$2,01 \cdot 10^{-4}$	0,0540	—	—	—	Серый
7	38	0,5/0,3	0,4	93	1100	$1,645 \cdot 10^{-4}$	0,0660	264	0,2280	0,570	Осад. плотный, нестир., матовый
8	24	1,04/0,2	0,62	93	860	$2,61 \cdot 10^{-4}$	0,0416	258	0,3610	0,580	Плотный, блестящий, нестир.
9	27	0,40/0,06	0,23	93	—	$2,32 \cdot 10^{-4}$	0,0468	108	—	—	—

в м/мл.;  $c$  — концентрация раствора электролита в прикатодном диффузионном слое;  $\Delta$  — толщина диффузионного слоя и  $m$  — количество выделенного металла в м/сек. Процесс разряда ионов на электродах протекает очень быстро и скорость электролиза определяется лишь скоростью продвижения катионов к катоду. Таким образом, концентрацию

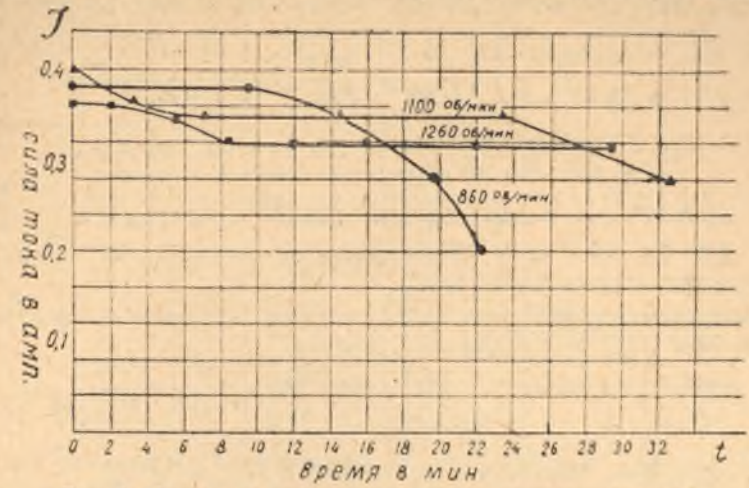


Рис. 1. Изменение силы тока в ходе электролиза висмута при различной интенсивности перемешивания электролита мешалкой.

электролизуемого раствора в прикатодном слое «с» можно принять за величину, равную нулю; тогда это уравнение приобретает для нас реальное значение, и мы можем подсчитать толщину диффузионного прикатодного слоя:

$$\Delta = \frac{Dc}{m} \dots \dots \dots (2)$$

$$C_{В1} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м/мл.}$$

Коэффициент диффузии рассчитываем по уравнению Нернста [13],

$$D = \frac{RTU_i}{nF^2}$$

Все значения в этой формуле выражаем в абсолютных единицах [14]. Подвижность ионов  $U_i \cdot 10^{-9}$ ,  $R = 8,315 \cdot 10^{-7}$  эрг. и  $F = 9650$  абс. ед.;  $U_i$  — подвижность ионов висмута при бесконечном разбавлении  $1/3$ ,  $U_{i18} = 43$  и при концентрации  $1,2 \cdot 10^{-2}$  мол/л. подвижность уменьшается примерно на 20% [15], т. е.  $43 - 43 \cdot 0,2 = 34,4$ . Электролиз ведется при температуре 91°С. Температурный коэффициент скорости движения ионов висмута ~ 2,6% [14], следовательно  $(91 - 18) \times 2,6 = 189,5$ . Это из расчета на 100,0, а на  $34,4 - 189,5 \cdot 0,344 = 65,25$ .

Таким образом, подвижность ионов висмута при концентрации  $1,2 \cdot 10^{-2}$  мол. и температуре 91°С. выразится  $1/3 U_{i18} = 34,4 + 65,25 \approx 99,65$ .

Тогда

$$D = 99,65 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{8,315 \cdot 10^{-7} \cdot 364}{3 \cdot (9650)^2} \approx 1,086 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Такую же, приблизительно, величину коэффициента диффузии мы получаем при расчете по формуле Ильковича:

$$l_d = 0,63 nFD^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6} (12), \text{ откуда}$$



$$D = \left( \frac{I_d}{0,63 \cdot n \cdot F \cdot \text{cm}^2/\text{st}^{1/2}} \right)^2$$

Полярографирование производилось при 20°C. При измерении 0,6 · 10<sup>-3</sup> мол. раствора нитрата висмута с 1/150 чувствительности гальванометра, которая равна 1,25 · 10<sup>-9</sup> А, высота волны висмута равнялась 18,0 мм. Следовательно,  $I_d = \frac{18 \cdot 150}{0,78} \cdot 1,25 \cdot 10^{-9} \approx 4,32 \cdot 10^{-6}$  А,  $\text{m}^2/\text{st}^{1/2} = 2,57^{2/3} \cdot 2,40^{1/6} = 2,14 \text{ м}^2/\text{сек.}^{-1/2}$  Тогда

$$D = \left( \frac{4,32 \cdot 10^{-6}}{605 \cdot 3 \cdot 0,6 \cdot 2,14} \right)^2 = 3,44 \cdot 10^{-6} \text{ см.}^2/\text{сек.}$$

«U» — подвижность ионов висмута при 20°C будет:

$(20-18) \cdot 2,6 \cdot 0,4 + 40 = 42,24$ . (Принимаем подвижность  $V_i \cdot 0,6 \cdot 10^{-3}$  мол. раствора нитрата висмута  $U_i = 40$ ).

Рассчитываем коэффициент диффузии при температуре электролизуемого раствора 20°C по уравнению Нернста:

$$D = \frac{U_i RT}{n F^2} = \frac{42,24 \cdot 10^{-9} \cdot 8,315 \cdot 10^7 \cdot 293}{3 (9650)^2} = 3,73 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Таким образом, коэффициент диффузии при увеличении температуры от 20 до 90°C возрастает, приблизительно, в 3 раза. Исходя из коэффициента  $D = 1,086 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}$ , мы рассчитали толщины прикатодных слоев, которые помещены в графе 8 табл. 1:

$$\Delta = \frac{1,086 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot 1,2 \cdot 10^{-5}}{m} = \frac{5,2 \cdot 10^{-9}}{m}$$

Как показывает табл. 1, число оборотов мешалки (интенсивность перемешивания раствора) оказывает влияние на скорость электролиза металла. При вращении мешалки до 600—800 об/мин. осаждение висмута происходит интенсивнее, чем при большем числе оборотов (1000 и больше); при этом и сила тока оказывается наибольшей. При электролизе с перемешиванием в 1000—1260 оборотов в минуту (температура электролиза 91—93°C) сила тока приблизительно такова, как и при электролизе без перемешивания; количество осаждаемого металла в секунду также, примерно, одинаковое. С уменьшением толщины диффузионного слоя возрастает сила тока, а вместе с ней — и скорость осаждения металла.

Следует отметить, что при данных условиях, при одной и той же температуре, произведение толщины диффузионного слоя на среднюю силу тока оказывается величиной постоянной, независимой от интенсивности перемешивания раствора. Это явление хорошо объясняет уравнение Эйкена [13]  $i \cdot \Delta = 2CR\tau Fq = \text{const.}$  (при постоянной температуре и в определенной среде). В данном уравнении  $F$  — фарадей электричества,  $R$  — газовая постоянная,  $q$  — поверхность электрода,  $u$  — подвижность ионов и  $C$  — концентрация раствора анализируемого электролита. С изменением « $u$ » и « $C$ » изменяется сила тока. При очень большом числе оборотов мешалки ионы поступают на электрод, повидимому, в меньшем количестве, и на их восстановление расходуется меньшее количество электричества; процесс электролиза становится менее интенсивным, вследствие утолщения диффузионного слоя, и одновременно с этим падает сила тока.

При выполнении следующей серии опытов электролиз раствора нитрата висмута сопровождался перемешиванием углекислым газом. Пе-

ремешивание раствора этим газом производилось через стеклянный «барбатер», в который газ подавался из аппарата Киппа. Таким образом, обеспечивалась интенсивность перемешивания. Перемешивание углекислым газом значительно проще и удобнее, чем перемешивание мешалкой, требующей сравнительно громоздкой установки. Интенсивность барбатирования газом раствора — от 50 до 150 пузырьков в минуту.

В табл. 2 приведены результаты опытов:

Табл. 2

№№ опытов	Время электр. (мин.)	Средн. напряж. (вольт)	Средняя сила тока (амп.)	Т-ра (в °C)	Найдено висмута (г.)	Взято висмута (г.)	Примечание
1	12	1,8	1,7/0,3	91	0,3759	0,375	Осадок равномерный, темнов. - серый, пригоден для взвешивания.
2	7,5	1,8	1,84/0,3	91	0,3620	0,375	
3	14	1,7	1,6/0,3	91	0,3746	0,375	Осад. светлосерый, с розоват. оттенк., очень плотный. Осад. светлосерый, очень плотный, нестирающийся.
4	66	1,6	0,91/0,05	91	0,3754	0,375	
5	52	1,4	0,05/0,01	91	0,0022	0,375	Осадок плотный, годный для взвешивания
6	21	1,8	0,38/0,050	91	0,3747	0,375	
7	22	1,8	0,35/0,10	91	—	0,375	
8	19	1,8	0,35/0,10	97	—	0,375	

Табл. 2 показывает, что при напряжении 1,4 вольт электролиз висмута происходит чрезвычайно медленно. В течение 52 минут его выделено 0,0022 г., или 0,59%. Лучшее всего электролиз протекает при напряжении в 1,7—1,8 вольт, причем висмут выделяется за 12—20 минут. При этом напряжении осадок обычно получается плотный, светлосерый, с розовым оттенком, удобный для промывания и взвешивания. Приводим рис. 2 — диаграмму «Время — сила тока».

## 2. Опыты по электролизу раствора висмута при кипячении без механического перемешивания электролита.

Кроме механического перемешивания электролита ускорению электролиза способствует, как известно, повышение температуры. С повышением температуры всегда возрастает коэффициент диффузии и вызывается усиленная конвекция, а также очень часто понижается химическая поляризация. Вследствие этого, несмотря на большую плотность тока, понижаются и потенциалы выделения металлов, что, в свою очередь, может увеличить разницу между этими потенциалами.

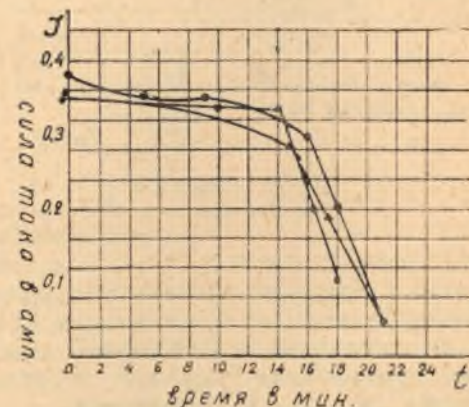


Рис. 2. Зависимость силы тока от падения концентрации р-ра нитрата висмута в ходе электролиза с течением времени. Напряжение — 1,7—1,8 вольт; перемешивание электролита — углекислым газом.

Однако и при повышенной температуре механическое перемешивание электролита оказывает заметное влияние на скорость электроосаждения и на качество осадка. Проведенные нами испытания свидетельствуют, что при нагревании в тех же интервалах температур, как и в предыдущих опытах, но без механического перемешивания, наблюдается замедление электролиза. При этом осадок висмута получается темный и рыхлый до такой степени, что удержать его на катоде не представляется возможным.

В табл. 3 приводятся результаты испытаний:

Табл. 3

№№ опытов	Средн. напряж. (вольт)	Средняя сила тока (амп.)	Т-ра (в °С)	Время выделения всего кол-ва висмута (мин.)	Примечание
1	1,8	0,29/0,075	91	31	Рыхлый осадок
2	1,8	0,35/0,05	89	27	Темносерый с черными пятнами
3	1,8	0,40/0,06	90	27	То же

Рис. 3 показывает изменение силы тока с течением времени в процессе электролиза висмута при 90°C. При повышении температуры до 99°C скорость осаждения висмута значительно увеличивается (рис. 4),

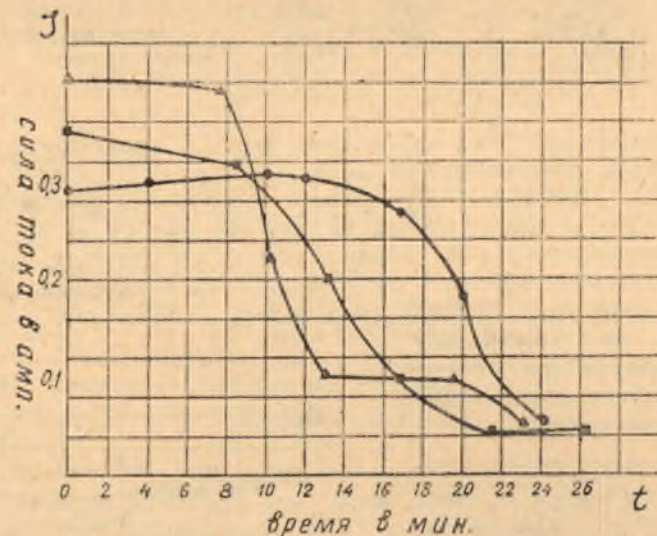


Рис. 3. Изменение силы тока в процессе электролиза висмута при т-ре 90°C. Электролиз проводился без перемешивания электролита.

но осадок продолжает оставаться, как и в предыдущем случае, все еще плохим, темносерым и рыхлым, хотя и годным для взвешивания. Так как на повышение скорости электролиза оказывает существенное влияние перемешивание раствора, необходимо применить перемешивание раствора там, где это возможно.

Наиболее простой способ перемешивания электролита — кипячение раствора. Мы исследовали влияние кипячения на скорость электроосаждения металлов висмута и цинка. Для того, чтобы предотвратить раствор от потерь разбрызгиванием во время кипячения, необходимо брать

высокий стакан, емкостью на 250 мл. (электролизуемый раствор доводится до объема в 150 мл.). Ввиду того, что во время кипячения жидкость постепенно уменьшается в объеме, надо периодически добавлять горячую воду, одновременно обмывая стенки стакана.

Изменение температуры сильно влияет на продолжительность электролиза металлов. С увеличением температуры скорость электролиза возрастает по многим причинам. При выделении металлов на катоде концентрация ионов в слое, непосредственно расположенном у катода, падает. При кипячении раствора пополнению убыли ионов в этом слое способствует перенос ионов вследствие перемешивания, конвекции и, главным образом, диффузии.

Результаты опытов по электролизу висмута при температуре кипения, приведенные в табл. 4, ясно показывают влияние температуры, как фактора перемешивания, на скорость электролиза.

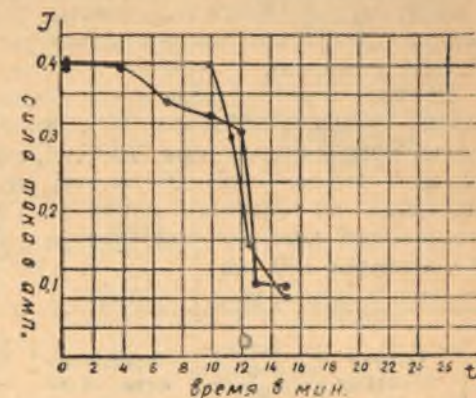


Рис. 4. Электролиз нитрата висмута при т-ре 100°C; скорость электроосаждения висмута увеличивается.

Табл. 4

№№ опытов	Время выделения висмута (мин.)	Средн. напряж. (вольт)	Средняя сила тока (амп.)	Т-ра опыта (°С)	Получ. метал. висмута (г.)	Взято метал. висмута (г.)	Примечание
1	11,5	1,75	1,6/0,20	100	0,3740	0,3750	Светлосер. с розов. оттенк., прочно прист. к катоду
2	15,0	1,7	1,0/0,50	100	0,3758	0,3750	То же
3	13,0	1,6	1,4/0,60	100	0,3711	0,3750	Опыт не довел. до конца. Исследовалось качество осадка. Осадок хороший
4	76,0	1,5	0,17/0,05	100	0,2514	0,3750	То же
5	24,0	1,6	0,7/0,05	100	0,3736	0,3750	Светлый, плотный, совсем нестирающийся
6	15,0	1,8	0,4/0,10	100	—	0,3750	—
7	15,5	1,8	0,4/0,075	100	—	0,3750	—
8	15,5	1,8	0,4/0,07	100	—	0,3750	—

Как видно из табл. 4, температура кипения позволяет вести электролиз при более низком напряжении. Наилучшие результаты электролиза висмута получаются при температуре кипения и напряжении 1,6—1,8 вольт. При уменьшении разности потенциалов падает сила тока и электролиз происходит очень медленно. При повышении напряжения осадок получается черного цвета, губчатый и очень рыхлый. При температуре кипения осадок образуется прочный, твердый, удобный для взвешивания. Кипячение раствора иногда приводит к потере раствора, вследствие разбрызгивания от толчков кипящей жидкости. Для смягчения толчков целесообразно применять механические мешалки или барбатирование инертным газом.

### 3. Электролиз висмута с перемешиванием электролита по методу Сенда.

Если электролиз висмута в отсутствие цинка в азотнокислой среде при перемешивании раствора протекает сравнительно хорошо, то в случае присутствия цинка выделение его становится затруднительным; осадок получается не всегда хорошего качества.

Поэтому мы поставили опыты отделения висмута в азотнокислой среде в присутствии виннокислого натрия по методу Сенда [4] (с применением мешалки).

Вначале мы произвели исследование выделения висмута без примеси цинка. Результаты этого исследования приводятся в табл. 5. Электролиз производился при 70°C. Скорость мешалки 800 об/мин. Время электролиза — 15—20 минут; сила тока — 3,0/0,2 амп. Вместо 2п электрода из закисной ртути по Сенду применялся вспомогательный насыщенный каломельный электрод. Объем электролизуемого раствора составлял 100 мл.

Табл. 5

№№ опытов	Состав электролита	Катодный потенциал* (V)	Взято висмута (металлич.) (г.)	Найдено висмута (г.)	Найдено висмута (в %%)	Характер осадка висмута
1	2,5 мл. HNO <sub>3</sub> уд. в. 1,36	0,15—0,30	0,2500	0,2478	99,1	Светлосерый
2	8 г. виннокисл. натрия	0,15—0,30	0,2500	0,2480	99,6	Светлый с темными пятнами
3	"	0,15—0,25	0,2500	0,2480	99,6	Серый
4	"	0,15—0,25	0,2500	0,2482	99,7	Светлосерый
5	"	0,10—0,30	0,2447	0,2423	99,0	Светлосерый
6	"	0,10—0,30	0,2447	0,2423	99,0	Светлый с пятнами
7	"	0,15—0,30	0,2447	0,2426	99,1	Светлосерый
8	"	0,15—0,35	0,2447	0,2426	99,1	"
9	"	0,15—0,30	0,2447	0,2427	99,1	"
10	"	0,15—0,30	0,2447	0,2428	99,2	"
11	"	0,15—0,35	0,2447	0,2428	99,2	"
12	"	0,15—0,35	0,2445	0,2428	99,2	"

\* Катодный потенциал пересчитан по водородному.

Из табл. 5 видно, что электролиз висмута, проводившийся при механическом перемешивании, дает удовлетворительные результаты, в то время как электроосаждение без перемешивания электролита протекает неудовлетворительно, а именно: процесс электролиза идет очень медленно, в то же время качество осадка оказывается настолько плохим, что его невозможно взвешивать, вследствие рыхлости и непрочности прилипания этого осадка к стенкам электрода.

### 4. Разделение висмута и цинка по методу Сенда

После осаждения висмута из азотнокислого раствора, в присутствии виннокислого натрия по методу Сенда, цинк мы оставляли в растворе. Этот раствор упаривали до небольшого объема и нейтрализовали насыщенным раствором едкого натрия до полного растворения гидрата окиси цинка.

Из полученного щелочного раствора цинк осаждался при следующих условиях: напряжение на клеммах — 4 вольта, нагревание элект-

ролита перед электролизом—до 50°C; предварительное омеднение катода; продолжительность электролиза—2,0—2,5 часа.

Результаты опытов приводим в табл. 6.

Табл. 6

№№ опытов	Взято висмута (г.)	Взято цинка* (г.)	Найдено висмута** (г.)	Найдено цинка (г.)	Характер осадка висмута
1	0,2447	0,1608	0,2427	0,1601 0,1601	Светлосерый по всей поверхности катода
2	0,2447	0,1608	0,2427		"
3	0,2447	0,1608	0,2428	0,1602	"
4	0,2447	0,1608	0,2427	0,1601	"
5	0,2447	0,1608	0,2428	0,1603	"
6	0,2447	0,1608	0,2427	0,1603	"
7	0,2447	0,1608	0,2426	0,1601	Светлосерый с розовым оттенком
8	0,2447	0,1608	0,2426	0,1603	"
9	0,2447	0,1608	0,2427	0,1603	"
10	0,2447	0,1608	0,2427	0,1602	Светлосерый

\* Содержание цинка в растворе азотнокислой соли определено по фосфатному методу.

\*\* Условия выделения висмута—такие же, как при выделении одного висмута.

Электролиз велся при перемешивании раствора электролитов механической мешалкой. Без перемешивания электроосаждение длилось очень долго; при увеличении температуры выше 50—60°C электроосажденный на катоде цинк неожиданно растворялся, а затем вновь медленно осаждался. Таким образом, и в данном случае явно наблюдаются преимущества электролитического осаждения при перемешивании раствора мешалкой.

Необходимо отметить следующее интересное явление. При совместном присутствии в азотно-виннокислом растворе двух металлов (висмута и цинка) характер отделяемого осадка висмута явно улучшается по сравнению с тем осадком, который получается при выделении одного висмута, что не трудно заметить при сравнении табл. 5 и 6 (электролиз велся при перемешивании мешалкой). По истечении некоторого времени (3—5 мин.) от начала электролиза наблюдается помутнение электролита; от прибавления 1,0—1,5 мл. азотной кислоты муть исчезает. Влияние концентрации висмута на качество осадка характеризуется опытами, приведенными в табл. 7.

Табл. 7

Взято Вi (г.)	Найдено Вi (г.)	Характер осадка
0,0979	0,0974	Темносерый
0,1468	0,1456	Светлосерый
0,1951	0,1952	Светлый по всей поверхности катода
0,4016	0,4035	Серый с темными пятнами
0,5383	—	В течение некоторого времени — 3 мин. сила тока держится на одном уровне — 3 мА и осадок выделяется светлый; затем при снижении силы тока до 1,5 мА осадок моментально превращается в черную губку и хлопьями отскакивает от поверхности катода.

## ВЫВОДЫ

1. Ряд экспериментов, проведенных с целью выбора способа перемешивания при электролизе растворов цветных металлов (более благородного висмута) с очевидностью показал преимущество перемешивания жидкости механической мешалкой перед методом перемешивания инертным газом, а тем более—перед кипячением. Поэтому в наших опытах мы пользовались этим способом перемешивания.

2. Электролиз с перемешиванием раствора механической мешалкой приводит к более быстрому электроосаждению этих металлов; качество осадка при этом лучше, чем при электролизе с перемешиванием инертным газом или кипячением.

3. Перемешивание раствора электролита механической мешалкой не исключает применения температуры в 100°C. Но эта температура не всегда благоприятна для электроосаждения металлов. В редких случаях, где требуется упрощение электролизной установки и где слишком высокая температура не влечет за собой растворения выделяемого металла, нами применяется в целях перемешивания — кипячение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Клобуков.—«Журн. практ. химии», IV, 33, 475 (1886); то же 40, 121 (1889).
2. Классен.—«Журн. электрохим.», 13, 121 (1897).
3. Вимменауер.—«Журн. неорг. хим.», 27, 3 (1901).
4. Фишер и Шлейхер.—Методы ускоренн. электроанал., 324, 165 (1931).
5. Ферстер.—«Журн. электрохимии», 13, 561 (1907).
6. Классен.—Коллич. анал. путем электрод. (1919).
7. Голлард.—Анал. метал. электрод. (1906).
8. Сенд.—«Электрохим. и электрохим. анал.», ч. 2 (1940); его же—«Журн. хим. об-ва», 93, 1573 (1908).
9. Карницкий.—«Зав. лаб.», 10, 265 (1911).
10. Коваленко.—Учен. зап. РГУ, т. X, вып. 4, 57 (1947), Коваленко и Арьева.—Учен. зап. РГУ, т. X, вып. 4, 67 (1947).
11. Люков.—«Dingl. Pol. Journ.», 178, 177 (1865).
12. Кольтгоф и Лингейн.—Успехи химии, 8, 1652 (1939).
13. Эйкен.—«Журн. физич. хим.», 259, 72 (1907).
14. Илькович.—Коллекция, 6, 498 (1934).
15. Табл. физич. констант. Под ред. А. Ф. Иоффе, 214 (1928), Л.-д.

В. Л. ДМИТРИЕВА

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ВИСМУТА В СВИНЦОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Определение примеси висмута в присутствии значительных количеств свинца представляет весьма трудную аналитическую задачу, связанную с необходимостью разделения этих компонентов. Сложность этой задачи обусловлена явлением сопряженного осаждения висмута со свинцом при их химическом разделении.

Содержание висмута в продуктах обогащения и рафинированном свинце колеблется в интервале от 1% до 0,05%.

До 1940 г. на производствах цветной металлургии фактически отсутствовал контроль свинца на содержание в нем висмута. Согласно действовавшему в 1940 г. ОСТ'у 2989, основная масса свинца отделялась от примесей в виде сульфата, а примеси после ряда сероводородных операций определялись весовым или объемно-аналитическим методом.

Рядом исследователей [1, 2, 3] было указано на невозможность определения примесей в свинце и свинцовых рудах по ОСТ'у № 2989, вследствие значительной адсорбции их сульфатом свинца. В 1942—43 гг. был введен, взамен ОСТ'а 2989, новый, действующий по настоящее время ОСТ 36—40, согласно которому определение висмута может быть проведено колориметрически после предварительного отделения его от свинца методом внутреннего электролиза. Этот метод хорошо оправдал себя в узких интервалах концентраций, сопутствующих висмуту металлов в металлическом свинце, — в частности, меди, содержание которой должно быть меньше содержания висмута в свинце. Повышенное содержание меди, способствуя цементации ее на аноде, препятствует количественному выделению висмута. При анализе нулевых марок свинца наблюдается частичное соосаждение последнего с висмутом.

Перечисленные выше причины заставляют лабораторию цветной металлургии вести дополнительный контроль свинца на содержание в нем висмута довольно трудоемким хлорокись-фосфатным способом.

В настоящем исследовании для решения поставленной задачи был применен комбинированный электрохимический метод анализа цветных металлов и сплавов, предложенный П. Н. Коваленко [4, 5, 6, 7].

Согласно этому методу предполагалось предварительно электролитически выделить находящийся в свинце висмут и определить его полярографически. При этом нами допускалось соосаждение с висмутом и свинца в количествах, не мешающих полярографическому определению висмута.

В отличие от существующих электролитических методов определения больших количеств висмута в присутствии свинца, в задачу нашего исследования входило нахождение условий выделения очень малых количеств висмута:  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  н из 0,5 и 1 н растворов свинца.

Для нахождения условий электролитического отделения висмута от свинца нами были изучены потенциалы выделения и напряжение разложения солей висмута ( $10^{-3}$  н) и свинца (0,5 н) в тартратных, цитратных и уксуснокислых буферных растворах в зависимости их от температуры и концентрации комплексообразователя.

В результате исследования было обнаружено, что для 0,5 н—1 н. азотно-виннокислых и азотно-лимоннокислых растворов свинца рН должно быть не выше 2-х, а в азотно-уксуснокислых растворах—не выше 3,8, в противном случае свинец выпадает в осадок.

Изучение электроаналитических характеристик висмута и свинца проводилось при рН растворе равном 1,3, принятым нами в качестве оптимального.

В табл. 1 представлены результаты нашего экспериментального изучения электролитических характеристик солей висмута ( $10^{-3}$  н) и свинца (0,5 н) при электролизе их из растворов тартрата 0,42—0,28—0,14 мол., цитрата аммония (0,40 мол.) и ацетата натрия (4н) при рН=1,3 и температуре  $30^{\circ}$ — $50^{\circ}$ — $90^{\circ}$ .

Табл. 1. Потенциалы выделения «е» и напряжение разложение «Е» висмута [ $10^{-3}$  N] и свинца 0,5 N в азотно-винном, азотно-лимоннокислом и азотно-уксуснокислом средах при рН=1,3 и температуре  $30^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$ .

Наимен. комплексобраз.	Концентр. комплекс. (в мол.)	Температура $30^{\circ}$			Температура $50^{\circ}$			Температура $90^{\circ}$								
		висмут $10^{-3}$ N		свинец 0,5 N	висмут $10^{-3}$ N		свинец 0,5 N	висмут $10^{-3}$ N		свинец 0,5 N						
		е кат. в. в	Е в. в	е кат. в. в	Е в. в	е кат. в. в	Е в. в	е кат. в. в	Е в. в	е кат. в. в	Е в. в					
Сегнетовая соль	0,14	0,18	1,40	0,15	1,70	1,50	0,18	1,30	0,15	1,70	1,40	0,18	1,10	0,15	1,50	1,30
	0,28	0,12	1,39	0,18	1,70	1,50	0,14	1,30	0,16	1,70	1,43	0,18	1,10	0,15	1,50	1,30
	0,42	0,10	1,40	0,16	1,70	1,50	0,12	1,36	0,16	1,70	1,45	0,20	1,00	0,16	1,50	1,30
Цитрат аммония	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,21	1,00	0,16*	1,25*	1,25*
Ацетат натр.	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,18	1,38	0,12*	1,60*	1,48

Примечание. \* Свинец выделяется в виде двуокиси на аноде. Во всех остальных случаях свинец выделяется только на катоде.

Из данных табл. 1 видно, что наилучшими условиями электролитического выделения висмута в присутствии свинца следует признать 0,14—0,28—0,42 мол. раствор сегнетовой соли и температуру  $50^{\circ}$  и  $90^{\circ}$ . В этих условиях свинец выделяется только на катоде.

В растворах тартрата 0,14 мол., цитрата 0,40 мол. и ацетата 4н разница в потенциалах выделения висмута и свинца теоретически также достаточна для их разделения. Однако выделяющаяся в этих условиях двуокись свинца на аноде (как было установлено рядом исследователей), увлекающая в осадок висмут, препятствует количественному выделению последнего. С увеличением концентрации сегнетовой соли в раство-

ре потенциалы выделения исследуемых компонентов становятся более отрицательными. Повышение температуры раствора незначительно понижает напряжение разложения солей висмута и свинца и сдвигает потенциалы выделения их в сторону более положительных значений.

Возрастание потенциалов выделения висмута и свинца в сторону их положительных значений с повышением температуры раствора может быть объяснено разрушением образовавшихся их комплексных соединений. Присутствие в электролите указанных выше комплексообразователей влияет определенным образом на катодные и анодные процессы при электролизе металлов, что подтверждается наличием поляризационной кривой самого буфера и появлением перекиси свинца на аноде. С повышением температуры раствора и концентрации в нем сегнетовой соли прекращается выделение  $PbO_2$  и наблюдается уменьшение перенапряжения выделения ионов на аноде.

Изучение условий количественного выделения висмута в найденных нами оптимальных средах (0,14—0,28—0,42 мол. раствор сегнетовой соли и температура  $50^{\circ}$ — $90^{\circ}$ ) позволило установить, что количественное выделение одного висмута из вышеуказанных сред возможно с относительной ошибкой — 2—3%.

Измерение потенциалов висмута в растворах электролизуемой смеси в конце его осаждения показало, что наиболее отрицательный потенциал висмута наблюдается в 0,42 мол. (—0,15 в.)—0,28 мол. (—0,10 в.) в растворах сегнетовой соли. По своему значению этот потенциал равняется потенциалу выделения свинца.

Выделение висмута при менее отрицательных потенциалах не дало удовлетворительного результата. В этом случае относительная ошибка достигала 15%—20% при ект.—0,05 в. В 0,14 мол. растворе сегнетовой соли при  $90^{\circ}$  и 0,40 мол. растворе цитрата аммония и той же температуре количественное выделение висмута происходит при более положительном потенциале—0,05 в.—0,02 в.

Однако электролитическое выделение висмута только из тартратных или цитратных растворов страдает следующими недостатками: электролитическое выделение висмута из тартратных растворов сопровождается большой кристаллизацией виннокислых солей в процессе электролиза, затрудняющих промывание осадков осажденных металлов. В этой среде очень медленно происходит нейтрализация концентрированных растворов свинца до нужных значений рН. Нейтрализация замедляется с увеличением концентрации сегнетовой соли в растворе. В цитратных растворах перекись свинца, выделяющаяся на аноде в процессе электролиза висмута—свинца, увлекает в осадок висмут.

Повышение температуры цитратных растворов до  $95^{\circ}$ — $98^{\circ}$  затрудняет появление двуокиси свинца на аноде, которая периодически появляется и растворяется. В связи с этим, мы производим электролитическое отделение висмута от свинца из смеси тартратных и цитратных солей. В качестве оптимальной среды нами была выбрана следующая: 0,07 мол. раствор тартрата, 0,13 мол. раствор цитрата рН от 1,3 до 1,7, температура  $90^{\circ}$  и напряжение 1,40—1,45 в.

Условия полярографического определения  $10^{-3}$  н. раствора висмута в присутствии  $10^{-2}$  н. растворов свинца изучались на фоне соляной кислоты (2—6 н) и 0,1 мол. раствора сегнетовой соли, а также на фоне 0,1 мол. тартратных и цитратных буферных растворов в интервале рН от 1 до 8.

В результате исследования было установлено, что потенциалы выделения висмута и свинца в тартратных и цитратных буферных растворах

сближаются с повышением рН раствора. В солянокислых средах также наблюдается сближение потенциалов висмута и свинца с уменьшением кислотности растворов.

Полярнографическое определение висмута в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$  н свинца можно вести на фоне 0,1 мол. раствора сегнетовой соли при рН раствора не выше 3-х, а в присутствии  $10^{-2}$  н раствора свинца на фоне  $3 \cdot 10^{-2}$  н смеси  $Zn \cdot HCl$  или смеси  $Zn$ , соляной кислоты и 0,1 мол. раствора сегнетовой соли. Концентрация свинца по отношению к висмуту должна быть не больше 25 : 1, так как, в противном случае, не соблюдается пропорциональной зависимости между диффузионным током висмута и концентрацией его в растворе.

В связи с только что изложенным, нами были поставлены опыты по изучению количественных соотношений соосажденных висмута и свинца в изученных нами условиях.

В результате исследования было установлено, что электролитическое отделение висмута  $10^{-4}$  н из 0,5 н. растворов свинца практически может быть проведено как без соосаждения свинца, так и с осаждением весьма небольших его количеств: 1 : 1, 1 : 2.

Выделенный висмут мы растворяли в 2%-ном растворе щелочного тартрата калия и натрия и аликвотные части раствора анализировали на содержание висмута полярнографическим и фотоколориметрическим методами. Фотоколориметрическое определение висмута производилось нами по методике, разработанной Ю. И. Лурье и Гинзбург [8] с помощью тиомочевины. Содержание висмута в растворе мы находили не по калибровочной кривой, а по методу добавки, учитывающей содержание соосажденного свинца в растворе.

В табл. 2 представлены результаты анализа искусственных смесей в заводских образцов свинца на содержание в них висмута, причем были применены различные методы: по ОСТ'у 36—40, хлорокись-фосфатному и комбинированному электрохимическому методу. Согласно последнему предварительно электролитически выделенный висмут определялся полярнографически и фотоколориметрически.

Табл. 2

№ образцов свинца	Взято висмута (в мг.)	Взято свинца (в г.)	Найдено висмута в мг. в искусственной смеси			Найдено висмута в % в образце			
			полярнограф.	фотоколориметр.	фосфат	по ОСТ'у	комбин. эл.-химич. методом		
							поляр.	фотоколор.	
1	4	20	4,05, 3,90, 4,03	4,10, 4,10, 4,15	—	—	—	—	
2	5	20	5,00, 4,90, 5,02	5,05, 5,10, 5,10	—	—	—	—	
3	6	20	6,00, 5,99, 6,12	6,15, 6,10, 6,20	—	—	—	—	
4	7	20	7,00, 7,05, 7,10	7,10, 7,10, 7,15	—	—	—	—	
119	—	100	—	—	0,0054	0,0048	0,0051	0,0052	
220	—	100	—	—	0,0055	0,0050	0,0048	0,0050	
200	—	100	—	—	0,0120	0,0100	0,0100	0,0110	
112	—	100	—	—	0,0058	0,0060	0,0056	0,0060	

Анализ искусственных смесей и заводских образцов свинца показал возможность применения данного метода для определения висмута в свинце. Продолжительность анализа составляет 4—5 часов, с учетом растворения навески образца вместо 48 часов по хлорокись-фосфатному способу.

## ВЫВОДЫ

1. Найдены условия электролитического выделения висмута из 0,5—1 н. растворов свинца.
2. Установлены условия полярнографического определения висмута в присутствии свинца.
3. Предложен комбинированный электрохимический метод определения висмута в присутствии свинца. Метод основан на предварительном электролитическом отделении висмута от свинца. Выделенный висмут может быть определен в присутствии свинца полярнографическим или фотоколориметрическим методом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов С. М. и Никольская Е. А. — Сб. трудов Орджоникидз-шта цветных металлов, в. 20, 7—20 (1940).
2. Верховцев М. П. — Там же, 22—37.
3. Избр. методы для арбитражных анализов, 34—35, 213 (1931).
4. Коваленко П. Н. — Сообщ. о научных работах ВСХОМ, вып. 4, 47 (1947).
5. Коваленко П. Н. — То же, вып. 2, 17 (1949).
6. Коваленко П. Н. — То же, вып. 3, 43 (1949).
7. Коваленко П. Н. — «Зав. лаб.», 11 (1949).
8. Лурье Ю. Ю. и Гинзбург Л. Б. — «Зав. лаб.», 1 (1949).

И. Н. БЕЛЯЕВ

### КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТОВ БАРИЯ

Керамические массы на основе двуокиси титана и титанатов щелочно-земельных металлов, благодаря их повышенной диэлектрической проницаемости и другим ценным свойствам, оказались лучшими диэлектриками для высокочастотной радиопромышленности. Описанные в отечественной и иностранной литературе керамические массы с повышенными диэлектрическими свойствами составлены почти исключительно из титанатов щелочно-земельных металлов [1, 2, 3] их комбинаций между собою [4, 5] и, частично, из станнатов и цирконатов тех же металлов [5]. Указанные керамические массы готовятся спеканием окислов или карбонатов щелочно-земельных металлов с двуокисью титана (или двуокисью олова, циркония) в присутствии плавней и минерализаторов при температуре выше 1250°.

Наиболее интересными из титанатов щелочно-земельных металлов оказались титанаты бария, изученные впервые Б. М. Вулом<sup>6</sup> с сотрудниками. Они обладают диэлектрической проницаемостью, при обыкновенной температуре  $\sim 1000$ . Однако высокие значения величин диэлектрических потерь не позволяют применять этот материал в высокочастотной радиопромышленности в чистом виде. Для получения керамических масс, удовлетворяющих требованиям высокочастотной радиопромышленности, приходится вводить другие компоненты, понижающие диэлектрические потери, но при этом резко понижаются и значения диэлектрической проницаемости (от 1000 до нескольких десятков).

Поэтому, представляется важным получение керамических масс на основе двуокиси титана и титанатов щелочно-земельных металлов, спекающихся при температурах не выше 1200° и обладающих высокими диэлектрическими свойствами, удовлетворяющими требованиям высокочастотной радиопромышленности.

В лаборатории химической физики НИФМИ проведены многочисленные опыты по получению керамических масс на указанной основе в сочетании с окислами и солями различных металлов при температурах 1200°C и ниже. В настоящей статье приводятся результаты опытов получения керамических масс на основе  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{MoO}_3-\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы: двуокись титана марки «малярная» состава:  $TiO_2$ —98,9%,  $SiO_2$ —0,7%,  $CaO$ —0,4%; углекислый барий марки «Кальбаум»; молибденовая кислота «ХЧ». Фосфат свинца готовили осаждением из водных растворов дважды перекристаллизованных уксуснокислого свинца и фосфата аммония или путем сплавления углекислого свинца с фосфатом аммония.

Нужные количества воздушносухих, порошкообразных исходных веществ отвешивали на аналитических весах, перемешивали и тщательно растирали в агатовой ступке и в сухом состоянии прессовали в таблетки диаметром 12 мм., высотой 4—5 мм., под давлением 250—1000 кг/см.<sup>2</sup>. Таблетки обжигали в тигельной электрической печи при 1200° в течение 20—30 минут. После обжига твердые и пористые таблетки, если они спеклись, снова тщательно растирали в агатовой ступке, в сухом состоянии прессовали в таблетки и нагревали до 1200°. После второго обжига получали таблетки очень твердые, плотные, не пористые, негигроскопичные.

Для изучения диэлектрических свойств таблетки шлифовали до плоско параллельных, покрывали тонким слоем пасты из углекислого серебра и скипидара и нагревали до 650—800°. Диэлектрическая проницаемость измерялась на диэлькометре с частотой  $2 \cdot 10^6$  Hz, диэлектрические потери измеряли при  $10^7$  и  $10^8$  Hz\*. Температуру контролировали с помощью платиново-родиевой термопары.

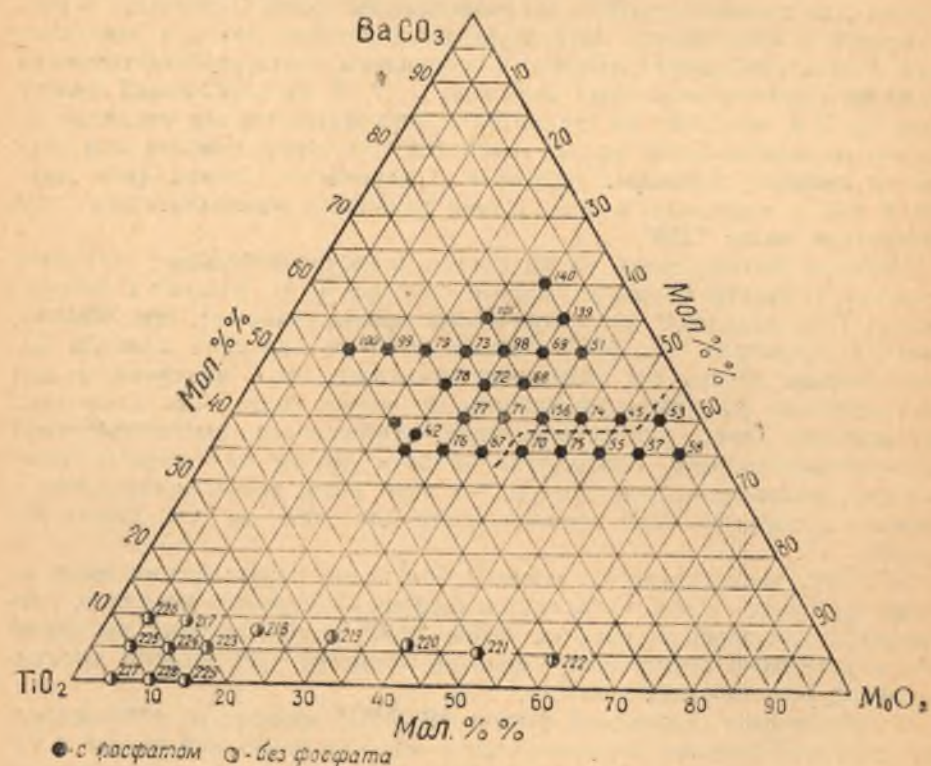


Рис. 1.

\* Диэлектрические свойства измерялись в лаборатории диэлектриков НИФМИ.

Состав образцов из  $BaO-TiO_2-MoO_3$  и  $Pb_3(PO_4)_2$  представлен на рис. 1, где  $BaO$ ,  $TiO_2$  и  $MoO_3$  приведены в мол. %. В табл. 1 даны весовые проценты  $Pb_3(PO_4)_2$  к общему весу других компонентов и указаны диэлектрические свойства керамических масс.

Табл. 1

№№ образцов	Весовые % % фосфата свинца	Диэлектрич. проницаем. $\epsilon$	Диэлектрич. потери $tg \delta$	Примечание
140, 140а, 139, 139а	15—20	—	—	Не спекаются
51	2,5	11,2	$11 \cdot 10^{-4}$	Спекание неполное
51б	9,0	12,5	$10 \cdot 10^{-4}$	Очень хорошо спекающаяся масса
45с	2,5	12,8	$90 \cdot 10^{-4}$	То же
45в	5,0	12,4	$100 \cdot 10^{-4}$	То же
45	10,0	12,6	$75 \cdot 10^{-4}$	Спекается при 1100°
53, 54	5,0	—	—	Спекается при 900° После 2-го обжига рассыпается
69	5,0	Спекания нет		
69а	20,0	16,5	$23 \cdot 10^{-4}$	Трудно серебрится
94а	5,0	22,8	—	То же
55	5,0	—	—	То же, что и №№ 53 и 54
101	40,0	18,9	$60 \cdot 10^{-4}$	Оч. хорошо спеки. масса
98	25,0	16,7	—	То же
68	5,0	—	—	Не спекается
68а	10,0	13,8	—	Хорош. образец
75, 56	5,0	—	—	Не серебрится. Спекание при 900°
73	15,0	—	—	При 1200° спекания нет
73а	25,0	16,4	$44 \cdot 10^{-4}$	Оч. хорош. керам. масса
72а	10,0	—	—	При 1200° спекания нет
72б	20,0	13,4	—	Слабо спекающаяся масса
71	5,0	10,1	—	Спекание слабое
70	5,0	10,2	—	Трудно серебрится
79	25,0	—	—	Спекания нет
79а	35,0	34,0	$47 \cdot 10^{-4}$	Очень твердая масса, трудно обраб. на найд. круге
78	20,0	—	—	Спекания нет
77	10,0	15,8	—	Хор. спеки. масса
67	5,0	17,0	—	То же
99	45,0	26,9	$51 \cdot 10^{-4}$	Оч. хор. спеки. масса
76	10,0	17,2	—	То же
63	5,0	—	—	Не серебрится
100	50,0	29,0	$100 \cdot 10^{-4}$	—
42	20,0	14,4	—	
64	5,0	17,6	—	

№№ 226, 217, 218—229 без фосфата. При повторном спекании не спекаются.



Состав образцов из  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  представлен на рисунке 2, где по стороне  $\text{BaO}-\text{TiO}_2$  — молекулярные %, по сторонам  $\text{BaO}-\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{TiO}_2-\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  — весовые %. Диэлектрические свойства представлены в табл. 2.

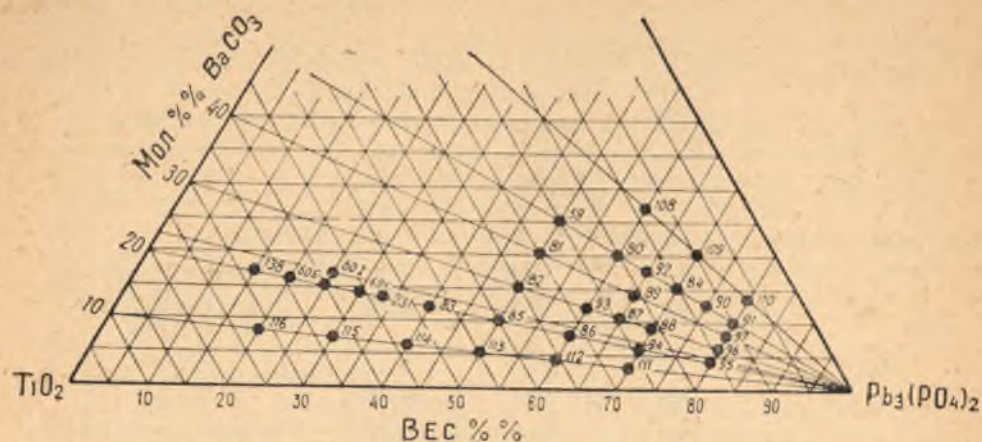


Рис. 2.  $\text{BaCO}_3 - \text{TiO}_2$  — молекулярные %;  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  — весовые %.

Табл. 2

№№ образцов . . . . .	80	80 n	92	84 *	90	91
Диэлектрич. проницаемость . . . . .	61,2	56,7	71,0	69,0	47,8	61,5
Диэлектрич. потери $\text{tg } \delta \cdot 10^4$ . . . . .	—	—	60—70	—	60,0	48,5
№№ образцов . . . . .	97	93	87	88	95	138
Диэлектрич. проницаемость . . . . .	45,4	71,0	61,0	48,0	46,0	42,1
Диэлектрич. потери $\text{tg } \delta \cdot 10^4$ . . . . .	ок. 105	—	74,0	75,0	130,0	40,5
№№ образцов . . . . .	138 a	60	60 c	60,1	231	83
Диэлектрич. проницаемость . . . . .	29,0	25,0	88,8	24,0	27,2	28,4
Диэлектрич. потери $\text{tg } \delta \cdot 10^4$ . . . . .	23,4	16,0	17,5	—	—	—
№№ образцов . . . . .	85	86	94	95	111	112
Диэлектрич. проницаемость . . . . .	40,0	40,0	49,8	53,5	70,0	66,2
Диэлектрич. потери $\text{tg } \delta \cdot 10^4$ . . . . .	—	46,5	124 ?	88,0	87,0	—

№№ образцов . . . . .	113	114	115	116
Диэлектрич. проницаемость . . . . .	63,2	60,0	55,4	42,5
Диэлектрич. потери $\text{tg } \delta \cdot 10^4$ . . . . .	85,0	60,0	41,0	36,0

Примечание. Образцы №№ 108, 109, 100, 59, 81, 89, 82, 139 не спекаются.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 видно, что образцы в отсутствие фосфата свинца не спекаются при  $1200^\circ$ , трехокись молибдена сублимируется, остается неспекшаяся масса  $\text{BaO}$  и  $\text{TiO}_2$ . В отсутствие трехокси молибдена образцы начинают спекаться при  $1200^\circ$  только при большом процентном содержании фосфата свинца, кроме состава, где соотношение  $\text{BaO}$  к  $\text{TiO}_2$  равно 1 : 4. В сочетании трехокси молибдена с фосфатом свинца образцы спекаются даже при небольших количествах фосфата свинца. По мере увеличения фосфата и трехокси молибдена температура спекания понижается, при этом увеличивается усадка.

Пунктирная линия на рис. 1 показывает границу концентрации  $\text{MoO}_3$ , выше которой образцы твердые, нехрупкие, непористые, негигроскопичные, хорошо серебрятся. Ниже этой границы, т. е. при больших концентрациях  $\text{MoO}_3$ , образцы спекаются при низких температурах, хрупкие, напоминают собою высушенный ил. Паста из углекислого серебра на скипидаре при нагревании совершенно исчезает, не оставляя слоя серебра. Как видно из табл. 1, лучшим образцом оказался № 51.

Керамические массы состава  $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$  — фосфат свинца и  $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$  — фосфат свинца отличаются исключительно высокими механическими свойствами. Они очень тверды, с трудом обрабатываются на корундовом круге. Твердость их увеличивается по мере уменьшения концентрации  $\text{BaO}$ .

На рис. 3 указана зависимость диэлектрической постоянной от состава  $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$  — фосфат свинца и  $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$  — фосфат свинца. Максимумы и минимумы на кривых E — состав указывают на наличие химического взаимодействия между компонентами, так как при отсутствии химического взаимодействия диэлектрическая постоянная является аддитивной суммой диэлектрических постоянных компонентов [1].

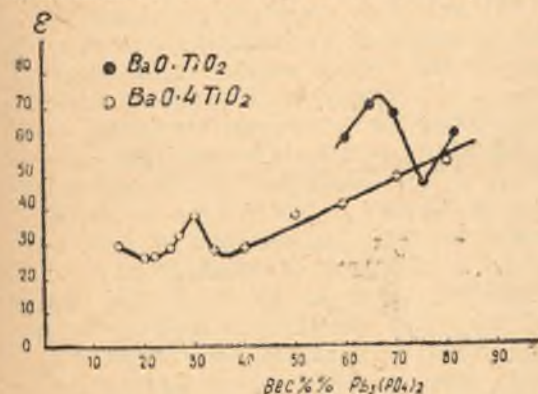


Рис. 3. Зависимость  $\epsilon$  от состава:  
 O —  $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$   
 O —  $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2 + \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

Диэлектрическая постоянная при приближении к оси ординат чистого фосфата свинца возрастает, достигая значения, почти в 2 раза превышающего значение чистого фосфата свинца для  $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$  и в 2,5 раза для  $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ . Для суждения о причинах такого поведения диэлектрической по-

стоянной в зависимости от состава необходимо изучить диаграмму плавкости этих систем.

Лучшими образцами состава  $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$  — фосфат свинца оказались образцы № 60.

### ВЫВОДЫ

1. Получены керамические массы на основе  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{MoO}_3-$   
 $-\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  и исследованы значения их диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

2. Получены керамические массы на основе  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . Даны значения их диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

3. Полученные керамические массы могут найти применение в радиопромышленности как диэлектрики.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вул Б. М. — Общее собр. АН СССР, 15—19/1—46 г., стр. 112.
2. Bretteville A. — «J. Am. Cer. Soc.», 29, 303 (1946).
3. Вул В. М. и Скрявин Г. И. — «Изв. АН СССР», сер. физ. 8, 194 (1944).
4. Hippel A., Breckenridge R., Chesley F. a. Tisza L. — «Ind. Eng. Chem.» 38, 1097, (1946).
5. Wainer. — «US», 2, 399, 082, апр. 1946; 2, 402, 515; 2, 402, 516; 2, 402, 517; 2, 402, 518, июнь 1946.
6. Вул Б. М. и Гольдман И. М. — Докл. АН СССР, 46 (1945), 154.

М. С. ОСТРИКОВ

### ОБ ИЗМЕНЕНИИ УДЕЛЬНОЙ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Еще Д. И. Менделеев указал [1] что «... громадное развитие поверхности (в высокодисперсных коллоидных системах. — М. О.) ... должно влиять на изменение многих свойств». А. В. Думанский [2] в 1913 г. обратил внимание на присутствие значительных запасов свободной поверхностной энергии в коллоидах. Именно эта энергия, достигающая особенно больших размеров в системах с твердой дисперсной фазой, является основной причиной «изменения многих свойств», предуганного Д. М. Менделеевым.

Теперь известно, что эта энергия является движущим фактором во многих процессах, протекающих в атмосфере, в почвах, в земной коре, в микропроцессах живой клетки и т. д. Она проявляется в производственных процессах при адсорбции, в катализе, в создании механических свойств поликристаллических твердых тел и пр. Можно полагать, что сродство между лиофильными коллоидами и их жидкими средами определяется не только их молекулярной природой, но также и огромной, близкой к пределу, внутренней поверхностью — соответствующей поверхностной энергией межфазного взаимодействия в таких системах. Этим можно объяснить то, что в различных областях науки и практики наблюдается непрерывный рост интереса к изучению поверхностных явлений.

Определение размеров поверхностей, изучение запасов поверхностной энергии в различных дисперсных системах и изучение ее свойств — это важнейшие задачи физико-химии поверхностных явлений. При определении размеров поверхности (S) и при других исследованиях необходимо учитывать изменение величины самой удельной свободной поверхностной энергии ( $\sigma$ ), на что указывал А. В. Думанский [3] и что подтверждено С. В. Горбачевым [4] и В. Мартыновым [5].

Заметное изменение  $\sigma$ , как показано выше, может быть обнаружено только при доведении системы до весьма высокодисперсного состояния или при активации адсорбентов и катализаторов, когда радиусы кризисны отдельных частиц или участков поверхности адсорбента достигают не только коллоидных размеров, но и близких к молекулярным.

Количественно зависимость изменения  $\sigma$  от величины  $r$  мы можем найти, исходя из следующего рассуждения. Считая постоянной  $\sigma$ , выразим молярную свободную поверхностную энергию ( $E_M$ ), как энергию молярной поверхности ( $S_M$ ), т. е. поверхности, на которой расположен моль вещества данной твердой фазы.

$$E_M = \sigma \sqrt[3]{V_M^2 N}$$

где  $V_M$  — молярный объем и  $N$  — число Авогадро, а  $\sqrt[3]{V_M^2 N} = S_M$

Величина молярной поверхностной энергии в дисперсных системах на выпуклой поверхности дисперсной фазы ( $E_M$ ) больше, чем соответствующая величина на ровной поверхности ( $E_M$ ). Разность этих величин  $E_M' - E_M = \Delta E_M$  находим, как энергию изотермического переноса моля данного вещества с выпуклой поверхности на ровную по уравнению Гомсона:

$$\Delta E_M = RT \ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\sigma V_M}{r}$$

Величину  $\frac{E_M + \Delta E_M}{E_M} = K_a$  назовем коэффициентом активации поверхности. Этот коэффициент показывает, во сколько раз свободная поверхностная энергия на данной выпуклой поверхности (с радиусом кривизны  $r$ ) больше той же величины на ровной поверхности. Подставив сюда найденное выражение для  $E_M$  и  $\Delta E_M$ , находим:

$$K_a = 1 + \frac{2}{r} \sqrt[3]{\frac{V_M}{N}}$$

Если подставим здесь значение  $N$  и  $\frac{1}{r} = 10^n$  при  $r = 10^{-n}$ , получим:

$$K_a = 1 + \sqrt[3]{V_M} \cdot 0,237 \cdot 10^{n-7}$$

Приводим табл. 1 коэффициентов активации поверхности, рассчитанных по последней формуле для двух веществ:

Табл. 1

$\frac{1}{r}$	Коэффициент активации $K_a$	
	$H_2O$	$SiO_2$
$10 \cdot 10^6$	1,06	1,09
$1 \cdot 10^7$	1,60	1,9
$2 \cdot 10^7$	2,20	2,80
$3 \cdot 10^7$	2,80	3,70
$4 \cdot 10^7$	3,40	4,60
$5 \cdot 10^7$	4,00	5,50
$6 \cdot 10^7$	4,60	6,40

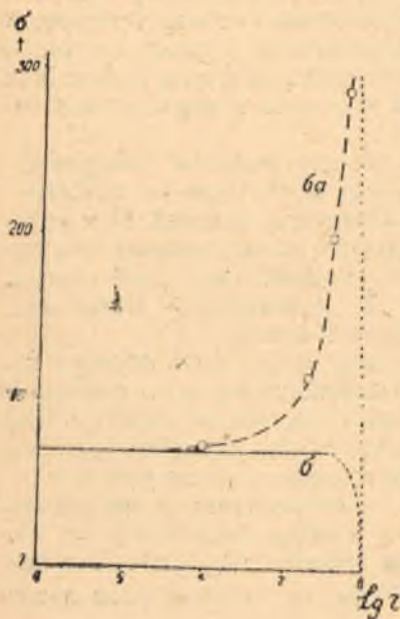


Рис. 1. Изменение удельной поверхностной энергии с дисперсностью для выпуклой поверхности раздела вода — воздух.  $\sigma$  — поверхностное натяжение на ровной поверхности;  $\sigma_a$  — истинное поверхностное натяжение на выпуклой поверхности воды.

Для всякой системы истинную величину запаса свободной поверхностной энергии ( $E'_{пов.}$ ) можно теперь найти по формуле:

$$E'_{пов.} = \sigma S \left( 1 + \sqrt[3]{V_M} \cdot 0,237 \cdot 10^{n-7} \right)$$

На рис. 1 показана зависимость истинной удельной свободной поверхностной энергии от радиуса кривизны поверхности для воды.

Из приведенных данных в табл. 1 и на рис. 1 видно, что заметный рост  $K_a$  и истинной удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma_a$  обнаруживается только в коллоидной области, т. е. начиная с  $r = 1 \cdot 10^{-6}$  см.

Изложенное представление может быть использовано при выяснении общих свойств адсорбентов и катализаторов, на опромной поверхности которых имеется большое число выступающих точек с радиусами кривизны, близкими к молекулярным. Именно эти точки являются теми активными центрами на поверхности катализаторов и адсорбентов, существование которых подтверждается рядом исследователей.

Своеобразие высокодисперсных систем заключается также и в том, что вещество дисперсной фазы в них находится под очень большим капиллярным давлением ( $P_k$ ). И здесь при  $r = 10^{-n}$   $P_k = 2\sigma \cdot 10^n \cdot K_a$ .

Можно полагать, что остающаяся еще не вполне ясной природа свойств эвтектических сплавов, значительное понижение температуры плавления отдельных микрокристаллов составляющих компонентов — определяются, прежде всего, характером поверхностных молекулярных сил межфазного взаимодействия. Здесь проявляется, с одной стороны, молекулярная природа взаимодействующих по поверхности раздела молекулярных слоев сопредельных фаз, а с другой — указанное выше увеличение активности поверхности. Влияние молекулярной природы среды на размеры микрокристаллов в эвтектике экспериментально доказано С. В. Авакяном и Н. Ф. Ляшко [6].

## ВЫВОДЫ

1. Показано увеличение удельной свободной поверхностной энергии ( $\sigma_a$ ) на выпуклой поверхности в зависимости от уменьшения радиусов ее кривизны. Дана формула для расчетов коэффициентов активации поверхности ( $K_a$ ).

2. Заметный рост  $K_a$  обнаруживается только в области коллоидной степени дисперсности, начиная с  $r = 10^{-6}$  (область активации поверхности).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. — Основы химии, 1, 262, (1931).
2. Думанский А. В. — О коллоидных растворах, 7 (1913).
3. Думанский А. В. — Лиофильность дисперсных систем, 5 (1940).
4. Горбачев С. В. — «Изв. АН СССР», сер. хим., № 5, 843 (1936).
5. Мартынов В. — «Журн. физ. химии», XXII, вып. 3, 278 (1949).
6. Авакян С. В. и Ляшко Н. Ф. — «Журн. физ. хим.», XXIII, 728 (1949).

М. С. ОСТРИКОВ и В. Г. ГЛЕЯМ

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПЕНЫ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА КОТЛОВОЙ ВОДЫ

Для изучения процесса образования пен и их устойчивости было приложено очень много усилий. Выдающуюся роль в развитии учения о пенах сыграли советские ученые (А. В. Думанский, П. А. Ребиндер, А. Н. Фрумкин, Д. Л. Талмуд и др.). Однако механизм устойчивости пен в чисто-неорганических системах, особенно устойчивости пен динамических в таких сложных системах, какими являются котловые воды, остается до сих пор невыясненным. Значительным шагом вперед в этом направлении является исследование С. А. Дурова [1], который на различных системах экспериментально подтвердил предположение относительно пенообразующего влияния малых количеств неорганических коллоидов.

Задачей данной работы было изучить пенообразование модельной системы в зависимости от продолжительности процессов и от его интенсивности. Для исследования был взят в качестве модели котловой воды раствор следующего состава:

В-во	Конц. (г/л.)
NaOH . . . . .	0,12
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	0,4876
NaCl . . . . .	1,3035
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	2,0551
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	0,0271
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	0,0055

## МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И ЗОНАЛЬНОСТЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПЕНЫ

Все экспериментальное исследование было проведено с помощью сконструированного нами аппарата, изображенного на рис. 1.

Пенообразование ведется в стеклянном цилиндре 3,6 см. в диаметре и 113 см. длиной. Снизу на шлифе вставлен в цилиндр шоттовский фильтр № 3, через который просасывается воздух под определенным давлением (Р), измеряемым манометром. Нижнюю часть цилиндра заполняли определенным объемом жидкости, предназначенной для исследования.

Воздух, просасываемый через прибор, предварительно весьма тщательно очищали, так как малейшие его загрязнения сказывались на результатах, что многократно наблюдалось нами и отмечалось в прежних

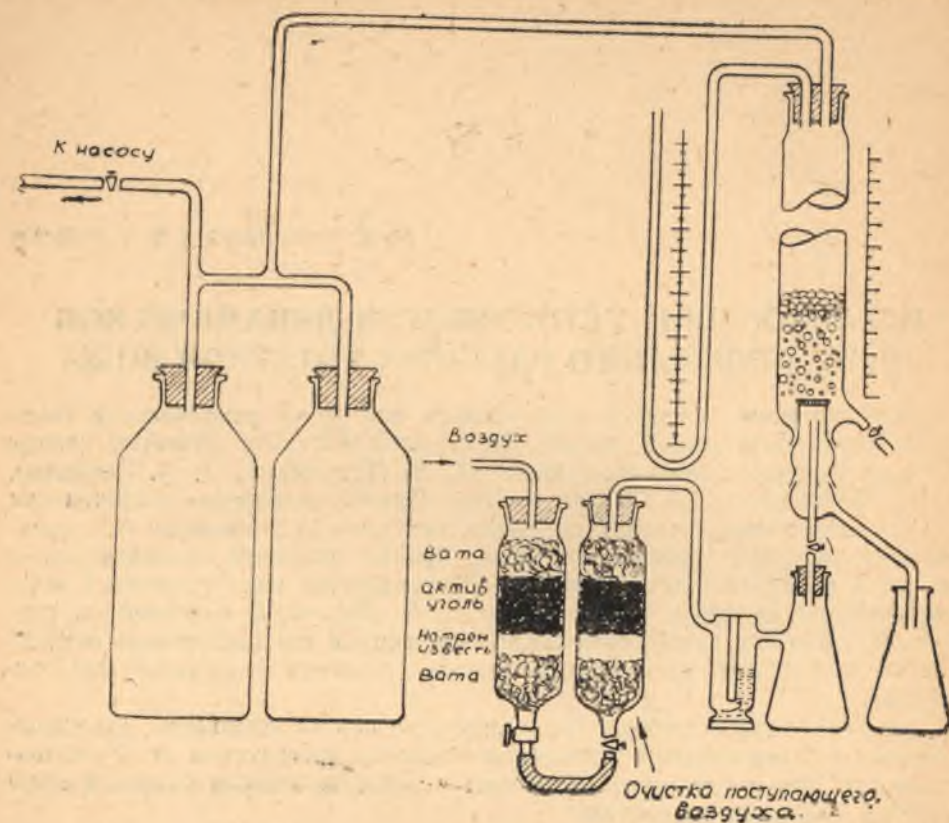


Рис. 1. Установка для исследования динамической пены.

исследованиях. Очистку воздуха производили пропусканием его через 2 цилиндра, заполненные последовательно натронной известью, активированным углем и фильтрующим слоем ваты, и затем воздух насыщался парами исследуемой жидкости.

Динамическая стойкость пены ( $h$ ) определялась, как увеличение высоты столба всей исследуемой системы. Эту величину Ю. В. Зенкевич [2] неудачно называет «набуханием поверхности»: термином «набухание» обозначается совершенно определенное коллоидно-химическое явление, поэтому столь свободное его употребление едва ли можно признать целесообразным.

Нужно отметить, что довольно трудно дать точное количественное определение величины стойкости динамической пены. Это очевидно из нижеследующего рассуждения:

На рис. 2 схематично изображена вспененная система, для которой можно указать следующие величины:

$H$  — общая высота вспененной системы;

$h_0$  — первоначальная высота жидкости (покоящейся);

$h$  — увеличение объема системы при вспенивании («набухание поверхности», по Зенкевичу);

$h_n$  — высота столба собственно пены;

$h_p$  — высота нижней части системы с включенными в ней пузырьками воздуха, значительно увеличивающими объем этой части системы; эту часть системы условимся называть «пенистым раствором»;

$h_{пл}$  — количество жидкости, ушедшей в виде пленок на образование пены;

$h_{гр}$  — количество газа в «пенистом растворе»; то же в пене;

$u_0$  — скорость образования свободных пузырьков на поверхности фильтра (число в единицу времени);

$n_d$  — скорость движения пузырьков (число пузырьков, проходящих в единицу времени через 1 кв. см. сечения, перпендикулярного направлению движения пузырьков);

$n_n$  — число пузырьков, присоединяющихся к пене снизу в единицу времени;

$h_u$  — число пузырьков, исчезающих в единицу времени.

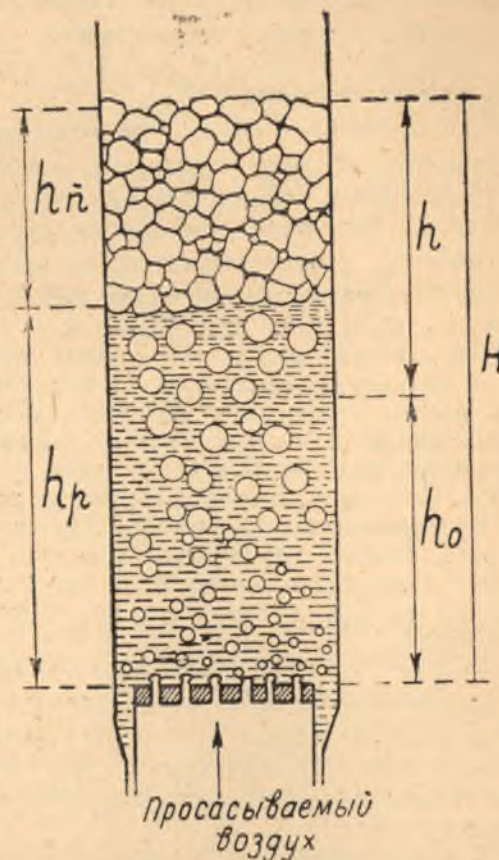


Рис. 2. Схема зональности вспениваемой (кипящей) системы.

При постоянном сечении цилиндра все величины  $h$  являются мерой соответствующих объемов.

Очевидно, что наиболее целесообразно вспениваемость оценивать количество по  $h_n$ , но, к сожалению, практически весьма трудно, а иногда совсем невозможно определить нижнюю границу этой величины, особенно при значительной интенсивности процесса.

Приняв же, как обычно,  $h$  — общее увеличение высоты системы при вспенивании — за меру пенообразовательной способности, мы обрекаем себя на неизбежные ошибки. Последние связаны с тем, что в эту величину включается не только собственно пена, но и часть «пенистого раствора», для которого при  $n_0 \ll n_d$ , т. е. при слабом барботировании воздуха понятие стабильности пены в значительной степени лишено смысла, так как пузырьки здесь достаточно удалены друг от друга. Сближение их произойдет только в верхнем слое.

Из принятой нами схемы можно видеть, что эти ошибки будут равны нулю, при условии, что  $h_p = h_0$ . В этот момент  $h_0 = h_n$ .

Весьма важно отметить, что при этих условиях  $h_{гр} = h_{пл}$ , что очевидно из следующего:

$$h_p = h_0 + h_{гр} - h_{пл}$$

Отсюда следует, что при тех же условиях объем жидкости, ушедшей на построение пленок пены, точно равен объему газа в «пенистом растворе», т. е. при  $h_p = h_0$  объем пленочной жидкости в пене равен объему газа в «пенистом растворе».

Легко видеть, что при  $h_p > h_0$  мы получаем данные о вспениваемости преувеличенные, а при  $h_p < h_0$  преуменьшенные. В первом случае положительное отклонение колеблется от 0 до  $h_{гр}$ , а во втором случае отрицательное отклонение колеблется от 0 до  $h_0$ .

Обозначив  $n_u$  число пузырьков, разрушающихся в единицу времени на единице поверхности пены, находим, что при  $n_u < n_d$  рост количества пены ( $h_p$ ) будет определяться величиной разности  $n_d - n_u$ . Чем больше эта разность, тем скорее вся жидкость перейдет в пену. При  $n_d < n_u$  пены вовсе не образуется.

Соотношение между указанными величинами  $h$  и  $n$  зависит от вязкости жидкости, ее поверхностного натяжения, от стойкости пузырьков пены и от прочности поверхностных пленок. В дальнейшем должна быть найдена рациональная зависимость между всеми важнейшими из указанных величин. Эта зависимость и есть закон, управляющий физической стороной сложных процессов вспенивания.

Рассмотренные зависимости относятся к процессам, когда  $n_d > n_u$ , т. е. к такому пенообразованию, когда образующиеся и поднимающиеся в жидкости пузырьки не нагоняют предыдущие и не соприкасаются с ними в вертикальном направлении в области «пенистого раствора».

Условие  $n_d = n_u$  нужно считать критическим, после которого при дальнейшем росте  $n_u$  и при постоянной  $n_d$  образующиеся пузырьки начинают соприкасаться с ранее образовавшимися, не успевшими еще удалиться из зоны образования пузырьков. Чем больше разность  $n_u - n_d$  тем сильнее давление со стороны нижних пузырьков, тем теснее контакт между ними.

Так возникает пена — теперь уже не на поверхности раздела жидкость—газ, а под жидкостью — на поверхности пористой перегородки, через которую просасывается воздух в наших опытах, или у обогреваемой поверхности в паровом котле.

Тогда при достаточной величине разности  $n_u - n_d$  быстро разрастающаяся пенная или газовая (паровая) «пробка», как поршень насоса, с силой выталкивает всю массу находящейся над ней жидкости. Это и есть — гейзерование, изучаемое С. А. Дуровым [1]. Явление такого выброса столба жидкости очень демонстративно показано В. Г. Глеймом фотографически.

Таковы условия, при которых происходят выбросы жидкости при работе паровых котлов. Они должны наблюдаться при слишком интенсивном кипении, когда  $n_d \ll n_u$ .

Процесс гейзерования протекает периодически потому, что вода после каждого выброса стекает в исходное положение, после чего возникает новая «нижняя» «пенная, или паровая пробка», создающая новый выброс. Продолжительность периодов между отдельными толчками определяется, прежде всего, величиной разности  $h_0 - h_d$ .

Для котловых процессов этот период и сила толчка будут зависеть от температуры обогреваемой поверхности стенок котла, и может быть найдено энергетическое их выражение. Явления, связанные с перегревом жидкости, здесь не рассматриваются.

От гейзерования, протекающего при  $n_u \gg n_d$ , нужно отличить вынос только пены (без жидкости), что возможно при  $n_u < n_d$ , но при значительной устойчивости пены. В этом случае разрастание слоя пены происходит непрерывно как обычно, сверху, до тех пор, пока вся жидкость перейдет в пленочное состояние. После этого у генерирующей пузырьки поверхности появляется и быстро растет паровая пробка, выбрасывающая уже не жидкость, а пену. Случай такого выброса пены в паровых котлах маловероятны, но возможны.

В обоих случаях выброса образование слоев пара у обогреваемой поверхности может служить причиной значительных местных перегреваний стенок котлов, после чего происходит еще более интенсивные броски.

Наши исследования мы старались проводить в условиях, близких к оптимальным, т. е. при  $h_p = h_0$ .

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА

Пенообразовательная способность модельного раствора изучалась при комнатной температуре (20°C). Обычный рост пены во времени здесь происходил не непрерывно, а ступенчато, что показано на рис. 3.

Здесь кривыми  $P_{60}$ ,  $P_{70}$  и  $P_{80}$  представлены зависимости  $h$  от времени при давлениях ( $P$ ) = 60, 70 и 80 мм. ртутного столба, под которым генерировалась пена. С повышением давления последовательно возрастает величина  $h$ . Однако после достижения максимума (в данном приборе — при  $P = 100$  мм.) эта величина начинает несколько падать, что уже было раньше отмечено в работе В. В. Вульфсона и И. И. Лифшица [3]. При этом наблюдается укрупнение структуры пены и в заключение равномерный процесс вспенивания вырождается в периодический процесс пенистого выброса или гейзерования, рассмотренного выше и весьма детально исследованного С. А. Дуровым [1]. Все это согласуется с классификацией типов кипения, данной В. Г. Глеймом.

Весьма интересно с теоретической стороны наличие «порога» пенообразования на кривых рис. 3. Порог смещается влево с ростом  $P$ . Способность изученного раствора к пенообразованию и рост этой способности во времени, повидимому, связаны с процессами структурирования данной жидкости под влиянием поверхности раздела жид-

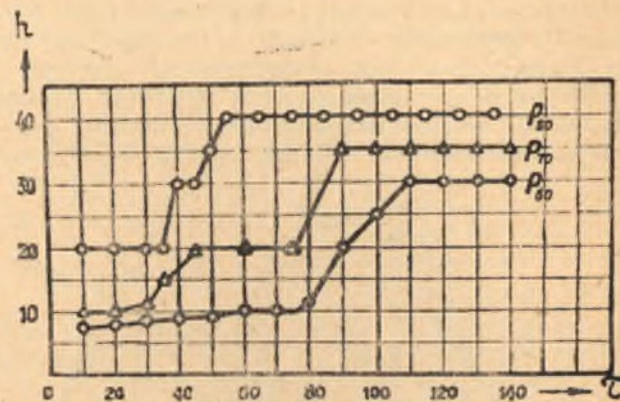


Рис. 3. Зависимость прироста высоты столба пены от времени пенообразования при различном давлении продувания воздуха.

кость — газ. Ерчиковский [4] также наблюдал рост пенообразования в спиртоводных и в других растворах. Он объяснял это образованием поверхностных кристаллических гидратов. По мнению Ерчиковского, при вспенивании пластинчатые обрывки кристаллических поверхностных образований, остающиеся от разрушенных пузырьков, попадая в поверхностный слой новых пузырьков, становятся там центрами кристаллизации. С течением времени количество таких центров кристаллизации растет, а вместе с тем увеличивается пенообразовательная способность.

Оставляя в стороне предположение этого автора относительно поверхностных гидратов, мы можем признать в значительной степени приемлемой мысль о структурировании жидкости у поверхности раздела. Можно предполагать, что и в нашей системе, на грани ее с воздухом, происходит если не кристаллизация, то, по крайней мере, коллоидизация или образование полукolloидных поверхностных пленок из некоторых, наименее растворимых, компонентов.

Структурированию на поверхности, повидимому, способствуют некоторые процессы, происходящие в объеме жидкости и сопровождающиеся накоплением подвижных структурных элементов. Известно, что в текущих коллоидных и полукolloидных системах наблюдается структурирование при наличии градиентов скоростей течения. В наших опытах при  $n_0 < n_d$  происходит процесс равномерного и параллельного движения поверхности раздела относительно жидкой фазы, т. е. процесс, который можно рассматривать как обратный течению в капиллярах. Параллельно движущиеся цепочки пузырьков воздуха как бы «прочесывают» всю массу жидкой системы, создавая там градиенты скорости движения.

Под двойным ориентирующим действием поверхности и градиентов скорости движения жидкости происходит анизотропно-линейная агрегация малорастворимых компонентов, выделяющихся из насыщенных растворов (карбонатов кальция и магния, сульфата кальция). Эти малоустойчивые анизодиаметрические агрегаты, скопляясь в поверхностной пленке, связываются там двухмерно, образуя пленку.

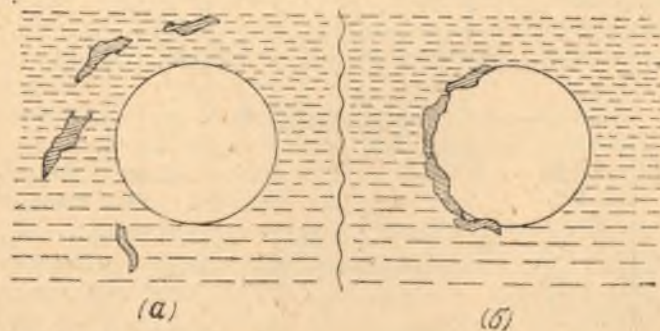


Рис. 4. Схематическое изображение системы (а) — до скопления коллоидной фазы на поверхности пузырьков; б) — после образования на поверхности стабилизирующей пленки  $S_{1,2}$ ,  $S_{2,3}$ ,  $S_{1,3}$  величины поверхностей раздела соответственно: воздух — жидкость, твердое тело — жидкость и  $S_{1,3}$  — твердое тело — воздух.

Связывание поверхностью указанных агрегатов и во всех других случаях есть процесс термодинамически необходимый, так как он сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии, что легко может быть доказано. На рис. 4 схематично изображено (а) состоя-

ние системы до скопления твердых частиц у поверхности пузырька газа и (б) после их скопления.

Обозначим:

$\sigma_{1,2}$  — поверхн. натяж. на границе: — газ — жидкость,  
 $\sigma_{2,3}$  — » » » » — твердое тело — жидкость,  
 $\sigma_{1,3}$  — » » » » — твердое тело — газ,

$S_{1,2}$ ,  $S_{2,3}$  и  $S_{1,3}$  — поверхности между фазами (согласно указаний на рис. 3).

В состоянии системы (а) она обладает  $E_1$  — запасом свободной поверхностной энергии, а в состоянии (б) этот запас равен  $E_2$ . Тогда уменьшение свободной поверхностной энергии при переходе системы из состояния (а) в состояние (б) представится как разность

$$\Delta E = E_1 - E_2 \dots \dots \dots (1)$$

$$E_1 = \sigma_{1,2} \cdot S_{1,2} + \sigma_{2,3} \cdot S_{2,3} \text{ и}$$

$$E_2 = \sigma_{1,2} (S_{1,2} - S_{1,3}) + \sigma_{2,3} \sqrt{(S_{2,3} - S_{1,3})} + \sigma_{1,3} S_{1,3}$$

Произведя подстановку в (1), получаем:

$$\Delta E = (\sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} - \sigma_{1,2}) S_{1,3} \dots \dots \dots (2)$$

Следовательно, уменьшение свободной поверхностной энергии  $\Delta E$  пропорционально величине  $S_{1,3}$  — пропорционально выходу дисперсных частиц на поверхность пузырька. Таким образом, процесс скопления анизотропных микроагрегатов на поверхности пузырька должен протекать самопроизвольно и мерой связи их с поверхностью можно считать  $\Delta E$ .

Связь частиц с поверхностью, кроме того, упрочивается силами межчастичного взаимодействия в стабилизирующей пузырек пленке, при котором происходит взаимное насыщение поверхностных молекулярных полей соседних микроагрегатов.

Из (2) следует, что:

$$\Delta E = (\cos \theta - 1) \sigma_{1,2} \cdot S_{1,3} \dots \dots \dots (3)$$

Это равенство позволяет количественно выразить величину —  $\Delta E$ , т. е. найти количественно удельную величину энергии «сродства» рассматриваемых частиц с данной поверхностью раздела. С учетом же сил сцепления между частицами на поверхности  $S_0$  получаем:

$$- \Delta E = (\cos \theta - 1) \sigma_{1,2} \cdot S_{1,3} - 2\sigma_{2,3} \cdot S_0 \dots \dots (4)$$

Изложенное представление о процессах пенообразования, о различных сопровождающих этот процесс явлениях и об их механизме оказалось весьма полезным при объяснении экспериментально установленных зависимостей. Возрастание пенообразующей способности с ростом  $P$  обусловлено, с одной стороны, увеличением разности  $n_d - n_0$ , с другой, усилением структурообразования. Падение пенообразования после достижения максимума при дальнейшем росте вызывается, вероятно, возникновением и нарастанием турбулентного движения, препятствующего структурированию жидкости и способствующего коалесценции.

Доказательством последнего утверждения может послужить то, что после достижения «порога» пенообразования нам удавалось снижать

уровень системы ( $H$ ) до начального ( $h_0$ ) при кратковременном, но весьма бурном барботировании воздуха, пропускаемого через широкую боковую трубку.

При дальнейшем вспенивании такой системы «порог» достигается обычно быстрее, чем со свежей моделью. Результаты одного из этих опытов приведены на рис. 5.

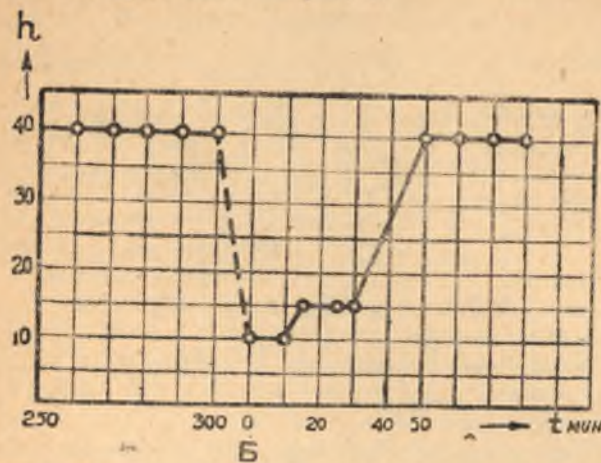


Рис. 5. Влияние бурного беспорядочного перемешивания вызывает снижение ( $h$ ) точка Б. При продолжении процесса в обычных условиях быстро восстанавливается максимальная величина  $h$ .

нии «прочесывания» вспениваемой жидкости при равномерном прохождении пузырьков через «пенистый раствор».

Этот эффект должен быть в дальнейшем исследован подробно на других системах, однако, и сейчас уже возможно наметить некоторые пути использования его в борьбе с пенообразованием в действующих паровых котлах.

Экспериментальная часть нашей работы выполнялась ст. лаборантом Р. А. Скловской.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что точной характеристикой вспениваемости величина  $h$  (прирост объема системы) может служить только в том случае, когда  $h_p = h_0$  (см. стр. 91). В остальных случаях эта величина дает отклонения от истинного ее значения: положительное — при  $h_p > h_0$  и отрицательное — при  $h_p < h_0$ .

2. Модельными опытами показано, что переход от нормального кипения к гейзерованию происходит тогда, когда (при  $p_0 \gg p_d$ ) возникает быстро разрастающаяся нижняя пенная или паровая «пробка», выбрасывающая всю массу находящейся над ней жидкости.

Отмечен возможный второй тип — более спокойного выброса пены (без жидкости). Это происходит в системах, содержащих весьма интенсивные стабилизаторы, когда при  $p_0 < p_d$  вся жидкость уже перешла в пленочное состояние.

3. Высказано предположение о том, что рост пенообразовательной способности во времени происходит, вследствие скопления на поверх-

ности пузырьков, анизотропно колоидизированных труднорастворимых компонентов. Такое предположение подтверждается тем, что уже повышенная пенообразовательная способность может быть снижена при бурном перемешивании данной системы, а при продолжении процесса в обычных условиях картина роста  $h$  вновь хорошо воспроизводится. Этот эффект может быть использован в практике.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дуров С. А. — Физико-химические основы пенного перебора котловой воды (1948).
2. Зенкевич Ю. В. — Лабораторные исследования уноса и пенообразования, ЦКТИ (1941).
3. Вульсон В. И. и Лившиц И. И. — Введение в изучение физико-химических процессов вспенивания, ЦКТИ (1941).
4. Ерчиковский Г. О. — Образование флотационной пены (1939).



П. И. ПРОЦЕНКО

## ТРОЙНАЯ СИСТЕМА ИЗ НИТРАТОВ БАРИЯ, НАТРИЯ И ЛИТИЯ<sup>1</sup>

Работа является продолжением систематических исследований равновесных систем из нитратов и нитритов металлов 1-й и 2-й групп периодической системы Д. И. Менделеева, проводимых автором в лаборатории общей и неорганической химии [1].

Изучение взаимодействия нитратов натрия, лития, бария в расплавах имело целью:

1) дальнейшее накопление фактического материала по солевым тройным системам, необходимого для выявления общих закономерностей по химии нитратов и нитритов в расплавленном состоянии;

2) выявление возможных химических соединений, гетероморфных, гемеоморфных превращений и образование изоморфных смесей.

Необходимость в постановке и разрешении указанной задачи вызвано тем обстоятельством, что работы по нитратно-нитритным солевым равновесиям, проведенные различными исследователями, имеют случайный характер. В работах отсутствует общая идея — выявление характера химического взаимодействия нитратно-нитритных компонентов в расплавах, в зависимости от их положения в периодической системе Д. И. Менделеева. Поэтому естественным было желание автора восполнить указанный пробел в области химии расплавленных солей.

Наряду с этой задачей, не исключалась возможность получения новых вариантов топологии тройных диаграмм состояния, являющихся первичными составляющими диаграмм высших мерностей. Выполненная работа не лишена и практического интереса, так как низкотемпературные солевые ванны, применяющиеся в промышленности для термической обработки сплавов цветных металлов, состоят из нитратных компонентов.

### 1. БИНАРНАЯ СИСТЕМА НИТРАТ НАТРИЯ-НИТРАТ БАРИЯ

По литературным данным, система была впервые изучена в 1915 г. [2] и в 1941 г. повторно исследована Н. А. Дайлидовичем и Никитиным [3].

По данным названных авторов, бинарная система нитрат натрия-нитрат бария имеет эвтектику при 296,6° и 5,27% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 94,73% (NaNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

<sup>1</sup> В работе принимала участие студ. П. А. Масленникова.

Тщательное изучение этой системы нами показало неточность в промерах предыдущих исследователей.

Система нитрат натрия — нитрат бария образует эвтектику при 296° и составе: 12,5% нитрата бария и 87,5% нитрата натрия (рис. 2).

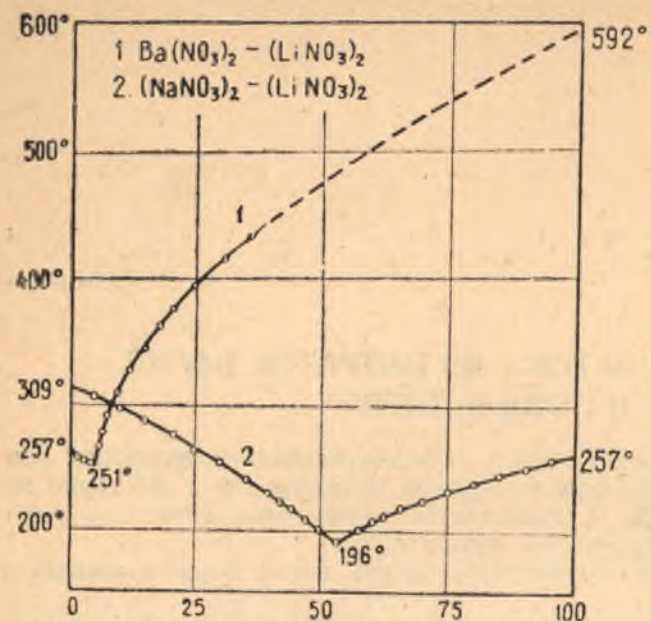


Рис. 1.

45%. Расплав солей был бесцветен и хорошо кристаллизовался. Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Табл. 1

№№ точек	% эквимоля.		Т-ра выделен. первых крист.	№№ точек	% эквимоля.		Т-ра выдел. первых крист.
	нитрат натрия	нитрат бария			нитрат натрия	нитрат бария	
1	100	0	309	10	77,5	22,5	353
2	97,5	2,5	305	11	75,0	25,0	364
3	95,0	5,0	302	12	72,5	27,5	384
4	92,5	7,5	300	13	70,0	30,0	292
5	90,0	10,0	298	14	65,0	35,0	406
6	87,5	12,5	296	15	60,0	40	421
7	85,0	15,0	312	16	55	45	440
8	82,5	17,5	330				
9	80,0	20,0	345				

Переходная точка — 296°.

## 2. БИНАРНАЯ СИСТЕМА НИТРАТ ЛИТИЯ — НИТРАТ БАРИЯ

Система нитрат лития — нитрат бария исследуется впервые. Она является простой системой с эвтектикой при 251° и составе: 5,5% нитрата бария и 94,5% нитрата лития. Как видно из рис. 2, диаграмма плавкости этой системы имеет две ветви кристаллизации:

- 1) очень маленькую ветвь кристаллизации нитрата лития;
- 2) большую, круто поднимающуюся до 35% нитрата бария, ветвь кристаллизации нитрата бария.

Ветви кристаллизации пересекаются в эвтектической точке при 251° и составе: 5,5% нитрата бария и 94,5% нитрата лития. Расплав солей был слегка желтоват и хорошо кристаллизовался. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Табл. 2

№№ точек	% эквимоля.		Т-ра выделен. первых крист.	№№ точек	% эквимоля.		Т-ра выдел. первых крист.
	нитрат лития	нитрат бария			нитрат лития	нитрат бария	
1	100	0	257	9	87,5	12,5	326
2	98	2	255	10	85,0	15	343
3	96	4	258	11	82,5	17,5	357
4	95	5	252	12	80,0	20	374,5
5	94	6	264	13	75	25	394
6	93	7	273,5	14	70	30	415
7	92	8	288	15	65	35	429
8	90	10	306				

Переходная точка — 251°.

## 3. БИНАРНАЯ СИСТЕМА НИТРАТ НАТРИЯ — НИТРАТ ЛИТИЯ

Впервые эту систему изучил de Cesaris в 1911 г. По его данным, в бинарной системе нитраты натрия и лития образуют непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 206° и составе 44,8% нитрата натрия и 55,2% нитрата лития.

Повторное исследование этой системы нами показало, что она относится к системам с эвтектикой при 196° и составе 45% нитрата натрия и 55% нитрата лития (рис. 1, табл. 3).

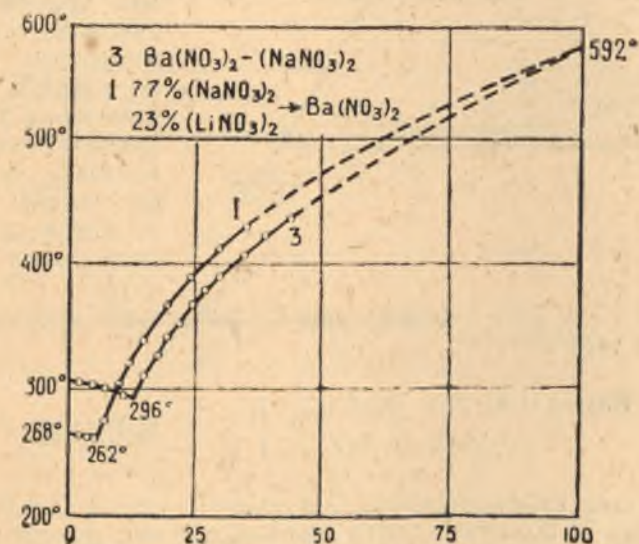


Рис. 2.

Табл. 3

№№ точек	% эквимо.		Т-ра выделен. первых крист.	№№ точек	% эквимо.		Т-ра выдел. первых крист.
	нитрат лития	нитрат натрия			нитрат лития	нитрат натрия	
1	100	0	257	14	50	50	265
2	95	5	252	15	47,5	52,5	212
3	90	10	246	16	45,0	5,5	218
4	85	15	240	17	42,5	57,5	223
5	80	20	235	18	40	60	228
6	75	25	225	19	35	65	240
7	70	30	220	20	30	70	251
8	65	35	214	21	25	75	261
9	62,5	37,5	210	22	20	80	273
10	60	40	205	23	15	85	282
11	57,5	42,5	200	24	10	90	293
12	55	45	196	25	5	95	302
13	52,5	47,5	200	26	0	100	309

Переходная точка — 196°.

#### 4. ТРОЙНАЯ СИСТЕМА: НИТРАТ ЛИТИЯ — НИТРАТ НАТРИЯ — НИТРАТ БАРИЯ

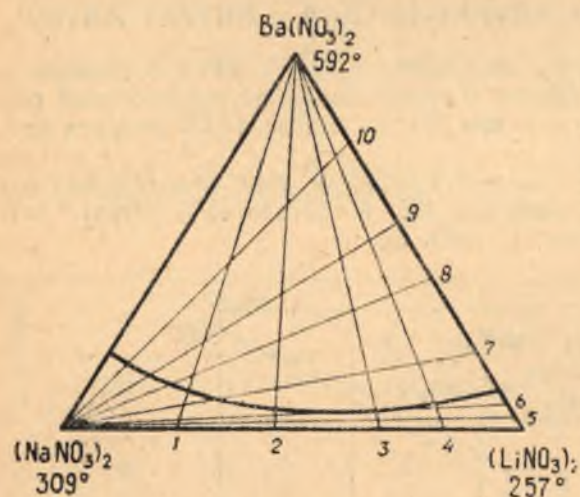
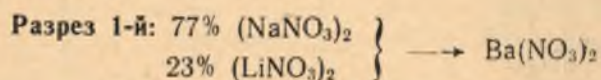


Рис. 3.

ваны разрезы 1-й, 2-й, 3-й, 4-й с целью выявления поля кристаллизации нитрата бария.

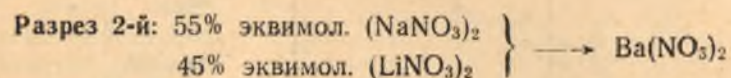


имеет две ветви кристаллизации: незначительную по величине ветвь нитрата натрия и большую, круто поднимающуюся от переходной точки ветвь нитрата бария, доходящую до 35% нитрата бария. Переходная точка отвечает составу: 6% нитрата бария, 21,5% нитрата лития, 72,5% нитрата натрия при температуре 262° (рис. 2, табл. 4).

Табл. 4

№№ точек	% эквимо.			Т-ра выдел. первых кристаллов	№№ точек	% эквимо.			Т-ра выделен. первых кристаллов
	нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития			нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития	
1	0	77,0	23	269	8	12,5	67,5	20	320
2	2,5	75	22,5	267	9	15,0	65,5	19,5	343
3	4,0	74	22	265	10	20	61,5	18,5	370
4	5,0	73	22	264	11	25	58	17	392
5	6,0	72,5	21,5	262	12	30	54	16	714
6	7,5	71,3	21,2	277	13	35	50	15	434
7	10,0	69	21	302					

Переходная точка — 262°.



имеет две ветви кристаллизации: очень короткую ветвь нитрата натрия и большую ветвь кристаллизации нитрата бария, круто поднимающуюся от переходной точки до 35% нитрата бария. Переходная точка отвечает температуре 217° и составу 3,5% эквимо. нитрата бария, 43,5% нитрата лития, 53,0% нитрата натрия (рис. 4, табл. 5).

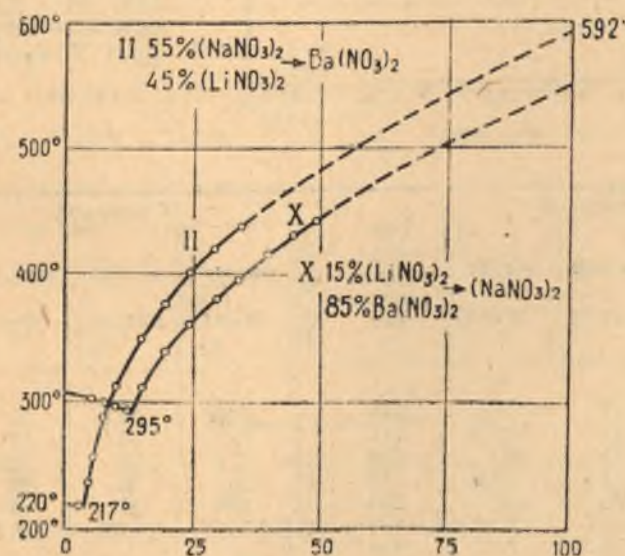


Табл. 4

Табл. 5

№№ точек	% эквимола.			Т-ра выдел. первых кристаллов	№№ точек	% эквимола.			Т-ра выдел. первых кристаллов
	нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития			нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития	
1	0	55	45	320	7	10	49,7	40,3	312
2	2,5	53,5	44	219	8	15	47	38	315
3	3,0	53,5	43,5	218	9	20	44	36	378
4	4,0	53,0	43,0	236	10	25	41,3	33,7	402
5	5,0	52,5	42,5	254	11	30	39	31	420
6	7,5	51,0	41,5	258	12	35	35	29	436

Переходная точка — 217°

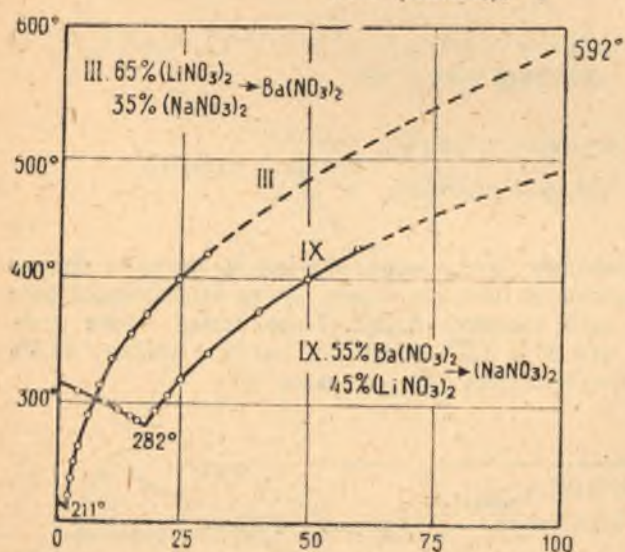
Разрез 3-й: 65% (LiNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> }  
35% (NaNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> } → Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Рис. 5.

Диаграмма этого разреза представлена на рис. 5. Она состоит из двух ветвей: весьма короткой ветви кристаллизации нитрата лития и большой, круто поднимающейся до 30% нитрата бария — ветви кристаллизации нитрата бария. Переходная точка соответствует составу: 2,5% нитрата бария, 63,5% нитрата лития, 34% нитрата натрия и температуре 211° (рис. 5, табл. 6).

Табл. 6

№№ точек	% эквимола.			Т-ра выдел. первых кристаллов	№№ точек	% эквимола.			Т-ра выдел. первых кристаллов
	нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития			нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития	
1	0	35	65	214	8	12,5	30,5	57	332
2	2,5	34	63,5	211	9	15	30	55	354
3	3	34	63	220	10	17,5	29	53,5	367
4	4	33,5	62,5	237	11	20	28	52	380
5	5	33	62	250	12	25	26	49	401
6	7,5	32	60,5	286	13	30	24,5	45,5	420
7	10	31,5	58,5	309					

Переходная точка — 211°.

Разрез 4-й: 85% (LiNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> }  
15% (NaNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> } → Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

имеет две ветви кристаллизации: очень короткую, плавно спускающуюся к переходной точке ветвь нитрата лития, и весьма большую, круто поднимающуюся вверх до 30% нитрата бария — ветвь нитрата бария. Переходная точка отвечает составу: 4% нитрата бария, 82% нитрата лития, 14% нитрата натрия и температуре 236° (рис. 6, табл. 7).

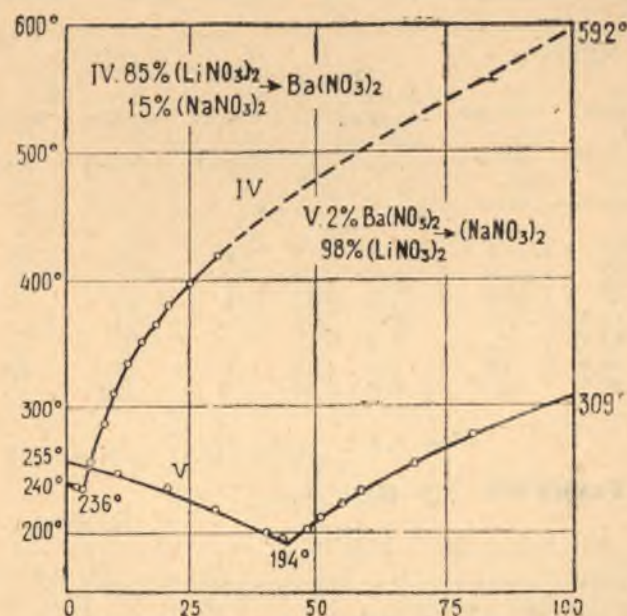


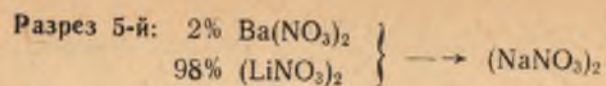
Рис. 6.

Табл. 7

№№ точек	% эквивал.			Т-ра выдел. первых кристаллов	№№ точек	% эквивал.			Т-ра выдел. первых кристаллов
	нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития			нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития	
1	0	15	85	240	7	10	13	77	311
2	2,5	14,5	89	239	8	12,5	13	74,5	334
3	3,0	14,3	82,7	238	9	15	12,5	72,5	352
4	4,0	14	82	237	10	17,5	12	70,5	366
5	5	14	81	255	11	20	12	68	379
6	7,5	14,0	78,5	287	12	25	11	64	398
					13	30	10,5	59,5	416

Переходная точка — 236°.

Разрезы 5, 6, 7, 8, 9 и 10, проведенные со стороны треугольника нитрат бария — нитрат лития в вершину нитрата натрия, были изучены для уточнения положения линии кристаллизации, построенной по данным разрезов 1-го, 2-го, 3-го, 4-го и для выявления полей кристаллизации нитрата натрия и нитрата лития.



имел своей целью определить положение линии кристаллизации, разграничивающей поля кристаллизации нитрата лития и нитрата натрия.

Он состоит из двух ветвей кристаллизации: большей ветви нитрата натрия и меньшей — нитрата лития.

Переходная точка разреза отвечает  $194^\circ$  и составу 45% нитрата натрия, 53,7% нитрата лития, 1,3% нитрата бария (рис. 6, табл. 8).

Табл. 8

№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых кристаллов	№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых кристаллов
	нитрат бария	нитрат лития	нитрат натрия			нитрат бария	нитрат лития	нитрат натрия	
	1	2	98			0	255	8	
2	2	88	10	246	9	1	51,5	47,5	202
3	2	78	20	231	10	1	49	50	209
4	1,5	68,5	30	220	11	1	44	55	222
5	1,5	63,5	35	212	12	1	39	60	233
6	1,5	58,5	40	200	13	1	29	70	253
7	1,0	56,5	42,5	198	14	0,5	19,5	80	273

Переходная точка —  $194^\circ$ .

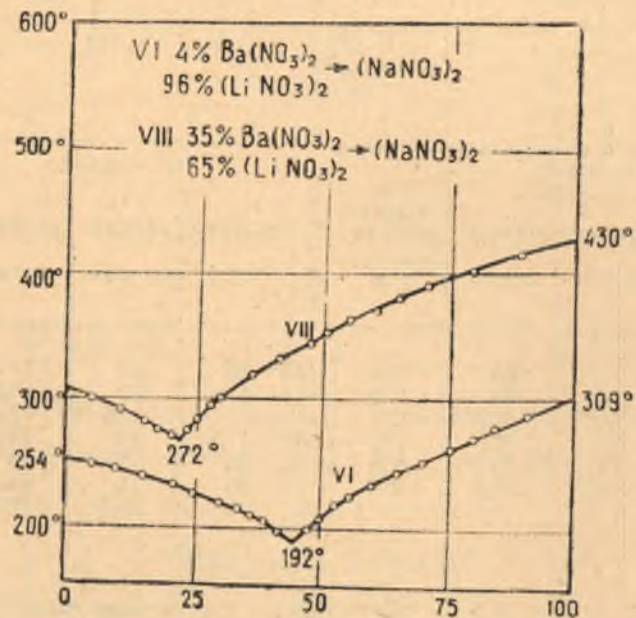
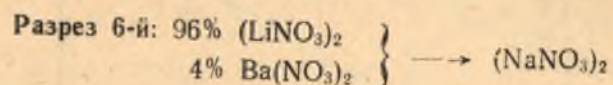


Рис. 7.

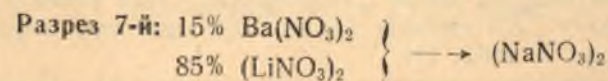
Диаграмма плавкости этого разреза состоит из двух ветвей кристаллизации: меньшей — нитрата лития, плавно спускающейся к переход-

ной точке, и большей — нитрата натрия. Переходная точка разреза отвечает составу 2,5% нитрата бария, 52,5% нитрата лития, 45% нитрата натрия и температуре  $192^\circ$  (рис. 7, табл. 9).

Табл. 9

№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых крист.	№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых крист.
	нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития			нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития	
	1	4,0	0			96,0	254	13	
1	4,0	5,0	91	250	14	2	50	48	208
2	4	10	86	245	15	2	52,5	45,5	214
3	4	15	81	238	16	2	55	43	220
4	3,5	20	76,5	230	17	2	60	38	232
5	3	25	72	225	18	1,7	65	33,3	243
6	3	30	67	220	19	1,5	70	28,5	254
7	3	32,5	64,5	215	20	1,5	75	23,5	264
8	3	35	62	210	21	1,0	80	19	274
9	3	37,5	59,5	205	22	1,0	85	14	283
10	2,7	40	57,3	200	23	1	90	9	293
11	2,5	42,5	55	196	24		100		309
12	2,5	45	52,5	192					

Переходная точка —  $192^\circ$ .



имеет две ветви кристаллизации: большую ветвь кристаллизации нитрата лития и меньшую — нитрата натрия. Переходная точка разреза отвечает температуре  $247^\circ$  и составу 5,5% нитрата бария, 28,5% нитрата лития и 66% нитрата натрия (рис. 8, табл. 10).

Табл. 10

№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых крист.	№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых крист.
	нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития			нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития	
	1	14	10			76	339	14	
2	12	20	78	330	15	5	70	25	256
3	11	30	59	315	16	4,5	72,5	23	261
4	9	40	51	302	17	4	75	21	267
5	8,5	45	46	293	18	3,5	77,5	10,0	274
6	8	47,5	44,5	288	19	3	80	17	280
7	8	50	42,5	283	20	3	82,5	14,5	284
8	7,5	52,5	40	278	21	2,5	85	12,5	290
9	7	55	38	273	22	2	90	7	298
10	6,5	57,5	36	269	23	1,5	0	85	343
11	6	60	34	269					
12	6	62,5	31,5	254					
13	5,5	65	29,5	249					

Переходная точка —  $247^\circ$ .

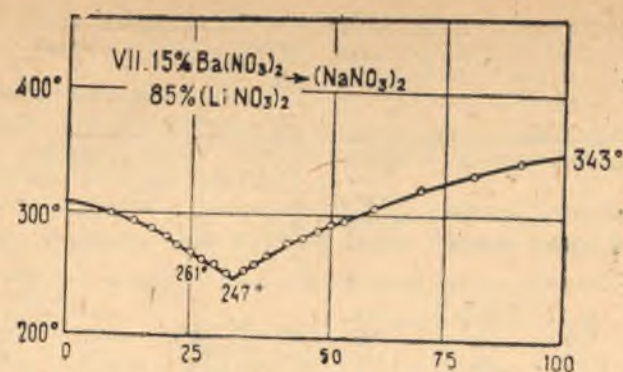


Рис. 8.

Разрез 8-й: 65%  $(\text{LiNO}_3)_2$  }  
35%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  }  $\rightarrow (\text{NaNO}_3)_2$

Диаграмма имеет две ветви кристаллизации: большую и круто поднимающуюся от переходной точки — ветвь кристаллизации нитрата лития и небольшую, плавно спускающуюся к переходной точке — ветвь кристаллизации нитрата натрия. Переходная точка отвечает температуре 272° и составу 7,5% нитрата бария, 13,5% нитрата лития и 79% нитрата натрия (рис. 7, табл. 11).

Табл. 11

№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых крист.	№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых крист.
	нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития			нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития	
1	31,5	10	58,5	419	11	10,5	70	19,5	302
2	28	20	52	406	12	9,5	72,5	18	296
3	24,5	30	45,5	394	13	9	75	16	286
4	23	35	42	384	14	8	77,5	14,5	278
5	21	40	39	375	15	7	80	13	274
6	19	45	36	366	15	6,5	82,5	11	278
7	17,5	50	32,5	357	17	5,5	8,5	9,5	283
8	16	55	29	349	18	3,5	90	6,5	292
9	14	60	25	334	19	2	95	3	302
10	12,5	65	22,5	320	20	3,5	0	65	430

Переходная точка — 272°.

Разрез 9-й: 55%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  }  
45%  $(\text{LiNO}_3)_2$  }  $\rightarrow (\text{NaNO}_3)_2$

Разрез имеет две ветви кристаллизации: большую ветвь нитрата бария и маленькую — нитрата натрия. Переходная точка отвечает составу: 10% нитрата бария, 8% нитрата лития и 82% нитрата натрия и температуре 282° (рис. 5, табл. 12).

Табл. 12

№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых крист.	№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых крист.
	нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития			нитрат бария	нитрат натрия	нитрат лития	
1	55	0	45	484	8	11	80	9	296
2	33	40	27	424	9	10	82,5	7,5	283
3	27,5	50	22,5	396	10	8,5	85	6,5	287
4	22	60	18	370	11	7	87,5	5,5	292
5	16,5	70	13,5	338	12	5,5	90	4,5	296
6	14	75	11	324	13	3	95	2	303
7	12,5	77,5	10	306	14	0	100	0	309

Переходная точка — 282°.

Разрез 10-й: 15%  $(\text{LiNO}_3)_2$  }  
85%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  }  $\rightarrow (\text{NaNO}_3)_2$

Разрез имеет две ветви кристаллизации: небольшую ветвь кристаллизации нитрата натрия и круто поднимающуюся вверх от переходной точки ветвь кристаллизации нитрата бария.

Переходная точка разреза отвечает температуре 295° и составу 11% нитрата бария, 2% экв. нитрата лития и 87% эквимол. нитрата натрия (рис. 4, табл. 13).

Табл. 13

№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых крист.	№№ точек	% эквимол.			Т-ра выдел. первых крист.
	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{LiNO}_3)_2$	$(\text{NaNO}_3)_2$			$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{LiNO}_3)_2$	$(\text{NaNO}_3)_2$	
1	43	7	50	445	8	13	2	85	315
2	38,5	6,5	55	433	9	11	1,5	87,5	297
3	34	6	60	420	10	8,5	1,5	90	300
4	30	5	65	401	11	6,5	1	92,5	302
5	26	4	70	388	12	4,5	0,5	95	306
6	21,5	3,5	75	360	13	0	0	100	309
7	17	3	80	343					

Переходная точка — 295°.

Переходные точки 6-го, 7-го, 8-го, 9-го, 10-го разрезов попали на линию кристаллизации, отделяющую поля кристаллизации нитратов натрия и лития от поля нитрата бария и уточнили ее положение. Переходные точки 5-го и 6-го разрезов определили положение линии кристаллизации, разграничивающей поля нитратов натрия и лития.

Результаты экспериментального исследования тройной системы из нитратов лития, натрия и бария обобщены в проекции треугольника изотерм пространственной диаграммы состояния и представлены на рис. 9. Изотермы проведены через 20°.

Изотермы в поле кристаллизации нитрата бария получены экстраполяцией и показаны пунктирными линиями. Тройная система из нитратов лития, натрия и бария характеризуется наличием трех полей кристаллизации с одной тройной эвтектической точкой.

Большое поле, площадь кристаллизации которого составляет 90,7% от всей площади треугольника, принадлежит нитрату бария; небольшое поле с площадью кристаллизации 6,2% — принадлежит нитрату натрия и самое меньшее поле — 3,1% от всей площади треугольника — занимает нитрат лития.

Составляющие тройную систему бинарные системы образуют простые эвтектики. Эвтектические точки сдвинуты в сторону низкоплавких компонентов.

На рис. 10 представлена ортогональная проекция на сторону нитрат лития — нитрат натрия.

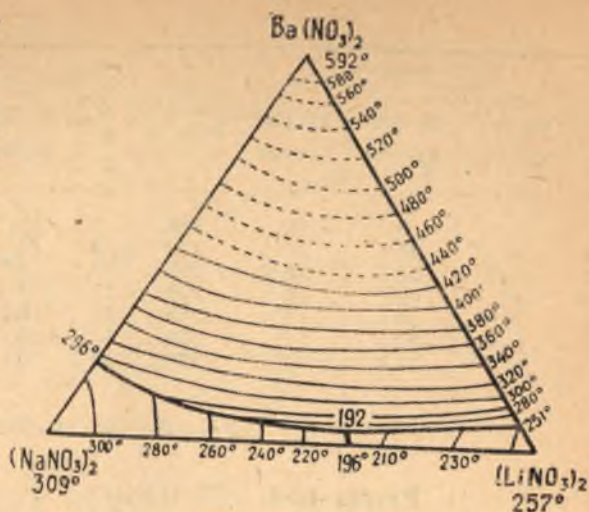


Рис. 9.

### ВЫВОДЫ

1. Исследованы визуально-политермическим методом физико-химического анализа:

а) бинарная система нитрата натрия — нитрат лития; система относится к бинарным с эвтектикой при температуре 196° и составе 45% нитрата натрия и 55% нитрата лития;

б) бинарная система нитрата натрия — нитрат бария; система относится к бинарным с эвтектикой при температуре 296° и составе 12,5% нитрата бария и 87,5% нитрата натрия;

в) бинарная система нитрат лития — нитрат бария, имеющая эвтектику при температуре 251° и составе 5,5% нитрата бария и 94,5% нитрата натрия.

2. Исследована тройная система из нитратов натрия, лития и бария. Тройная система относится к типу систем с одной инвариантной точкой при температуре 192° и составе 2,5% нитрата бария, 45% нитрата натрия, 52,5% нитрата лития и имеет три поля кристаллизации: нитрата бария — 90,7% от всей площади концентрированного треугольника, нитрата лития — 3,1% и нитрата натрия — 6,2%.

3. Подтверждено ранее высказанное нами положение о том, что в случаях, когда два компонента образуют между собой эвтектику, ордината состава эвтектики сдвигается в сторону чистого компонента системы с меньшей температурой плавления и тем больше, чем больше разница между температурами плавления компонентов, образующих данную эвтектику.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Проценко П. И. и Бергман А. Г.—Исследование тройной системы из нитратов кальция—калия—натрия в расплавах. «ЖОХ», т. XX, вып. 8, стр. 1365—1375 (1950).
2. Т. Э. Справочник химических, физических и технологических величин, т. 6, стр. 173—174 (1931).
3. Дайлидович Н. А. и Никитин А. М.—Уч. записки РГУ, Тр. хим. фак., вып. III, стр. 28—31 (1941).

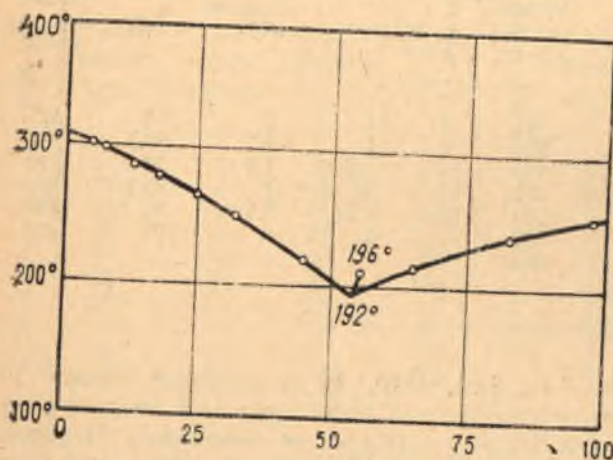


Рис. 10.

## СОДЕРЖАНИЕ

Д. Е. Дионисьев и Н. З. Руденко. — Тройная система, образованная из мочевины, салициловой и антралиловой кислот . . . . .	3
О. А. Осипов. — Исследование неводных растворов методом физико-химического анализа . . . . .	15
К. Н. Коваленко. — Поверхностное натяжение двойных жидких систем при температуре инверсии . . . . .	21
О. Н. Семихатова-Арефьева. — Окисление иодистого калия би-и тримолекулярными перекисями ацетона и перекисью хлораля . . . . .	27
Б. И. Ардашев. — Исследования в области производных хинолина . . . . .	31
П. Н. Коваленко. — Полярнографический метод определения некоторых электролитических характеристик ионов цветных металлов . . . . .	35
П. Н. Коваленко. — Влияние механического перемешивания электролита и температуры раствора на скорость электролиза металлов . . . . .	59
В. Л. Дмитриева. — Определение малых количеств висмута в свинцовых электролитах . . . . .	71
И. Н. Беляев. — Керамические массы на основе титанатов бария . . . . .	77
М. С. Остриков. — Об изменении удельной свободной поверхностной энергии в дисперсных системах . . . . .	83
М. С. Остриков и В. Г. Глейм. — Исследование устойчивости динамической пены модельного раствора котловой воды . . . . .	87
П. И. Проценко. — Тройная система из нитратов бария, натрия и лития . . . . .	97

Редактор С. И. Семенов.

Технический редактор Н. А. Попова. Корректор С. М. Синдина.

Изд. № 166/8820-заказное. Подписано к печати 9-IV 1951 г. ПК 03658. 70 x 108/16.  
 Объем 8,6 уч.-изд. л., 9,6 п. л. (3,5 бум. л.). Тираж 700. Заказ 164. Типография  
 им. Калинина Облполиграфиздата в Ростове н-Д.