ТРУДЫ
ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 Серия химическая

ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВЕЩЕСТВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
Томск—1962

ТРУДЫ
ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 Серия химическая

ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВЕЩЕСТВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
Томск — 1962

Ответственный редактор проф. А. И. Данилов

Редактор тома доц. Г. А. Катаев

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ СОВЕТ

Проф. А. И. Данилов (председатель, ректор университета), проф. В. А. Пегель (зам. председателя), доц. Ю. В. Чистяков (зам. председателя), доц. Р. Н. Щербаков (ученый секретарь), директор издательства М. С. Змазнев, проф. Б. Г. Иоганзен, проф. В. Д. Кузнецов (академик АН СССР), проф. В. Н. Кессених, проф. П. П. Куфарев, проф. И. М. Разгон, проф. К. В. Савицкий, проф. М. В. Тронов, проф. В. А. Хахлов, проф. К. П. Ярошевский, доц. А. Р. Ананьев, доц. З. Я. Бояршинова, доц. М. А. Кривов, доц. А. А. Любавин, доц. Г. И. Назаров, ст. н. с. Н. В. Прикладов, доц. А. С. Самарин, доц. В. В. Серебренников, директор Научной библиотеки М. Р. Филимонов, доц. В. С. Флеров, секретарь парткома Г. С. Пугач.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

А. П. БУНТИН и Г. В. САКОВИЧ

ДЕГИДРАТАЦИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СУЛЬФАТОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА И ЦИНКА

Ввиду своей исключительной практической важности дегидратация кристаллогидратов сульфатов меди, никеля, кобальта, марганца и цинка привлекала внимание многих исследователей. Особенно широко стали изучать эти соединения в последние годы, когда в практике химического исследования получили распространение термографический и термогравиометрический методы, которые наряду с препаративными методами дали много интересных данных, касающихся механизма дегидратации и, в частности, образования и устойчивости промежуточных гидратов. Однако накопленный экспериментальный материал не всегда находится в согласии у различных авторов. Так, по данным одних авторов, дегидратация пентагидрата сульфата меди протекает с образованием только одного промежуточного гидрата — моногидрата. По данным других, при дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в качестве промежуточных продуктов образуются два гидрата: три- и моногидрат. Имеются указания на образование при дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и тетрагидрата. Еще большие расхождения экспериментальных данных найдены в случае дегидратации таких относительно менее изученных солей, как $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Эти расхождения касаются не только установления различных гидратных форм промежуточных продуктов, но и температур образования их. В большинстве случаев это обусловлено различием в выполнении опытов и регистраций экспериментальных условий. Последнее особенно относится к термографическому методу, в котором недостаточно строго учитывается влияние накапливающихся водяных паров на характер дегидратации кристаллогидратов.

В настоящей работе отражены результаты изучения дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в токе сухого воздуха в интервале 20—100° С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента

Для работы нами использовались готовые соли. Перед употреблением их дважды перекристаллизовывали, причем последнюю кристаллизацию проводили в воздушном термостате при 20° С за счет медленного испарения воды из раствора. Полученные кристаллы переносились на воронку Бюхнера, где при непрерывном отсасывании промывались дистиллированной водой. Для работы использовалась фракция кристаллов 0, 5—0,25 *мм*.

Для экспериментального изучения дегидратации была смонтирована вакуумная установка (рис 1). Эта установка использовалась нами как для кинетического, так и термогравиометрического и термографического изучения поведения кристаллогидратов. Установка имела два реакционных сосуда (*1*) и (*2*), равных по объему и состоявших из двух частей, соединенных при помощи шлифов. В верхней части каждого сосуда имелся пришлифованный ворот (*3*), а в сосуде (*2*), кроме того, отросток (*4*) для ввода дифференциальной медь-константовой термопары. К вороту (*3*) в реакционном сосуде (*1*) на тонкой шелковой нити подвешивалась кварцевая спираль, к нижнему концу которой крепилась с помощью стеклянной нити (*7*) стеклянная чашечка (*8*) стандартных размеров. К вороту (*3*) в сосуде (*2*) также с помощью шелковой нити подвешивались концы термопары (*9*) вместе с чашечками исследуемого вещества и эталона (Al_2O_3). Нижние части обоих реакционных сосудов находились в водяном термостате (*10*), снабженном мешалкой (*11*), электрическим нагревателем (*12*), толуоловым терморегулятором (*13*) и термометром (*14*). Постоянство температуры в тер-

мостате поддерживалось с помощью реле, схема которого изображена в правой нижней части рис. 1, где *Р* — телефонное реле, *Т* — трансформатор, *М* — тиратрон ТГ-2, *СБ* — сеточная батарея, *К* — конденсатор и *С* — реостат. Колебания температуры в термостате не превышали 0,1°. Для подогрева поступающего в сосуд (*2*) воздуха служил стеклянный змеевик (*5*). Очистка и сушка воздуха осуществлялась в колонках (*15*) и склянке (*16*), наполненных фосфорным ангидридом, плавленным КОН, натронной известью и концентрированной H_2SO_4. Скорость потока воздуха замеряли реометром (*17*), который во время эвакуации системы отключался с помощью кранов K_1 и K_2.

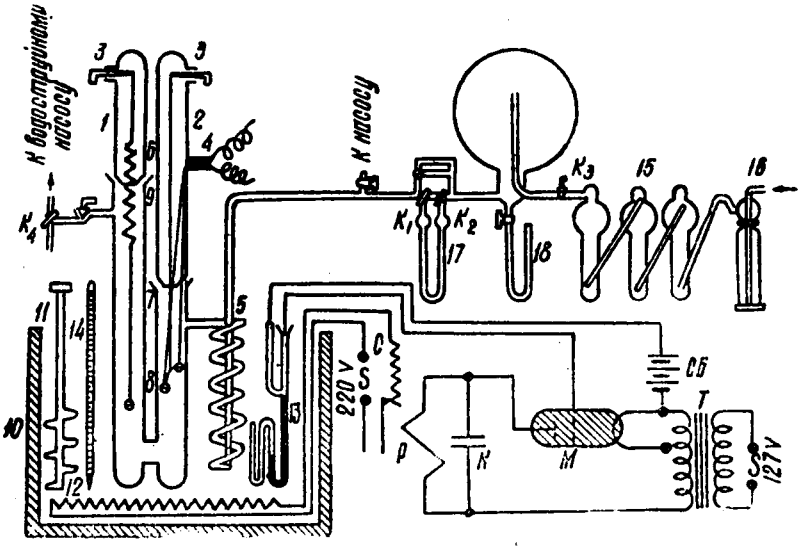


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В реакционном сосуде (*1*) изучали дегидратацию по изменению веса навески. Для этого в системе предварительно создавали атмосферу сухого воздуха. Чашечку с навеской 20 *мг* быстро подвешивали к спирали, поднятой в крайнее верхнее положение так, что подвешенная чашечка находилась над нагретой частью сосуда (*1*). Систему с помощью крана K_4 подключали к водоструйному насосу и просасывали в течение некоторого времени сухой воздух. Далее, в зависимости от того, намерены ли мы изучать дегидратацию в статических или динамических условиях, отключали водоструйный насос или задавали постоянную скорость потока воздуха, равную 7 *л/час*. Плавно опускали чашечку, на что уходило 20—25 секунд. Делали первый отсчет, принимаемый за начало опыта. В случае термогравиометрических измерений одновременно начинали выводить реостат так, что темп нагрева составлял 0,5 *град/мин*. За изменением веса навески следили по положению проекции нижнего конца спирали на экране. Такое измерительное устройство позволяло регистрировать изменение веса с точностью до 0,1 *мг/мм*.

Реакционнный сосуд (*2*) использовался для термографирования. Для этого один из концов дифферециальной термопары погружался в чашечку с исследуемым веществом (0,5 *г*), другой — в чашечку с эталоном. Темп нагрева составлял 0,5 *град/мин*. Показания термопары замерялись гальванометром марки ГЗП-47.

Экспериментальные данные графически выражены в координатах: изменение веса навески в мг (Δm) в случае термогравиометрических данных и данных по изометрической дегидратации и разности температур между навеской и окружающим реакционным пространством ($\Delta t°$), в случае термографических данных по оси ординат и по оси абсцисс—температура (° С) или время в минутах.

ДЕГИДРАТАЦИЯ ПЕНТАГИДРАТА СУЛЬФАТА МЕДИ

Полученный для изучения дегидратации образец $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ представлял собой отдельные хорошо ограненные кристаллы. Термографическое и термогравиометрическое изучение его было проведено в ди-

намических и статических условиях. Из данных, полученных в динамических условиях (рис. 2), видно, что процесс начался с 30—35° и протекал в одну стадию, закончившуюся при 85—90° потерей 5,95 моля кристаллизационной воды на моль исходного вещества. Термографические данные подтвердили такой ход дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. На дифференци-

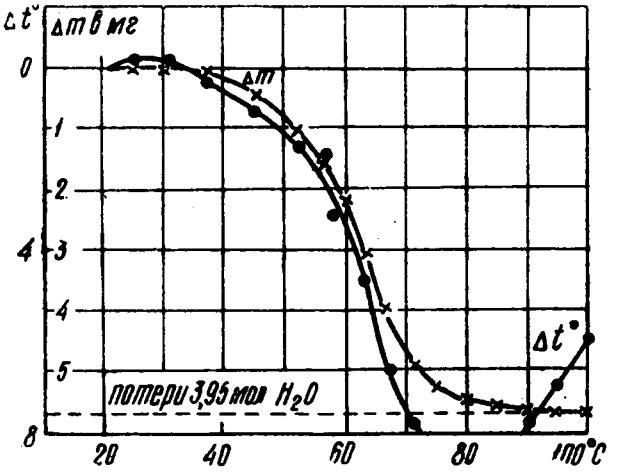


Рис. 2. Дегидратация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в динамических условиях

альной кривой температур имеется только один эндотермический эффект, совпадающий во времени с эффектом убыли веса.

Дегидратация в статических условиях протекала более сложно (рис. 3). Процесс начинался при 42—45°. С повышением температуры

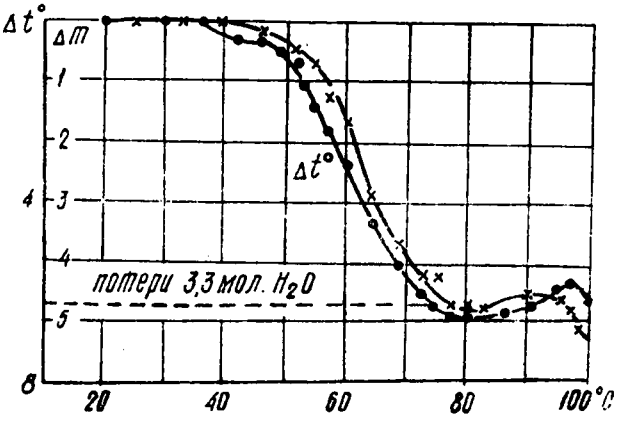


Рис. 3. Дегидратация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в статических условиях

ускорялось изменение веса и одновременно увеличивался эндотермический эффект. На термограмме при 45—50° наблюдалось замедление увеличения эндотермического эффекта, чему соответствовало менее заметное замедление убыли веса на термогравиометрической кривой, которое при дальнейшем повышении температуры сменялось более интенсивным протеканием дегидратации по сравнению с дегидратацией в динамических условиях в этом же интервале температур. Изменение веса закончилось потерей 3,3 моля воды. В течение последующих 15 минут вес навески оставался без изменения. Затем наступило даже увеличение веса навески на 0,2 *мг*. С 95° началось вторичное изменение веса, оставшееся

незаконченным к 100°. К этому моменту общее изменение веса составило 5, 1 *мг*. Такому ходу изменения веса навески соответствовало изменение тепловых эффектов. После основного эндотермического эффекта, соответствовавшего потере 3,3 моля кристаллизационной воды, наступило увеличение температуры навески, которое сменилось новым эндотермическим эффектом, оставшимся также незаконченным. Таким образом, в условиях, когда пары воды не удалялись из реакционного пространства, дегидратация пентагидрата сульфата меди протекала сложно.

Найденное различие дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в динамических и статических условиях при непрерывном повышении температуры в основном сохранялось, если в указанных условиях проводили дегидратацию при постоянной температуре (54°). Изотермическая дегидратация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в динамических условиях характеризовалась образованием в качестве твердого продукта моногидрата. В статических условиях (рис. 4) дегидратация протекала медленнее, чем в динамических. В первые десять минут никаких изменений веса не происходило. Де-

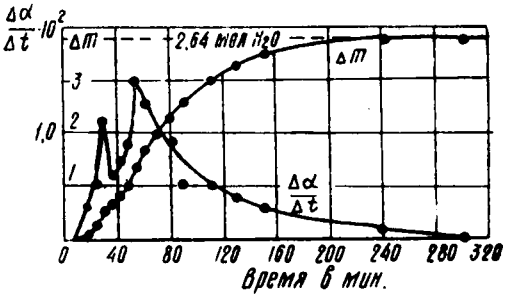


Рис. 4. Скорость дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в статических условиях при 54°

гидратация началась только с 18-й минуты с резким нарастанием скорости, сменившимся затем некоторым замедлением, что на кривой скорость — время выразилось в образовании первого максимума. В дальнейшем скорость дегидратации вновь увеличилась и прошла через второй максимум. Максимальное изменение веса к концу опыта соответствовало потере 2, 65 моля кристаллизационной воды. Исследование кристаллов в момент, когда скорость проходила через минимум, показало, что они обезводились только с поверхности. Внутри их имелось ядро исходного вещества.

ДЕГИДРАТАЦИЯ ГЕПТАГИДРАТА СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ

Для изучения дегидратации был приготовлен образец $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, представлявший собой хорошо ограненные кристаллы зеленого цвета. На воздухе кристаллы постепенно дегидратировались с образованием псевдоморфного продукта зеленовато-голубого цвета. Учитывая однозначность результатов, полученных на основании применения термографического и термогравиометрического методов исследования дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ для изучения дегидратации $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и других кристаллогидратов, использовали только термогравиометрический метод. Термогравиометрическое изучение дегидратации $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ было проведено как в динамических, так и статических условиях (рис. 5). Дегидратация в этих условиях протекала в две стадии. В динамических условиях она заметно начиналась при 23—24°. В дальнейшем быстро наступал период ускоренного обезвоживания, продолжавшийся до 38—40°. С этого времени имело место замедление в изменении веса. Убыль веса навески составила немногим больше одного моля воды. Замедление в из-

менении веса не закончилось остановкой, которая характеризовала бы прекращение процесса дегидратации, а начиная с 45°, перешло в новое ускоренное разложение соли. Второй эффект изменения веса закончился при 100° С общей потерей 6,2 моля кристаллизационной воды. Продукт дегидратации представлял собой псевдоморфное вещество желтого цвета. Специально поставленный дублирующий опыт, прерванный при 40° С,

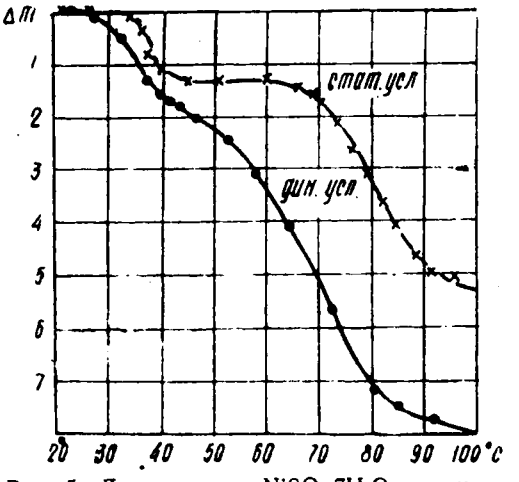


Рис. 5. Дегидратация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в динамических и статических условиях

позволил обнаружить, что к этому моменту исходное вещество прореагировало с образованием зеленовато-голубой легко разрыхляющейся массы. Это также указывает на образование гексагидрата в первой стадии дегидратации $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Дегидратация в статических условиях начиналась при температуре 30—32°. С 35° имело место резкое нарастание убыли веса, которое закончилось при 45° отчетливо выраженной остановкой, характеризовавшейся удалением 1,01 моля кристаллизационной воды. С 65° наступил второй эффект изменения веса, оставшийся незаконченным к 100°. К 100° общее изменение веса соответствовало потере 4,2 моля воды на моль исходной соли.

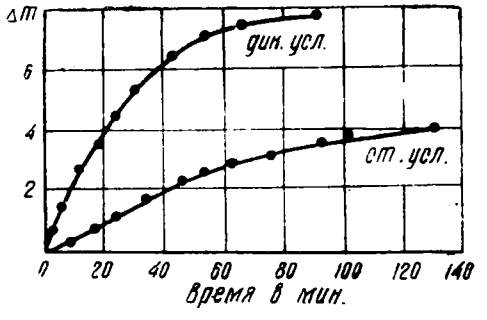


Рис. 6. Дегидратация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в динамических и статических условиях при 80°

Таким образом, вторая стадия дегидратации $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в статических условиях отличалась от второй стадии дегидратации в динамических условиях тем, что происходило образование продукта с большим содержанием кристаллизационной воды. Это различие сохранилось в основном и при изотермической дегидратации $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в указанных условиях (рис. 6). Как можно видеть, в случае дегидратации в динамических условиях кривая превращения проходит выше, чем в статических. К моменту, когда наступил период отсутствия заметного изменения веса, убыль веса составила в динамических и статических условиях 6,0 и 3,1 моля кристаллизационной воды соответственно. При изотермической

дегидратации отсутствовали аномалии в изменении веса, которые указывали бы на образование гексагидрата. Очевидно, при высоких температурах имеет место наложение во времени стадии образования гексагидрата и стадии его дальнейшего обезвоживания.

ДЕГИДРАТАЦИЯ ГЕПТАГИДРАТА СУЛЬФАТА КОБАЛЬТА

Полученный образец $CoSO_4.7H_2O$ представлял собой хорошо ограненные кристаллы красного цвета, легко дегидратировавшиеся на воздухе. При этом на поверхности кристаллов отчетливо были заметны выветренные участки правильной формы оранжевого цвета. Термогравиометрическое изучение дегидратации этого образца в динамических условиях (рис. 7) показало, что $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в интервале 20—100° обезво-

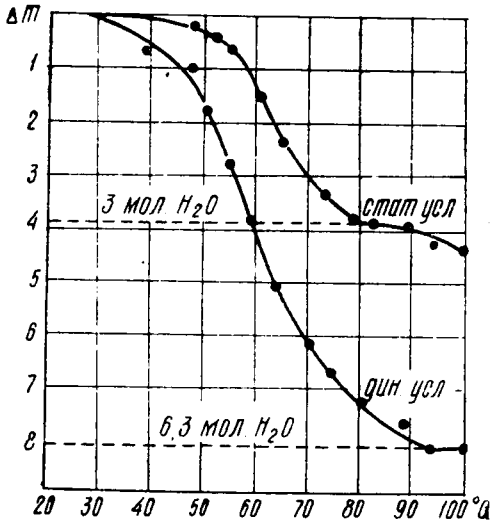


Рис. 7. Дегидратация $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в динамических и статических условиях

живался в одну стадию. Заметное изменение веса наблюдалось с 28—30°. и заканчивалось при 94°. Убыль веса соответствовала потере 6,3 моля кристаллизационной воды. Температурный интервал ускоренного разложения соли приходился на 40—70°.

Дегидратация в статических условиях начиналась приблизительно на 10° выше, чем в динамических условиях. Период ускоренного обезвоживания приходился на 55—75°. Этот период заканчивался небольшой остановкой при 80—85°, соответствовавшей потере трех молей кристаллизационной воды и образованию тетрагидрата. Продукт дегидратации имел розовый цвет. При дальнейшем повышении температуры, примерно с 90°, наступал второй эффект в изменении веса, оставшийся незаконченным к 100°.

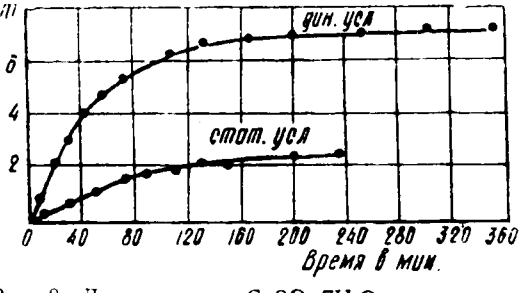


Рис. 8. Дегидратация $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в динамических и статических условиях при 54°

Найденное различие в характере дегидратации $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в статических и динамических условиях при непрерывном повышении темпе-

ратуры проявилось и при изотермической дегидратации (рис. 8). Дегидратация в статических условиях протекала только в пределах первой стадии, о чем можно было судить по величине процента превращения. Для дегидратации в изотермических условиях характерно наличие стадии медленного разложения в конце опыта.

ДЕГИДРАТАЦИЯ ПЕНТАГИДРАТА СУЛЬФАТА МАРГАНЦА

Данные по дегидратации пентагидрата сульфата марганца при непрерывном повышении температуры в динамических и статических условиях представлены графически на рис. 9.

Заметное изменение веса в динамических условиях наблюдалось, начиная с 24—25°. Период быстрой дегидратации приходился на интервал 45—65°. К 95—100° изменение веса навески прекратилось. К этому

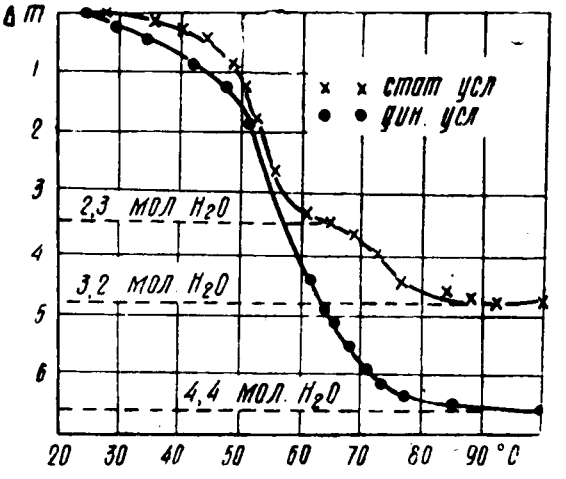


Рис. 9. Дегидратация $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ в динамических и статических условиях

моменту общая убыль веса соответствовала потере 4,4 моля кристаллизационной воды. Таким образом, дегидратация $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ в динамических условиях протекала в одну стадию.

При низких температурах дегидратация $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ в статических условиях протекала медленнее, чем в динамических условиях. Начало заметного изменения веса приходилось на 27—30°. Однако начавшийся с 45° период ускоренной дегидратации более резко выражен, чем это имело место при дегидратации в динамических условиях для этого же интервала температур.

При 60° наступила остановка в изменении веса, соответствующая потере 2,3 моля воды. С 65° начался второй эффект изменения веса, закончившийся при 90° общей потерей 3,2 молей кристаллизационной воды. Следовательно, в статических условиях при непрерывном повышении температуры пентагидрат сульфата марганца теряет 3,2 моля кристаллизационной воды в две стадии. Из них первая характеризовалась образованием приблизительно тригидрата, вторая — приблизительно дигидрата.

Столь же отличная картина дегидратации $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ в указанных условиях наблюдалась и при изотермическом обезвоживании (рис. 10). Если в динамических условиях дегидратация протекала в одну стадию с удалением 4,1 моля кристаллизационной воды, то в статических условиях дегидратация $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ протекала в две стадии. Первая ста-

дия заканчивалась потерей 0,83 молей воды и образованием тетрагидрата, вторая—потерей трех молей кристаллизационной воды и образованием дигидрата. Эти две стадии частично накладывались во времени друг на друга.

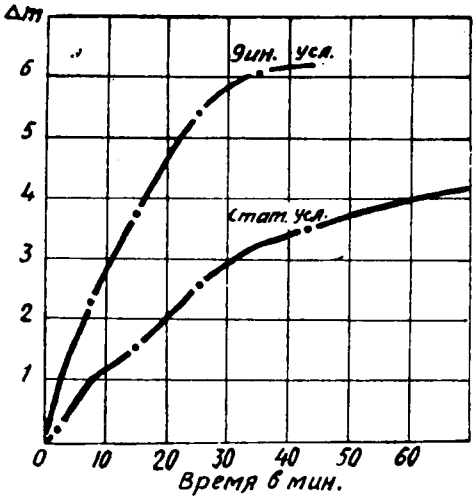


Рис. 10. Дегидратация $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ в динамических и статических условиях при 70°

ДЕГИДРАТАЦИЯ ГЕПТАГИДРАТА СУЛЬФАТА ЦИНКА

Экспериментальные данные термогравиометрического изучения дегидратации $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ графически отражены на рис. 11. Как можно ви-

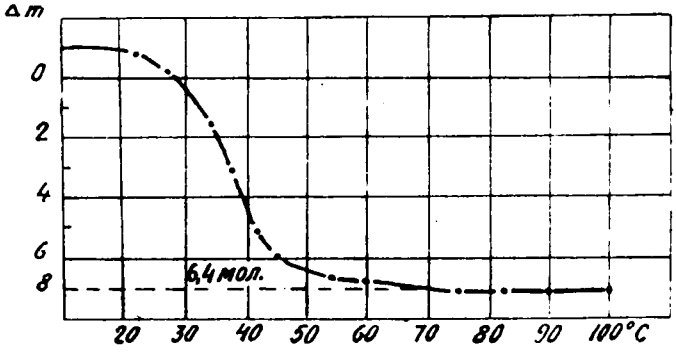


Рис. 11. Дегидратация $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в динамических условиях

деть, процесс протекал в одну стадию. Период быстрой дегидратации приходился на 25—45°. Такая низкотемпературная область быстрого протекания процесса указывает на низкую температуру начала дегидратации. При 70—75° наступило постоянство веса, которое сохранилось до 100°, к этому времени общее изменение веса соответствовало потере исходной солью 6,4 молей кристаллизационой воды.

Дегидратации $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ при 60° в динамических и статических условиях (рис. 12) протекали в одну стадию. Максимальное изменение веса, полученное в статических условиях, меньше, чем в динамических.

В конце опыта наблюдалось незначительное увеличение веса навески, которое, однако, выходило за пределы ошибки измерения и хорошо воспроизводилось.

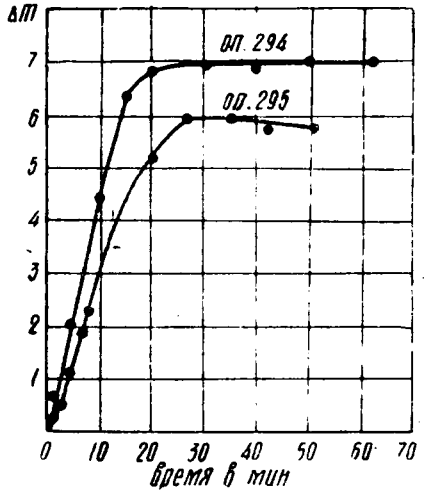


Рис. 12. Дегидратация $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в динамических и статических условиях при 60°

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные указывают на существование тормозящего влияния паров воды на скорость дегидратации изученных кристаллогидратов. Так, заметная дегидратация одного и того же образца в статических условиях начиналась при более высокой температуре, чем в динамических условиях. Очевидно, в статических условиях выделившиеся первые порции паров воды в количестве, которое мы еще не можем обнаружить по изменению веса навески, подавляют дальнейшую диссоциацию кристаллогидрата. Требуется более высокая температура, чтобы процесс разложения исходной соли протекал с измеримой скоростью. Полученные нами экспериментальные данные отличаются от подавляющего большинства литературных данных более низкими температурами начала дегидратации. Причина этого заключается в том, что в тех экспериментальных условиях, которые были использованы нами, действие паров воды было сведено до минимума.

Помимо своего тормозящего действия, присутствующие в окружающем пространстве пары воды оказывают влияние на механизм дегидратации. Это видно из сравнения дегидратации солей в динамических и статических условиях.

Дегидратация изученных солей в динамических условиях, когда выделяющиеся пары удаляются током сухого воздуха, протекает в одну стадию с образованием продукта, близкого по составу к моногидрату. Исключение составила никелевая соль, которая дегидратировалась в две стадии. В статических условиях, при которых выделяющиеся пары воды накапливаются в окружающем навеску пространстве, дегидратация протекает в две стадии. Причем образующиеся после второй стадии гидраты характеризуются бо̀льшим содержанием воды, чем моногидрат. Такое действие паров воды можно объяснить следующим. Молекулы кристаллизационной воды в рассматриваемых солях в кристаллохимическом отношении неравноценны (1, 2). Они различаются своими ме-

стами в решетке кристаллогидратов и числом окружающих их других частиц. Это, в свою очередь, определяет различную прочность связей, которыми они удерживаются в решетке. Поэтому удаление их происходит с различной легкостью и в несколько стадий. При отсутствии паров воды в окружающем пространстве в результате первой стадии в массе твердого продукта реакции молекулы воды не накапливаются. Это ускоряет отщепление от твердого продукта других молекул воды. Поэтому одновременно или почти одновременно с первой стадией протекают вторая, третья и т. д. Экспериментально мы наблюдаем только общее изменение веса навески. В случае присутствия паров воды в окружающем пространстве выделяющиеся порции воды по первой стадии накапливаются в массе твердого продукта и подавляют диссоциацию во второй, третьей и т. д. стадиях. Диссоциация их становится возможной тогда, когда закончится первая стадия и выделившиеся пары воды вследствие диффузии рассеются в окружающем пространстве. При этом степень подавления диссоциации второй, третьей стадий во многом будет зависеть от природы исходного вещества и давления паров воды.

Усложняющее влияние паров воды отражается также на наличии на кривых превращения участков замедленной и ускоренной дегидратации (дегидратация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Такое чередование периодов ускоренной и замедленной дегидратации, происходящее под действием паров воды, можно понять, если учесть имеющиеся в литературе указания об ускоряющем действии паров воды на процесс кристаллизации образующихся первоначально в аморфном состоянии продуктов реакции (3—6). Наблюдаемое в начале процесса ускорение во всех случаях обусловлено развитием межфазовой границы раздела аморфный продукт — исходное вещество. По мере накопления паров воды в реакционном пространстве подавляется диссоциация. Это соответствует периоду первого замедления. Исходные кристаллы к этому времени обезвоживались только с поверхности. Под действие паров воды начинается процесс кристаллизации твердого продукта, что приводит ко второму периоду ускоренной дегидратации за счет: 1) снижения обратимости процесса; 2) усиления каталитического действия твердого продукта на границе раздела (7); 3) облегчения удаления паров воды из зоны реакции через более пористый кристаллический продукт. Наблюдаемое затем вторичное замедление дегидратации связано: 1) с усилением тормозящего действия паров воды по мере накопления их в окружающем пространстве, выражающемся в замедлении удаления молекул воды с границы раздела двух кристаллических фаз, 2) сокращением реакционной зоны вследствие уменьшения исходной фазы. Склонность кристаллизоваться под действием паров воды во многом зависит от природы твердого продукта. Чтобы кристаллизация протекала с заметной скоростью, для одних веществ при постоянстве прочих условий необходимо одно давление, для других — другое. Так, в случае дегидратации $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, очевидно, кристаллизация продукта начинается в условиях высокого содержания паров воды в окружающем пространстве, которое создается в конце опыта. В ходе кристаллизации изменяется равновесная упругость паров воды над продуктом в сторону ее уменьшения, что приводит к поглощению их из окружающего пространства.

Выводы

1. Показано, что дегидратация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в токе сухого воздуха в интервале 20—100°C протекает в одну стадию с образованием моногидратов указанных солей. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в этих условиях дегидратируется в две стадии с образованием в качестве промежуточного продукта гексагидрата.

2. Найдено, что накапливающиеся в реакционном пространстве водяные пары оказывают усложняющее влияние на дегидратацию рассматриваемых солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уэллс А. Ф. Строение неогранических веществ, 417, 1948.
2. Эванс Р. Введение в кристаллохимию.
3. Volmer M., Scyodel G. Z phys. Chem A, 179, 153, 1937, C. A. 31, 83365, 1937.
4. Хомяков К. Г. Ж.Ф.Х., 11, 805, 1938.
5. Frost G., Moon B., Tompkins H. Can. J. Chem. 29, 604, 1951.
6. Wheeler G., Frost. Can. J. Chem 33, № 3. 546, 1955.
7. Сакович Г. В. Кандидатская диссертация, Томск, 1956 г.

Поступила 25/XII-1958 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

А. П. БУНТИН, В. Н. НЕУСТРОЕВА

ВЛИЯНИЕ РАДИОАКТИВНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ТИПА ОБМЕНА

В последнее время все больше внимания уделяется исследованию различных типов излучений на твердые вещества. Это объясняется тем, что, пользуясь излучением, можно изучать структуру твердого тела, познавать типы дефектов в реальной кристаллической решетке твердого вещества, изменять скорость отдельных химических реакций, применяемых в практике и т. д.

Исследований по изучению влияния различного типа излучений на скорость топохимических реакций немного [9, 15, 16, 17]. Причем все они относятся к реакциям топохимического разложения. Для обменных топохимических реакций изучалось лишь влияние ультрафиолетового света на скорость взаимодействия твердых ацетатов с газообразным сернистым водородом [1].

Нами было проведено исследование влияния предварительного облучения радиоактивным Co^{60} твердых ацетатов свинца, меди, кобальта, бария и трехвалентного железа на скорость взаимодействия их с газообразным сернистым водородом.

Исследование проводилось в динамических условиях при температуре 25°C ± 0,2°, скорости газового потока 12 *л/час*. О скорости взаимодействия судили по изменению веса твердой фазы с помощью пружинных кварцевых весов. Схема установки для исследования, а также рецепты приготовления безводных ацетатов даны в работе [2]. Чистота полученных препаратов проверялась анализами на содержание катиона в данной соли и имела величину порядка 99,5—99,8 % для всех ацетатов.

Облучение твердых ацетатов осуществлялось радиоактивным Co^{60}. Все исследования по измерению скорости взаимодействия проводились через 20 минут после облучения. Ошибка опыта составляла 2—3 %.

Расчет константы скорости реакции был проведен по спаду кривой скорость — время по формуле:

$$K = \frac{2}{3t} \ln \frac{a}{a-x},$$

где t — время действия сероводорода на ацетат в минутах, a — навеска ацетата в граммах, x — количество ацетата в граммах, превращенного ко времени t.

Экспериментальная часть

Первая серия опытов была проведена при постоянной мощности дозы, равной 16 *рентг/час*. Ниже представлены результаты исследования для каждого из ацетатов.

Изучение влияния длительности облучения ацетата свинца на скорость реакции производилось с препаратом, облученным в течение 3, 5, 7, 8, 16 часов (рис. 1). Анализ кривых показывает, что увеличение длительности облучения до 7 часов приводит к ускорению реакции. При облучении в течение 3 часов скорость реакции практически мало изменя-

ется. 5 часов облучения увеличивают скорость в 1,3 раза, а 7 и 8 часов—в 1,6 раза. Однако с ростом экспозиции облучения (сверх 8 часов) эффективность действия облучения снижается.

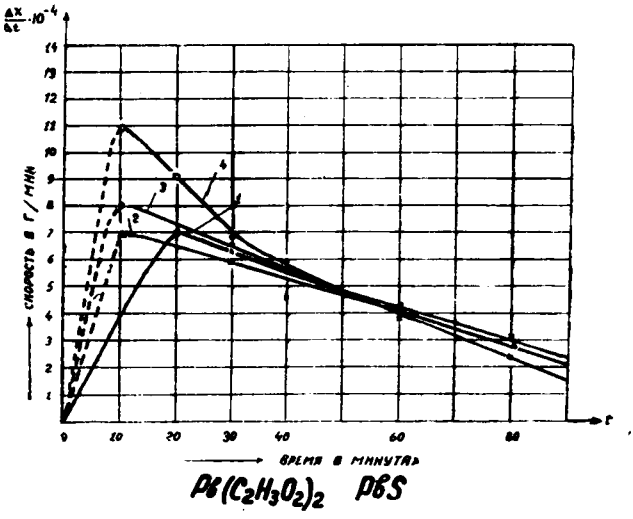


Рис. 1. Влияние экспозиции облучения на скорость взаимодействия твердого ацетата свинца с газообразным сернистым водородом. Мощность дозы 16 рентг/час.

1 — Без облучения.
2 — Доза облучения 256 рентг. (16 час).
3 — Доза облучения 80 рентг. (5 час).
4 — Доза облучения 122—128 рентг. (7—8 час).

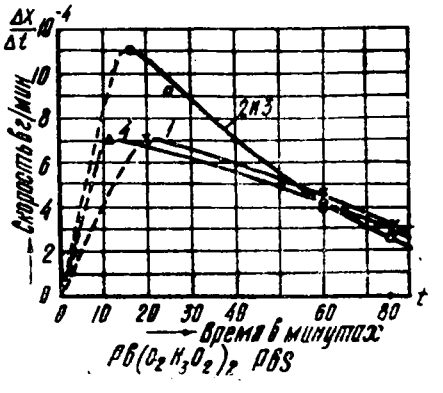


Рис. 2. Устойчивость активации ацетата свинца с течением времени.

1 — Без облучения.
2 — Через 20 мин. после облучения.
3 — Через 4 часа после облучения.
4 — Через 8 час. после облучения.

Результаты исследования устойчивости активации с течением времени представлены на рис. 2. Активация ацетата свинца полностью со-

храняется в течение 4 часов после облучения. Через 8 часов активация падает значительно, но все-таки наблюдается смещение максимума скорости к оси ординат; через 16 часов после облучения облученный ацетат свинца имеет такую же активность, как и необлученный.

Необходимо отметить, что в условиях проведения опытов ацетат свинца превращается в сульфид не полностью. За 3 часа реакции степень превращения составляет 41 %. Облучение не вызывает изменения в проценте превращения.

Ацетат меди взаимодействует с сероводородом сравнительно быстро. Необлученный ацетат меди превращается в сульфид за 18 минут, причем степень превращения составляет 100 %.

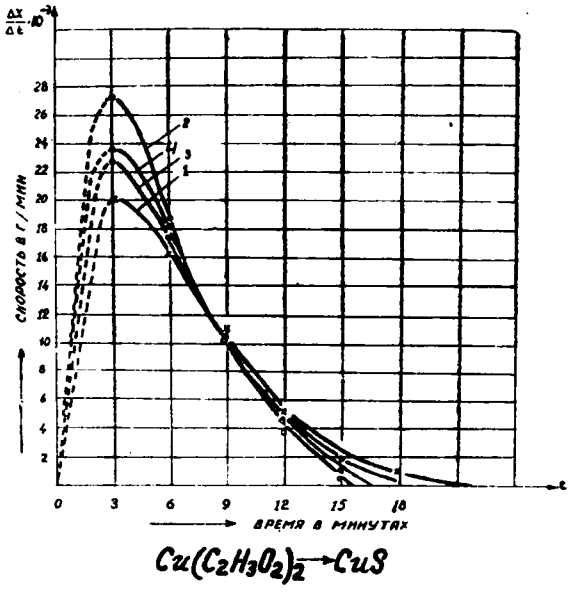


Рис. 3. Влияние экспозиции облучения на скорость взаимодействия твердого ацетата меди с газообразным сернистым водородом. Мощность дозы 16 *рентг/час*.

1 — Без облучения.
2 — Доза облучения 96 рентген.
3 — Доза облучения 64 рентген.
4 — Доза облучения 128 рентген.

Облучение ацетата меди проводилось в течение 3, 5, 6, 8, 16 часов и, как видно на рис. 3, увеличило скорость взаимодействия его с сероводородом. Так же, как и для ацетата свинца, здесь наблюдается появление оптимальной дозы облучения (6 часов облучения=96 рентген), соответствующей максимальному увеличению скорости реакции. Скорость при облучении в течение 6 часов увеличивается в 1,4 раза.

Меньшая и большая дозы облучения увеличивают скорость реакции незначительно. В отличие от ацетата свинца активация ацетата меди, вызванная облучением, быстро снижается. Например, активация по отношению к сероводороду для препарата, облученного в течение 6 часов, снижается через 1 час после облучения на 40—50 %, а через 2 часа на 60—70 %.

Облучение ацетата кобальта проводилось в течение 3, 5, 6, 8, 16 часов. Наибольшее увеличение скорости наблюдалось для препарата, облученного в течение 5 часов (80 рентген). Скорость реакции при этих

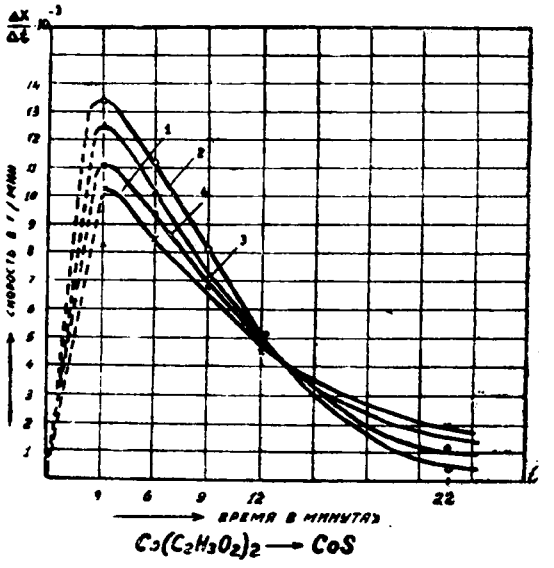


Рис. 4. Влияние экспозиции облучения на скорость взаимодействия твердого ацетата кобальта с газообразным сернистым водородом. Мощность дозы 16 *рентг/час.*

1 — Без облучения.
2 — Доза облучения 80 рентг. (5 час.).
3 — Доза облучения 64 рентг. (4 час.).
4 — Доза облучения 112 рентг. (7 час.).

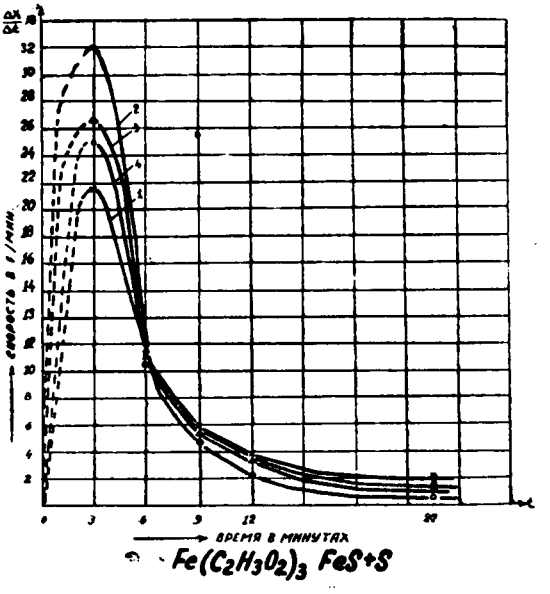


Рис. 5. Влияние экспозиции облучения на скорость взаимодействия твердого ацетата железа III с газообразным сернистым водородом. Мощность дозы 16 *рентг/час.*

1 — Без облучения.
2 — Доза облучения 48 рентг. (3 час).
3 — Доза облучения 64 рентг.
4 — Доза облучения 32 рентг.

оптимальных условиях увеличивается в 1,3 раза. Большая и меньшая дозы облучения совсем незначительно изменяют скорость (рис. 4).

С течением времени активация ацетата кобальта значительно уменьшается. Через 1 час после облучения для препарата, облученного в течение 5 часов, активация снижается на 50—60 %.

Ацетат трехвалентного железа довольно быстро реагирует с сернистым водородом. Степень превращения ацетата в сульфид на 3-й минуте составляет 41,2 %. В данном случае происходит не обменная топохимическая, а окислительно-восстановительная реакция и процесс сопровождается образованием сульфида двухвалентного железа и свободной серы.

Облучение ацетата железа проводилось в течение 2, 3, 4, 5, 8, 16 часов (рис. 5).

Оптимальной дозой облучения оказались 48 рентген (3 час. облучения).

Облучение в течение 3 часов увеличивает скорость в 1,8 раза.
Облучение в течение 4 часов « « в 1,4 раза.
Облучение в течение 2 часов « « в 1,3 раза.

Активация облученных препаратов с течением времени снижается, но не так резко, как у ацетатов меди и кобальта.

В течение 2 часов после облучения активация сохраняется, через 4 часа снижается на 20—30 %.

Ацетат бария в наших условиях практически не реагирует с сернистым водородом. Степень превращения ацетата в сульфид составляет 1,6 %. Облучение ацетата бария в течение 3, 6, 8, 16, 48 часов не дало изменений ни в скорости реакции, ни в степени превращения.

Кроме влияния длительности облучения при постоянной мощности дозы, мы провели ряд исследований по изучению влияния мощности дозы на активацию ацетатов. Облучению в течение 3, 5, 6, 8, 10, 16 часов подвергались ацетаты свинца, меди и железа при мощности дозы 9, 8 *рентг/час*.

При этих условиях не наблюдалась практически активация ацетата свинца, в то время как при мощности дозы 16 *рентг/час*. за 8 час. облучения скорость реакции увеличивается в 1,6 раза. Оптимальной дозой облучения для ацетата железа оказались 49 рентген (5 час. облучения). При мощности дозы 16 *рентг/час* оптимальная доза облучения также была 48 рентген (3 час. облучения). В обоих случаях скорость реакции при оптимальной дозе облучения увеличилась одинаково — в 1,8 раза. Таким образом, активация ацетата железа в наших условиях оказалась независимой от мощности дозы.

Оптимальная доза облучения для ацетата меди при мощности дозы 9,8 *рентг/час* составляет 78,4 рентген (8 час. облучения). Скорость реакции при этом увеличивается в 1,25 раза. Для мощности дозы 16 *рентг/час* оптимальной дозой облучения является 96 рентген (6 час. облучения), увеличение скорости составляет 1,4 раза. Таким образом, для ацетата меди с уменьшением мощности дозы уменьшилась величина оптимальной дозы облучения, но снизилось и максимальное увеличение скорости реакции.

В итоге следует констатировать следующее: уменьшение мощности дозы не вызывает активации ацетата свинца, но оказывает влияние на величину оптимальной дозы облучения для ацетата железа, снижает оптимальное значение дозы облучения для ацетата меди.

Обсуждение результатов

Сопоставляя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что предварительное облучение твердых ацетатов

активирует их. Но на степень активации ацетатов, по отношению взаимодействия их с сероводородом, оказывает влияние как доза облучения, так и мощность дозы.

Влияние дозы облучения при постоянной мощности дозы следует рассматривать с 2-х сторон. Во-первых, для всех ацетатов существует своя оптимальная доза облучения, вызывающая максимальное увеличение скорости реакции. По величине оптимальной дозы облучения исследованные ацетаты могут быть расположены в ряд:

Ацетаты	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Co^{\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Pb^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$
Оптимальная доза облучения в рентг.	48	80	96	128	—

Следует отметить, что дозы облучения, меньшие и большие указанных, соответственно для каждого из ацетатов вызывают меньшее увеличение скорости взаимодействия их с сернистым водородом.

Во-вторых, увеличение скорости реакции при оптимальной дозе облучения также различно для всех ацетатов.

По увеличению скорости реакции при оптимальной дозе облучения эти же ацетаты могут быть расположены в ряд:

Ацетаты	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Pb	Cu	Co	Ba
Увеличение скорости реакции	1.8 раза	1,6 раза	1,4 раза	1,3 раза	—

Порядок увеличения скорости реакции при облучении, очевидно, зависит не только от природы взятой соли, но и от устойчивости активации ацетатов с течением времени. В нашем случае 2 ацетата, а именно—кобальта и меди, значительно снижают свою активность уже через 1 час после облучения, тогда как ацетаты железа и свинца практически не меняют свою активность и через 4 часа после облучения. Так как все опыты по изучению кинетики мы имели возможность проводить через 20 минут после облучения, можно думать, что для ацетатов кобальта и меди увеличение скорости должно быть бо́льшим, если бы изучать скорость реакции сразу после облучения.

Мощность дозы также оказывает влияние на степень активации ацетатов. При изменении мощности дозы меняется величина оптимальной дозы облучения. Но прямой пропорциональной зависимости между мощностью дозы, дозой облучения и скоростью реакции не наблюдается.

Для объяснения полученных экспериментальных данных необходимо прежде всего выяснить, что происходит с веществом при облучении. Основываясь на литературных данных по исследованию действия ультрафиолетового света, рентгеновских лучей, радиоактивного облучения на вещество [1, 4, 5, 6, 7, 8, 9] можно говорить о том, что при облучении происходит образование химически активных частиц-атомов, радикалов, ионов или возбужденных молекул. Появление этих частиц и ускоряет процесс в дальнейшем.

Некоторые исследователи [4] считают, что при облучении образуются в основном возбужденные молекулы, так как энергия возбуждения меньше, чем диссоциации. Но возбужденные молекулы недолговечны. Продолжительность жизни их 10^{-7}—10^{-8} сек. Такая чрезвычайно малая продолжительность жизни возбужденных атомов или молекул дает нам право говорить о том, что в наших исследованиях при облучении процесс не ограничивается только переходом молекул в возбужденное состояние, так как облучение ацетатов мы проводили не во время реакции, а предварительно. К тому же активация ацетатов сохраняется довольно продолжительное время. Очевидно, облучение твердых ацетатов вызывает диссоциацию молекул ацетата, которая может проходить с образованием или атомов и радикалов, или ионов.

Разрыв молекул на составляющие ее частицы будет происходить по схеме энергетически более выгодной, и в первом приближении его можно характеризовать природой связи атомов в молекуле и средой [3], в которой протекает реакция.

Для определения природы связи нами были сделаны расчеты степени полярности связи Me — O для 4-х ацетатов — меди, кобальта, свинца и бария. Расчет производился по Некрасову [10, 11] на основе констант электросродства. Для ацетата кобальта данные по полярности связи взяты из работы Миклухина [12].

В указанных ацетатах связь Me — O имеет следующую степень полярности

$$Co\ (C_2H_3O_2)_2 — 0{,}45$$

$$Cu\ (C_2H_3O_2)_2 — 0{,}46$$

$$Pb\ (C_2H_3O_2)_2 — 0{,}35$$

$$Ba\ (C_2H_3O_2)_2 — 0{,}69$$

Очевидно, чем менее полярна связь, тем большая вероятность разрыва ее с образованием свободных атомов и радикалов.

В нашем случае ацетат бария, имеющий самую большую полярность связи, не становится более активным при действии облучения, тогда как облучение других ацетатов приводит к их активации. Но, как видно из расчетных данных, пропорциональной зависимости между дозой облучения и степенью полярности связи нет. Это обусловлено тем, что прочность связи Me—O зависит еще от целого ряда факторов, как-то: поляризуемости ионов, структуры кристаллической решетки, ионизационных потенциалов металлов, выступающих в роли катиона в данной соли и др.

Расчет энергии кристаллических решеток ацетатов также подтверждает большую вероятность диссоциации их на атомы и радикалы.

Расчет энергии кристаллических решеток был проведен по Капустинскому [14] и показал следующее:

Ацетаты	$Fe^{\cdots}$	Co	Cu	Pb	Ba
Энергия кристаллической решетки в *ккал/г-мол.*	1024	640	642	535	503

С уменьшением энергии кристаллической решетки наблюдается тенденция к увеличению оптимальной дозы облучения.

Таким образом, учитывая, что связь Me — O в молекулах ацетатов в основном ковалентна (более чем на 55 %), что разрыв этой связи происходит в среде мало полярной, можно говорить о том, что более энергетически выгодным должен быть процесс диссоциации молекул на атомы и радикалы, а не на ионы.

По какой именно схеме происходит распад молекул ацетата того или другого металла под действием облучения, трудно сказать, поскольку анализ первичного акта процесса облучения связан с большими трудностями.

Очевидно, при облучении поглощение кванта энергии молекулой ацетата может вызвать электронный переход в ней, что первоначально приведет к разрыву одной из двух связей металла с кислородом по схеме:

$$\begin{matrix} CH_3COO \diagdown \\ CH_3COO \end{matrix} Me$$

В результате разрыва одной связи возникает свободный радикал CH_3COO и неустойчивая молекула CH_3COOMe. При вторичном поглощении кванта энергии эта неустойчивая молекула может распадаться с выделением свободного металла. Переход катиона в атомарное состояние будет зависеть от его склонности к присоединению электронов. Эту

склонность можно характеризовать величиной ионизационного потенциала металла, выступающего в роли катиона в данной соли. Чем больше величина ионизационного потенциала, тем легче катионом должны восприниматься электроны, тем легче переход из ионного состояния в атомное, тем соответственно меньшую энергию нужно затратить для разрыва связей.

В нашем случае опытные данные подтверждают сказанное.

Ионизационные потенциалы металлов в *эл/вольт*	Fe 7,83	Co 7,8	Cu 7,69	Pb 7,4	Ba 5,19
Величина оптимальной дозы облучения в рентгенах	48	80	96	123	—

Как видно из этих данных, с увеличением ионизационных потенциалов уменьшается оптимальная доза облучения. Значительно меньшая величина оптимальной дозы облучения для ацетата железа по сравнению с другими ацетатами объясняется другим механизмом взаимодействия его с сернистым водородом. Эта реакция окислительно-восстановительная и сопровождается образованием сульфида двухвалентного железа и серы свободной. Указание на то, что окислительно-восстановительный процесс ускоряет обменные топохимические реакции, имеется у Бунтина [13]. В данном случае окислительно-восстановительный процесс способствует переходу металла из атомного состояния в ионное, а потому меньшая энергия требуется для разрыва связи.

Появившиеся при облучении атомы и радикалы являются исключительно реакционноспособными частицами как по отношению к валентно-насыщенной молекуле, так и по отношению друг к другу. В газовых реакциях при встрече атомов (радикалов) друг с другом происходит их рекомбинация. Процесс рекомбинации в реакциях с участием твердых тел будет, очевидно, отличаться от такового для газовых реакций.

Облучение, вызывающее появление активных частиц вследствие электронного перехода в молекуле, будет приводить к появлению различного типа дефектов в кристаллической решетке твердого тела. Можно предполагать, что процесс рекомбинации в данном случае будет сводиться к восстановлению исходной структуры твердого тела, т. е. к уничтожению дефектов, возникших при воздействии облучения. Скорость такого процесса должна зависеть от структуры кристаллической решетки твердого вещества, подвижности электронов в ней, количества активных частиц, глубины активации твердого вещества и т. д.

В нашем случае различную устойчивость активации ацетатов с течением времени, снижение скорости реакции с увеличением экспозиции облучения можно ориентировочно объяснить различной скоростью процесса рекомбинации.

Влияние мощности дозы на степень активации ацетатов определяется прежде всего природой соли.

С уменьшением мощности дозы для ацетатов свинца величина кванта энергии оказывается недостаточной для осуществления электронного перехода в молекуле ацетата. Это происходит, возможно, вследствие меньшей по сравнению с другими ацетатами склонности к присоединению электронов (см. потенциалы ионизации). Отсутствие влияния мощности дозы на скорость взаимодействия ацетата железа с сероводородом в наших условиях объясняется окислительно-восстановительным характером самой реакции. Сам механизм реакции связан с электронными переходами в молекуле, а потому возможность такого перехода в меньшей мере зависит от величины кванта энергии.

Выводы

1. Изучено влияние предварительного облучения твердых ацетатов меди, свинца, кобальта, бария, трехвалентного железа на скорость взаимодействия их с газообразным сернистым водородом. Установлено, что на скорость химического процесса влияет как доза облучения, так и мощность дозы.

2. Установлено, что при постоянной мощности дозы для всех ацетатов наблюдается существование оптимальной дозы облучения, отвечающей максимальному увеличению скорости процесса.

3. Сделана попытка показать, что величина оптимальной дозы облучения зависит от степени полярности связи Ме — О в твердых ацетатах, среды, в которой протекает реакция, ионизационного потенциала металла, выступающего в роли катиона в данной соли и энергии кристаллической решетки.

4. Показано, что в изменении скорости реакции при действии облучения не наблюдается прямой пропорциональной зависимости от мощности дозы и дозы облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капкова Е. И. Труды ТПИ, 83, 197, 1956.
2. Бунтин А. П., Неустроева В. Н. Труды ТПИ, т. 102 (в печати).
3. Уотерс У. Химия свободных радикалов, Москва, 1948.
4. Пжежетский С. Л., Дмитриев М. Г. XV, 27, 7, 725, 1957.
5. Эмануэль Н. М. Изв. АН СССР ОХН, 11, 1928, 1957.
6. Действие ядерных излучений на структуру и свойства металлов и сплавов. Металлургиздат, 1957 (переводные статьи).
7. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Изд. АН СССР, 1958.
8. Действие излучений на полупроводники и изоляторы. Изд. иностранной литературы. Москва, 1954. (Сборник переводов).
9. Ерофеев Б. В., Свиридов В. В. Институт химии. Сб. научных работ, № 5, 1, 1956.
10. Некрасов Б. В. ЖОХ, 16, 11, 1797, 1946.
11. Некрасов, ЖОХ, 16, 7, 983, 1946.
12. Миклухин Г. П. ДАН, 1, XX, 3, 437, 1950.
13. Бунтин А. П., Айвазян Н. А. Труды ТГУ, 101, 3, 1949.
14. Капустинский А. Ф. Физическая химия металлургических процессов, т. 1, 1933. Металлургиздат.
15. Свиридов В. В. Ученые записки БГУ, 42, 70, 1958.
16. Thomas G. N., Tompkins F. Proc, Roy. Soc. A, 210, 111, 1951.
17. Tompkins Grukos F. Proc, Roy Soc. A, 223, 257, 1954.

Поступила 15/XII-1958 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

В. Н. НЕУСТРОЕВА

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ТИПА ОБМЕНА

Изучение влияния добавок на ход химического превращения твердых веществ представляет значительный интерес для практики химической промышленности. Это обусловлено тем, что введением соответствующих добавок можно изменять скорость химических процессов, увеличивая или уменьшая ее, в зависимости от нужд производства. Кроме того, выявляя роль добавок, можно решать некоторые вопросы, связанные с механизмом реакцией.

При изучении влияния твердых добавок к твердой фазе основное внимание исследователей было направлено на изучение характера влияния твердого продукта, реакции на ее протекание. Систематического исследования влияния порошков металлов на скорость топохимических реакций не проводилось. Можно отметить лишь отдельные работы [1, 2, 3]. Нами было проведено изучение влияния порошков металлов — платины, никеля, меди, железа, серебра, золота, молибдена и хрома на скорость взаимодействия твердых ацетатов ртути, меди, хрома и железа (II) с газообразным сернистым водородом. Способы получения порошков металлов описаны в работе [4]. Исследование проводилось в динамических условиях [2].

Все порошки металлов, применяющиеся в работе, отсеивались через сито с 3600 отверстиями на 1 *см*² и хранились в запаянных ампулах, чтобы предотвратить неизбежное окисление порошка на воздухе.

Результаты исследования

Первая серия опытов была проведена с ацетатом ртути. Выбор именно этого вещества был обусловлен следующими причинами:

1. Предыдущими исследователями было показано, что взаимодействие твердого ацетата ртути с сернистым водородом является типичной топохимической реакцией [2, 8, 5, 6].

2. Для этой реакции было изучено влияние различных факторов на ход химического превращения. В частности, влияние предварительной термической обработки [5], влияние газообразных добавок и паров легколетучих жидкостей [2], действие ультрафиолетового света [7], влияние продукта реакции — сульфида ртути [6]. В связи с проведенными исследованиями авторами были сделаны выводы относительно предполагаемого механизма реакции. С этой точки зрения представляло интерес проследить влияние добавок порошков металлов.

3. Ацетат ртути кристаллизуется из водного раствора без кристаллизационной воды. Поэтому можно было уверенно говорить о реакции сернистого водорода с кристаллами ацетата ртути, а не его кристаллогидратом. При проведении опытов с ацетатами других металлов, которые образуют кристаллогидраты, мы основное внимание уделяли их обезвоживанию и проводили опыты только с безводными продуктами.

Скорость взаимодействия ацетата ртути с сернистым водородом была изучена в присутствии 8 металлических порошков. При исследовании нас интересовало не только влияние природы добавки на кинетику процесса, но и влияние количества вносимой добавки. Первые опыты были

проведены с добавкой платины в количестве 1, 3, 5, 10, 25 % от веса ацетата ртути. Результаты исследований представлены на рис. 1. Анализ кривых показывает, что платина значительно ускоряет процесс превращения ацетата ртути в сульфид.

Наибольшая каталитическая активность платины проявляется при увеличения количества вносимой добавки с 3 до 5%. Добавка платины в количестве 5,46 % от веса ацетата ртути увеличивает скорость ре-

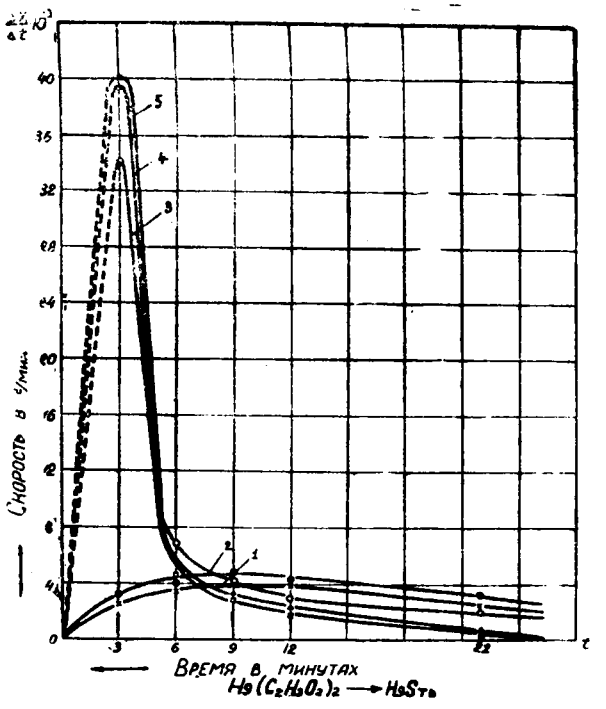


Рис. 1. Влияние добавок платины на скорость взаимодействия ацетата ртути с сернистым водородом

1 — Без добавки.
2 — Добавка Pt — 3,35 %.
3 — Добавка Pt — 5,46 %.
4 — Добавка Pt — 10,18 %.
5 — Добавка Pt — 24,76 %.

акции в 5,3 раза, тогда как 3,35% добавки почти не изменяет ее. При дальнейшем увеличении количества вносимой добавки (сверх 5%) скорость реакции возрастает незначительно.

Данный порядок изменения скорости реакции имел место при внесении в качестве добавки свежеприготовленного порошка платиновой черни. Порошок готовился восстановлением хлорной платины формалином в щелочной среде. Кроме того, в нашем распоряжении находилась платиновая чернь — готовый препарат марки «Мегк». Применение ее в качестве добавки в количествах даже 10 и 25% не дало изменения скорости превращения ацетата ртути в сульфид. Указания на то, что способ приготовления и хранения исходных веществ оказывает значительное влияние на кинетику процессов с участием твердых веществ имеет место в литературе [9, 10].

Наши экспериментальные данные подтверждают сказанное. Для выяснения причины различного эффекта действия 2-х указанных образцов платины на кинетику процесса нами было проведено насыщение свежеприготовленной платины водородом. Насыщение платины водородом

производилось при комнатной температуре в течение 2,5 часов. Водород получался электролизом воды, осушался концентрированной серной кислотой и твердым КОН. Освобождение газа от следов кислорода происходило путем пропускания его через нагретый до 400°С палладиевый катализатор.

Оказалось, что платина, насыщенная водородом, полностью теряет свою каталитическую активность. Добавка ее в количестве 10,31 % не вызывает никакого изменения скорости реакции, в то время как добавка 10,18 % платины, не насыщенной водородом, ускоряет процесс превращения ацетата в сульфид в 6,5 раза. Есть основание полагать, что готовый препарат платины был получен восстановлением ее соли водородом. В нашем случае такой препарат не должен быть активным. Кроме того, при хранении платиновой черни — препарата, легко адсорбирующего на своей поверхности газы, могло иметь место отравление активных мест поверхности вредными газами, присутствие которых в воздухе лаборатории весьма вероятно.

Влияние добавок никеля на скорость превращения ацетата ртути в сульфид представлено на рис. 2. Из анализа кривых видно, что добавление никеля к исходному веществу значительно ускоряет процесс пре-

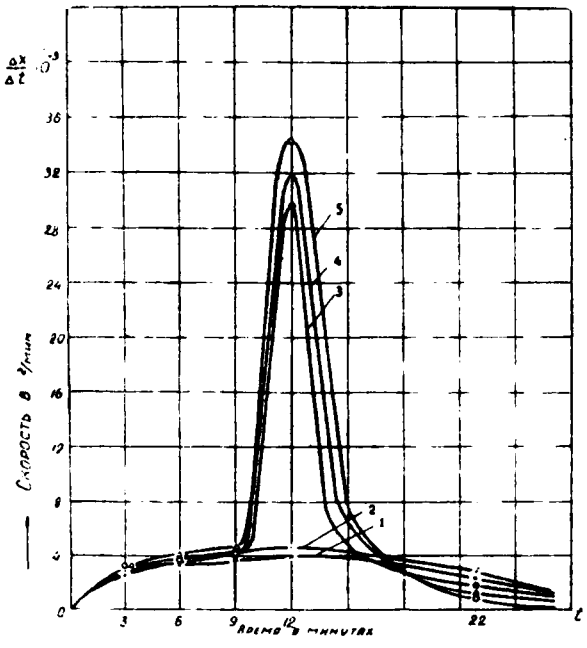


Рис. 2. Влияние добавок никеля на скорость взаимодействия ацетата ртути с сернистым водородом

1 — Без добавки.
2 — Добавка Ni — 0,93%.
3 — Добавка Ni — 3,18%.
4 — Добавка Ni — 4,93%.
5 — Добавка Ni — 10,36%.

вращения ацетата ртути в сульфид. 3,18% добавляемого никеля увеличивают скорость реакции в 2,7 раза, а 10,36% в 3,1 раза, т. е. скачок скорости реакции происходит при увеличении добавки с 1 до 3%, а дальнейшее увеличение количества вносимой добавки лишь незначительно отражается на изменении скорости процесса.

По сравнению с платиной и палладием [3] характер влияния добавки никеля несколько иной. Смещения максимума скорости к оси ординат в данном случае не происходит.

Учитывая то обстоятельство, что при температуре восстановления 350—400°С никель, как указывает ряд авторов [11,12], способен адсорбировать водород, нами было проведено откачивание водорода из препарата. Откачивание водорода производилось при температуре 500°С при разрежении $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в течение 1,5 часа. На примере платины мы убедились, что присутствие водорода снижает каталитическую активность добавки. Никель, у которого был откачан водород, оказался более активным (рис. 3, кривая 3). В этом случае максимум скорости смещается к оси ординат, хотя величина максимума и не изменилась.

Основываясь на литературных данных [11, 12, 13], можно утверждать, что при откачивании произошло частичное удаление водорода из никелевого порошка.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что при-

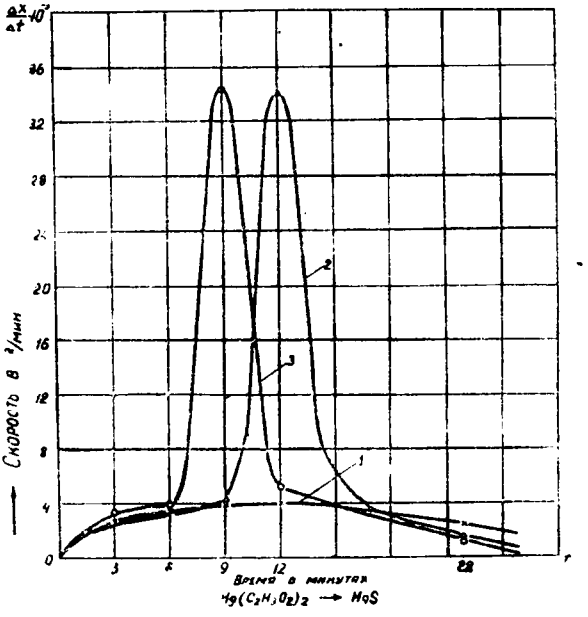


Рис. 3. Влияние добавок никеля с откаченным водородом (кривая 3) на скорость превращения ацетата ртути в сульфид

1 — Без добавки.
2 — Добавка Ni — 10,36%.
3 — Добавка Ni — 10,08%.

сутствие водорода так же, как и в случае платины, снижает активность никеля.

Медь и серебро, применяемые в качестве добавок (рис. 4 и 5), оказывают значительно меньшее влияние на скорость превращения ацетата ртути в сульфид, чем платина и никель.

Порошки железа, молибдена, хрома и золота, применяемые в качестве добавок, не вызывают изменения скорости превращения ацетата ртути в сульфид.

Итог полученных экспериментальных данных по изучению кинетики взаимодействия ацетата ртути с сернистым водородом в присутствии различных добавок представлен на рис. 4 и 5.

Из рис. 4 и 5 видно, что в зависимости от природы вносимой добавки и количества ее скорость превращения ацетата ртути в сульфид различна.

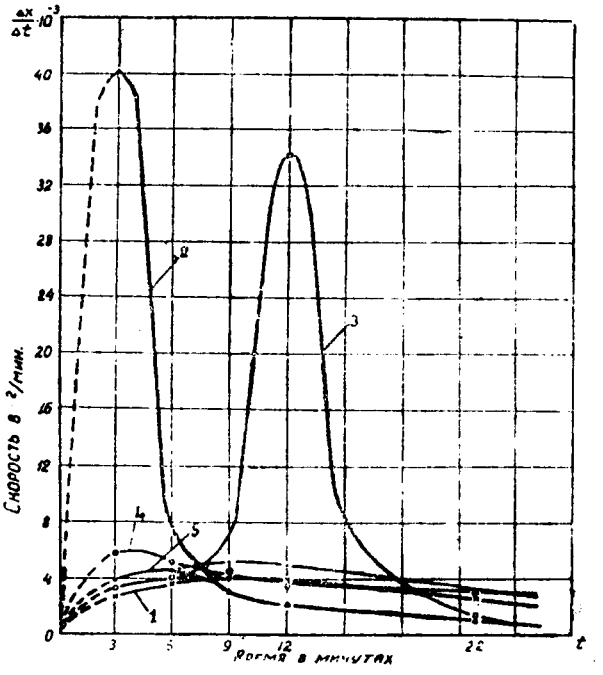


Рис. 4. Влияние добавок металлических порошков на скорость взаимодействия ацетата ртути с сернистым водородом

1 Без добавки.
2 Добавка Pt — 10,18%.
3 Добавка Ni — 10,36%.
4 Добавка Ag — 10,19%.
5 Добавка Cu — 10,03%.

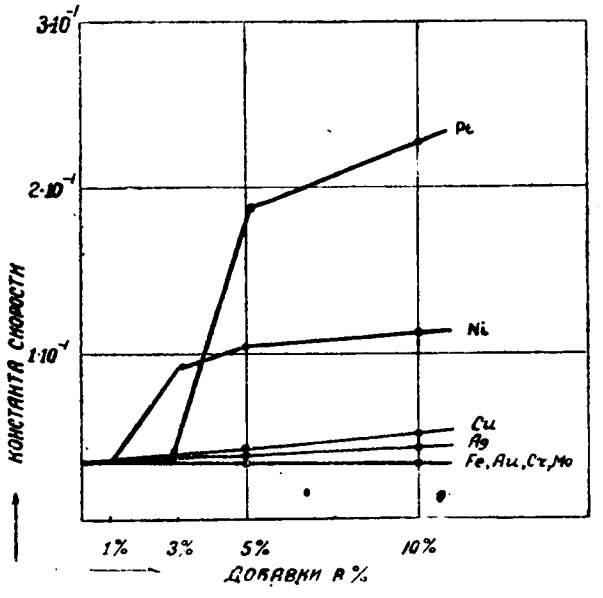


Рис. 5. Изменение константы скорости реакции $Hg_2(C_2H_3O_2)_2 + HgS$ в присутствии различного количества добавок

При одном и том же количестве добавки 10 % (рис. 4) наибольшее влияние на скорость процесса оказывают Pt и Ni, незначительно меняют скорость процесса Ag и Cu, практически не изменяет скорость Cr, Mo, Fe, Au. Характер влияния указанных порошков также различен. В присутствии Pt и Ag происходит смещение максимума скорости к оси ординат; Ni и Cu не вызывают смещения максимума скорости.

Большое влияние оказывает количество вносимой добавки (рис. 5). Во всех случаях 1% добавки не вызывает заметного изменения скорости, 3% Ni приводит к значительному ускорению процесса. Pt наиболее активна при увеличении добавки с 3 до 5%; Ag и Cu — при 10% добавке. Причем, увеличение количества вносимой добавки во всех случаях приводит к увеличению скорости реакции, но прямой пропорциональной зависимости нет. Чем больше количество добавки, тем в меньшей степени оно сказывается на изменении скорости превращения.

Следующие опыты были проведены с ацетатом меди (рис. 6). Здесь наблюдается такая же картина влияния порошков металлов на кинетику процесса, как и для ацетата ртути. По степени влияния на скорость реакции изученные порошки могут быть расположены в ряд

$$Pt > Ni > Cu > Ag > Mo,\ Cr,\ Fe,\ Au.$$

10,23% добавки платины увеличивают скорость реакции в 2 раза.
9,39% добавки никеля » » » в 1,9 раза.
10,18% добавки серебра » » » в 1,4 раза.

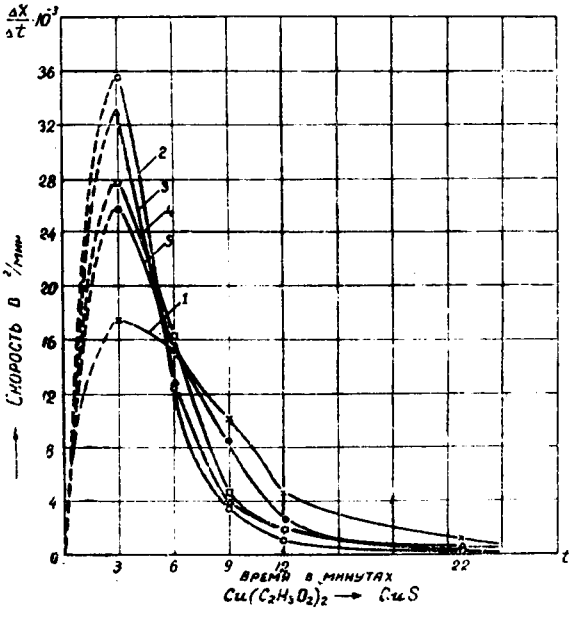


Рис. 6. Влияние добавок Pt, Ni, Ag, Cu на скорость взаимодействия ацетата меди с сернистым водородом

1. Без добавки.
2. Добавка Pt — 10,23%.
3. Добавка Ni — 9,89%.
4. Добавка Cu — 10,60%.
5. Добавка Ag — 10,18%.

Ацетат хрома при взаимодействии с сероводором превращается в сульфид только на 7,65 %. Очевидно, образующийся продукт — сульфид хрома—в виде плотной корочки обволакивают весь ацетат хрома, препятствуя дальнейшему его превращению. Следует отметить, что даже в

этих условиях добавка платины в 1,2 раза ускоряет реакцию. Степень же превращения вещества в ее присутствии не меняется.

Ацетат двухвалентного железа, который был в нашем распоряжении, имел на 12,34 % примеси 3-валентного железа. Поэтому характер влияния добавок не отражает истинной картины изменения скорости реакции.

Опыты, проведенные нами с данным препаратом, показали, что добавки платины и никеля ускоряют реакцию незначительно.

Обсуждение результатов

Очевидно, механизм влияния добавок на химические процессы с участием твердых веществ следует рассматривать в связи с механизмом этих процессов. В настоящее время общепризнано, что при взаимодействии твердого тела с газом в первую очередь происходит адсорбция газа этой твердой поверхностью. Адсорбированные молекулы газа на поверхности твердого вещества не остаются в химически неизмененном виде, а подвергаются деформации, причем значительной, вплоть до разрыва молекул на атомы, радикалы или ионы. Характер разрыва связей в молекуле зависит от прочности связи атомов в молекуле, среды, в которой происходит реакция, свойств поверхности твердого вещества и т. д.

В нашем случае газообразный реагент сероводород характеризуется непрочностью связей атомов в молекуле и ковалентным характером этих связей (на 64 %, по данным Дяткиной и Сыркина). Ввиду высокой дисперсности порошков металлов газ имеет большую возможность соприкосновения с твердой поверхностью.

Эти данные приводят нас к заключению о возможности диссоциации сернистого водорода на твердой поверхности на атомы водорода и серы, по уравнению $H_2S \rightleftarrows H + HS \rightleftarrows 2H + S$. Как известно, свободные атомы и радикалы представляют собой исключительно активные частицы по отношению к валентно-насыщенной молекуле. При взаимодействии атомов или радикалов с молекулой в продуктах реакции будет появляться новый свободный радикал, который опять, вступая во взаимодействие с молекулой, в продуктах реакции дает новый свободный радикал (атом). Так, чередуясь, эти радикалы (атомы) могут создавать длинную цепь актов превращения. Цепь оборвется только в том случае, если наступит рекомбинация образующихся радикалов (атомов).

Учитывая вышесказанное, механизм взаимодействия образующихся атомов водорода и серы с твердыми ацетатами можно представить по такой схеме

$$\begin{matrix} CH_3COO \diagdown \\ CH_3COO \diagup \end{matrix} Me + S = MeS + 2CH_3COO \qquad (I)$$

$$2CHCOO + H_2S = 2CH_3COOH + S \text{ и т. д.}$$

или

$$\begin{matrix} CH_3COO \diagdown \\ CH_3COO \diagup \end{matrix} Me + 2H = 2CH_3COOH + Me \qquad (II)$$

$$Me + H_2S = MeS + 2H \text{ и т. д.}$$

Таким образом, появление первичных атомов может привести при соответствующих условиях к развитию цепи в твердой и газообразной фазе.

Но в нашем случае химический процесс происходит с адсорбированными молекулами газообразного реагента. Образующиеся радикалы и атомы в этих условиях будут иметь большую возможность взаимодей-

ствовать между собой вследствие их высокой реакционной способности. А потому в присутствии твердого вещества цепная реакция может вырождаться в реакцию радикального типа с практически слабо разветвленными цепями.

Опыты, направленные на выяснение механизма влияния добавок на ход химического превращения твердой фазы, показывают, что их роль сводится, в основном, к предотвращению рекомбинации образующихся атомов и радикалов путем поглощения или адсорбции одного из них, тогда другой в большом количестве может потребляться веществом с последующим развитием цепи по схеме I или II.

Экспериментальные данные подтверждают это положение. Металлы-добавки, характеризующиеся высокой сорбционной способностью по отношению к водороду, являются добавками, значительно ускоряющими процесс взаимодействия ацетатов с сернистым водородом.

В этом отношении весьма показателен тот факт, что платина, насыщенная водородом, теряет полностью свою каталитическую активность. Частичное удаление поглощенного водорода никелем в процессе его получения также способствует уменьшению времени начального периода реакции, очевидно, за счет более быстрого поглощения активной поверхностью никеля атомов водорода. Следует отметить то обстоятельство, что характер поглощения водорода никелем, с одной стороны, и платиной, с другой, по указанию ряда авторов (Некрасов, Смителес, Макстед и др.), различен. Никель дает с водородом неустойчивые химические соединения типа гидридов. Платина с водородом не образует химического соединения. Это может как раз и сказаться на том, что значительная каталитическая активность никеля проявляется уже при добавке в 3 %, а платины — только при добавке ее в количестве не меньше 5 %.

Каталитическую активность серебра можно объяснить тем, что серебро обладает большим сродством к сере. Серебро адсорбирует на своей поверхности атомы серы, создавая условия для взаимодействия атомов водорода с ацетатами металлов с последующим развитием цепи. Но, очевидно, это происходит лишь в первый момент реакции. Образующаяся пленка сульфида серебра оказывается настолько прочной, что дальнейшего поглощения атомов серы не происходит. Металл дезактивируется. Тогда и в его присутствии создаются условия для обрыва цепи за счет рекомбинации образующихся атомов. Некоторое увеличение скорости, оказываемое медью, можно объяснить также незначительной способностью меди поглощать водород, которая намного меньше, чем у никеля.

Совершенно понятно из этих предпосылок ведут себя добавки золота, молибдена и хрома, которые практически не изменяют скорости процесса превращения ацетатов в сульфиды. Для этих металлов не характерно поглощение ни водорода, ни серы.

Несколько иное положение получается с железом. Железо характеризуется меньшей способностью к поглощению водорода, чем никель, но значительно большей, чем медь. Тем не менее, железо в нашем случае оказалось почти совершенно неактивным. Отступление железа от общего ряда предположительно можно объяснить следующими причинами:

1. Окисляемостью металла. Причем это окисление могло произойти с поверхности таким образом, что образующаяся пленка окиси железа могла покрыть весь металл, хотя анализ и дает степень окисления, полученного порошка железа $\sim 24\%$.

2. Не исключена возможность того, что железо могло вступать во взаимодействие с побочным продуктом реакции — уксусной кислотой и поэтому оказалось нереакционноспособным.

На основе наших экспериментальных данных можно предполагать,

что в некоторой мере добавки порошков металлов увеличивают количество активных частиц за счет более легкой диссоциации сероводорода на тонких металлических порошках. Об этом свидетельствует хотя бы тот факт, что влияние добавок сказывается главным образом на начальной стадии процесса.

Но, опытным путем нам удалось показать, что действие добавок не сводится только к увеличению количества активных частиц за счет более легкой диссоциациии газообразного реагента на твердой поверхности.

Для этого нами было проведено определение величины свободной поверхности металлических порошков — платины, никеля, меди, серебра, железа методом адсорбции метиленой сини из водного раствора соответствующими порошками металлов. Это определение показало, что действие добавок не находится в пропорциональной зависимости от величины свободной поверхности порошков.

По величине свободной поверхности порошки металлов располагаются в ряд Fe > Pt > Cu > Ag > Ni, а по степени их влияния на скорость реакции мы должны их расположить в ряд:

$$Pt > Ni > Cu > Ag > Fe.$$

Выводы

1. Изучено влияние добавок порошков металлов платины, никеля, меди, серебра, железа, хрома, молибдена, золота на скорость взаимодействия сернистого водорода с твердыми ацетатами ртути, меди, хрома, железа II. Установлено, что на скорость химического процесса влияет природа вносимой добавки.

2. Доказано, что скорость реакции несколько меняется при увеличении количества вносимой добавки.

3. Сделана попытка показать, что механизм влияния металлов выражается в том, что добавки порошков металлов являются катализаторами, содействующими в различной степени в отношении поддержания цепей в твердой и газообразной фазе. При этом в связи со специфическими особенностями твердой фазы обрыв цепей и возникновение цепей происходит иначе, чем в гомогенной среде, и это приводит к необходимости введения большего количества катализатора.

4. Установлено, что некоторые металлические порошки, предварительно обработанные водородом, снижают свое влияние на скорость реакции.

5. Установлено, что активность исходных веществ зависит в значительной степени от способа приготовления и хранения их.

В заключение выражаю глубокую благодарность профессору доктору А. П. Бунтину за руководство при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сгибнев А. Г. Кандидатская диссертация, 1953, Томск.
2. Канунников М. Ф. ЖФХ, 27, № 9, 1928 (1953).
3. Сборник Известия ТПИ, т. 102.
4. Неустроева В. Н. Кандидатская диссертация, 1955, Томск.
5. Бартенева Л. Н. Кандидатская дессертация, 1944, Томск.
6. Бунтин А. П. и Новик И. В. Топохимические реакции, Труды ТГУ, 94, 119, 1938.
7. Капкова Е. И. Труды ТПИ 83, 197, 1956.
8. Бунтин А. П. Реакционная способность твердых тел и кинетика топохимических реакций, Докторская диссертация, 1941, Томск.
9. Рогинский С., Шульц Е. Украинский хим. журнал, 3, 2, 177, 1928.
10. Ерофеев Б. В., Трусова К. И. ЖФХ, 12, 4, 346, 1938.
11. Беркман С., Мерелл Д., Эглофф. Катализ в неорганической и органической химии, 1949, Гостехиздат.
12. Мак-Бэн Дж. В. Сорбция газов и паров твердыми телами, ОНТИ, 1934.
13. Тамман и Никитин И. И. ЖРФХО, 56, 1—4, 1925.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

В. П. ИВАНЦОВ

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ХЛОРИДОВ С ПЕРЕГРЕТЫМ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

СООБЩЕНИЕ 1

Вследствие сильной ассоциированности молекул вода проявляет ряд таких аномальных свойств, которые обусловливают ее своеобразное положение в ряду других химических соединений. Совершенно очевидно, что если получить воду в несвязанном, „моногидральном" состоянии по схеме

$$(H_2O)_x \rightleftarrows x\,H_2O,$$

то она должна будет проявлять новые по сравнению с обычной жидкой водой химичес ие свойства, являясь как бы водой „в момент выделения".

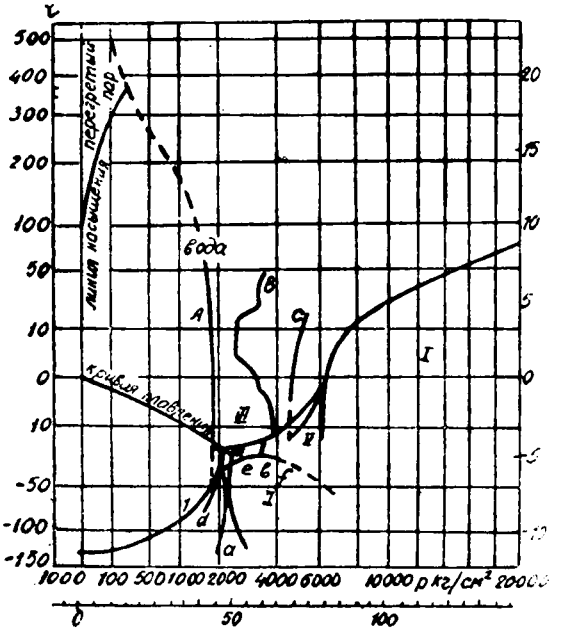


Рис. 1.

Одним из методов получения воды в таком состоянии могло бы явиться нагревание водяного пара. Большой интерес в этом отношении представляет работа Гонигмана [1], делающего оригинальные выводы из диаграммы равновесия трех фаз воды, составленной по данным Таммана и Календера (рис. 1). Предельная кривая для перегретого пара непостоянна вблизи 374°, и можно предполагать, что здесь имеет место внезапное изменение в молекулярном строении.

Если наша предыдущая работа [2] имела целью выяснение механизма реакций хлоридов с водяным паром, то настоящее исследование посвящено изучению кинетики тех же процессов.

Методы изучения реакций «твердое тело — водяной перегретый пар»

Обычно методика ис ледования изучаемых реакций сводилась к тому, что навеску исследуемого вещества подвергали действию пара в обогреваемой трубке из

кварца или фарфора. Навеска при этом насыпалась или в лодочку или непосредственно в трубку. В редких случаях пар подвергался предварительному перегреву [3] и дозировался [4]. Температура измерялась или „на глаз", или посредством термометра, причем последний иногда помещался снаружи трубки, содержащей реагирующие компоненты [5]. Эти опыты преследовали чисто препаративные цели, главное внимание уделялось твердой фазе, и выход газообразного продукта реакции определялся вне связи с кинетикой процесса [6]. Единственным исключением являлась работа Иванова, который пропускал избыток пара после реакции его с хлоридами в раствор щелочи и периодическим титрованием непосредственно в приемнике определял выход хлористого водорода. Количество пропущенного пара определялось Ивановым по разности весов колбы, служащей парообразователем, до и после опыта.

Схема нашей установки для изучения указанных систем представлена на приводимом рис. 2.

Пар получался в сосуде *1*, снабженном водомерным стеклом *2* и предохранительной трубкой *3*, помещенном на электрическую плитку *4*. Интенсивность парообразования можно было варьировать, меняя накал плитки при помощи введенного в ее цепь реостата *5*. Из парообразующего сосуда пар через соединительную трубку *6* поступал в пароперегреватель *7*-кварцевую глазурованную трубку, заполненную осколками кварцевого же стекла. Температура пароперегревателя определялась степенью нагрева электрической трубчатой печи *8*, в которой он помещался.

Окончательная температура перегретого пара устанавливалась и определялась непосредственно перед реакционным сосудом, смонтированным на латунном трехходовом кране с электрическим подогревом и с асбестовой теплоизоляцией *9*; устройство этого основного узла установки приводится на рис. 3.

Избыток пара вместе с продуктами реакции уходил в холодильник *12*, конденсат собирался в приемнике *13* Для регулирования количества пара, создания его постоянной струи к нижнему отростку тройного крана приделан маностат *14*, причем в качестве запирающей жидкости применялось техническое вазелиновое масло, налитое в небольшой сосуд Дьюара (для сохранения температуры масла не ниже 100°).

Исходные вещества

Опыты производились с обезвоженными хлоридами меди, кобальта, никеля, хрома, марганца и магния.

$CuCl_2$ был получен из двухводного кристаллогидрата марки „ЧДА" обезвоживанием в течение 30—40 минут в токе сухого хлористого водорода [7]. Для удаления избытка HCl, адсорбированного полученным препаратом, последний в течение суток выдерживали в эксикаторе над серной кислотой и твердой щелочью.

$CoCl_2$ синтезировался аналогично из $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ марки E. Merck [8].

$NiCl_2$ получался термическим разложением $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ синтезированного по Бильтцу [9] Исходные препараты имели марку „ЧДА".

$CrCl_3$ употреблялся фирмы Кальбаум, марки „С гарантией на чистоту".

$MgCl_2$ и $MnCl_2$ получались из соответствующих водных солей марки „ЧДА" при обезвоживании их по методике, применявшейся для хлорида меди.

Все препараты, употреблявшиеся для опытов, подвергались анализу на содержание в них хлора. Хлор определялся титрованием растворенных навесок соответствующих солей 0,1 N раствором $AgNO_3$ (из фиксанала) в присутствии K_2CrO_4. Результаты анализа подсчитывались на основании среднего значения из трех титрований для одной соли. В том случае, если содержание хлора в препарате было менее теоретического количества при последующей работе с таким препаратом и расчетах это обстоятельство принималось во внимание.

Одинаковая дисперсность исходных веществ достигалась отбором средней фракции при просеивании хлоридов через сита, имеющие размеры ячеек 0,546 *мм* и 0,345 *мм*. Таким образом, средний размер зерен солей составлял 0,445 *мм*.

$CrCl_3$ отсеиванию не подвергался. Препарат имел вид нежных лиловых листочков величиной 1—3 *мм*.

Техника эксперимента и расчеты

Навеска исследуемого хлорида[1]) помещалась в реакционную ампулу, представляющую собой кусок стеклянной трубки с укрепленной на одном конце ее частой платиновой сеткой, на которую насыпался всегда одинаковый объем кварцевого песка определенной дисперсности. На слой навески, во избежание механического уноса ее частиц паром, насыпался снова такой же слой кварцевого песка. Ампула, заряженная

[1]) Численное значение навески колебалось во всех опытах приблизительно от 0,25 до 0,40 *г*.

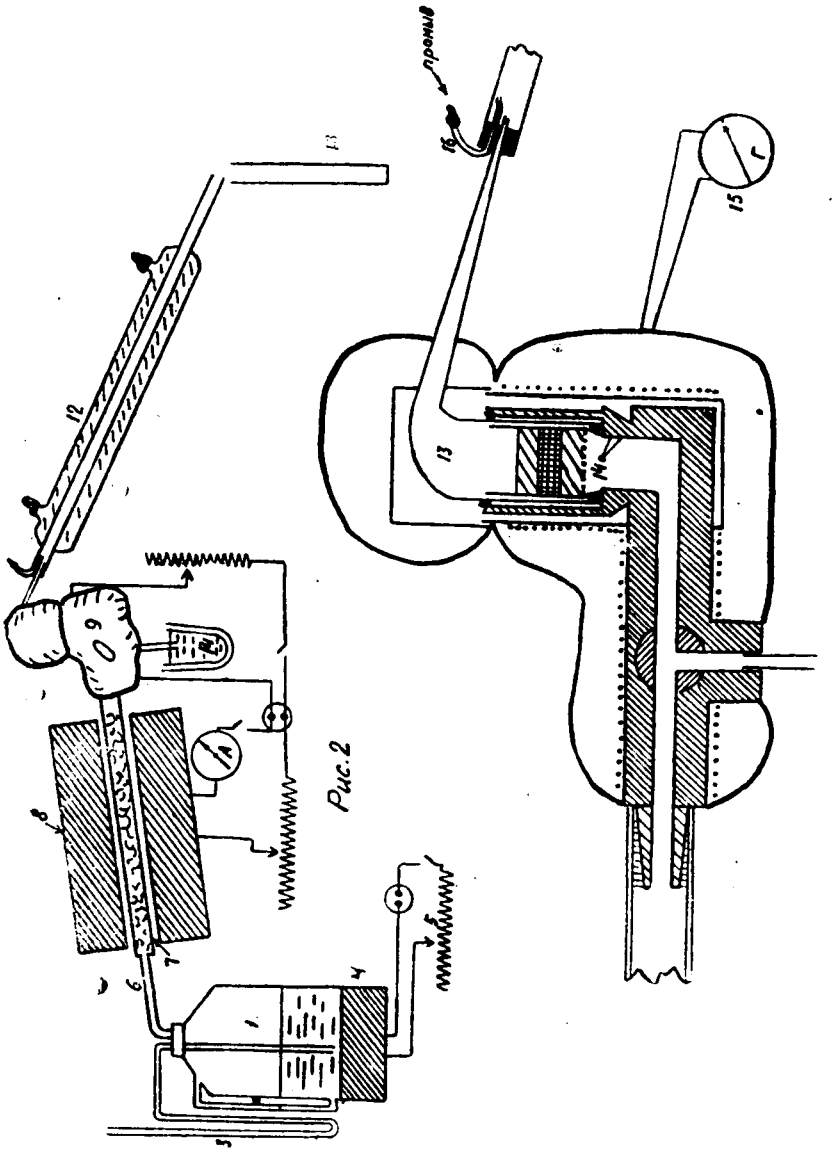


Рис. 2
Рис. 3.
пронив

таким образом, вставлялась в стеклянный ретортообразный сосуд *13* (рис. 3) и закреплялась в нем при помощи тонкого асбестового шнура.

До начала опыта пар в разогретой установке выпускался из тройного крана таким образом, что проходил только через трубку регулятора давления, разогревая масло маностата. Когда температура непосредственно под местом помещения реакционного сосуда (именно там находился спай термопары) достигала требуемого для опыта значения, определяемого по чувствительному гальванометру, в патрон крана помещалась навеска соли. После выравнивания температуры в системе кран устанавливался в такое положение, чтобы пар проходил сразу и через ампулу, и через маностат. Одновременно с этим замечалось время, которое принималось за время начала реакции.

Конденсат пара с растворенными в нем газообразными продуктами реакции (HCl, иногда Cl_2) собирался в градуированные цилиндры, содержащие заведомый избыток 0,1 N раствора КОН. Количество выделившегося хлористого водорода определялось периодическим—через 15 минут—титрованием избытка щелочи 0,1 N раствором соляной кислоты (из фиксанала). О количестве пропущенного пара судилось по количеству собиравшегося конденсата. Это количество во всех опытах сохранялось постоянным и соответствовало скорости паровой струи в 5 *л*/15 *мин*.

Для сохранения однозначности условий опыта в конце каждой 15-й минуты опыта при помощи изогнутого капилляра (рис. 3, 16) производилось смывание капель конденсата из холодильника 40—50 *мл* дистиллированной воды.

Исходя из общей схемы превращения хлоридов под действием водяного пара:

$$Me^{n+}Cl_n \rightarrow n\,HCl,$$

количество прореагировавшего вещества в граммах x можно выразить формулой:

$$x = \frac{M_{Me^{n+}Cl_n}}{n\,M_{HCl}}\,b\,, \qquad (I)$$

где $M_{Me^{n+}Cl_n}$ и M_{HCl} — соответственно молекулярные веса хлорида и соляной кислоты и b—количество граммов соляной кислоты, выделившейся при реакции за все время опыта, b легко рассчитать, зная количество миллилитров, c, 0,1 N раствора HCl, имеющей титр $T_{HCl} = 0{,}0036465$ *г/см*^{3}, пошедшей на титрование избытка 0,1 N КОН. Очевидно,

$$b = c\,T_{кон}\,.$$

За 15 минут опыта (Δt) можно соответственно определять Δx.

Для определения процента превращения хлорида по выделившейся соляной кислоте применялась формула

$$y = \frac{100\,x}{af}\,, \qquad (II)$$

где f—процент содержания хлора в исследуемом хлориде, определяемый из анализа.

При выборе формулы для расчета константы скорости реакции k нами было установлено, что значения k, вычисленные по обычному уравнению для мономолекулярной реакции

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}\,, \qquad (III)$$

имеют хорошую совпадаемость для разных периодов процесса, идущего при постоянной температуре. Однако принципиально более верным представлялся путь определения константы скорости реакции, исходящий из учета изменяющейся величины реакционной поверхно-

$$\frac{dx}{dt} = kS_t.$$

Поскольку скорость изучавшихся реакций достигала максимума за первые 15 минут, можно принять, что здесь изменение происходит по поверхностно-фронтальному типу и тогда константа скорости может быть рассчитана по Бунтину [10] так:

$$k = \frac{2}{3t} \ln \frac{a}{a-x}. \qquad \text{(IV)}$$

Зная несколько значений k для опытов, проводившихся при разных температурах, графическим путем легко было проследить изменение энергии активации для исследуемых систем, так как при логарифмировании уравнения Аррениуса

$$\kappa = Ce^{-\frac{A}{RT}} \qquad \text{(V)}$$

получалось уравнение прямой

$$\ln k = \ln C - \frac{A}{RT} \qquad \text{(VI)}$$

и энергия активации A определялась тогда из угла наклона этой прямой по соотношению

$$\frac{A}{R} = \operatorname{tg} \alpha. \qquad \text{(VII)}$$

Кроме графического метода, значения A можно было вычислить из соотношения двух уравнений (VI)

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \text{(VIII)}$$

и

$$A = R\frac{\ln k_1 - \ln k_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \qquad \text{(IX)}$$

при $k_1 > k_2$ и $T_1 > T_2$.

Величина избыточной свободной энергии или, что то же самое, максимальной работы реакции, определялась из формулы:

$$\lg k_p = \frac{\Delta F}{4{,}573 \cdot T} = -\frac{A_m}{4{,}573 \cdot T}$$

или

$$\Delta F = -A_m = 4{,}573 \cdot T \cdot \lg k_p. \qquad \text{(X)}$$

Необходимая для этих расчетов величина логарифма константы равновесия $\lg k_p$ находилась по приближенному уравнению Нернста

$$\lg k_p = -\frac{q}{4{,}573 \cdot T} + (\Sigma\nu_1 - \Sigma\nu_2) \cdot 1{,}75 \lg T + (\Sigma\nu_1 i - \Sigma\nu_2 i), \qquad \text{(XI)}$$

которое в этом виде применимо не только для гомогенных, но и для

любых гетерогенных равновесий, если в обоих последних членах суммирование произвести только для тех компонентов, которые присутствуют в виде газов [11]. Тогда значение условной химической константы для водяного пара будет 3,6 и для хлористого водорода—3,0 [12].

Взаимодействие с водяным паром хлорида меди

Навески безводной соли подвергались в описанных условиях опыта воздействию перегретого пара при температурах 250, 300, 350, 364 и 400°.

Микроскопическое исследование твердых продуктов реакции показало, что в тех случаях, когда реакция проходила до конца (по выходу HCl), исходные коричневые кристаллы $CuCl_2$ полностью превращались в черные, сохраняющие исходную формулу кристаллы окиси меди.

При температурах 364 и 400° в результате реакции, кроме хлористого водорода, происходило выделение хлора в количестве 0,3—0,5 % от теоретически возможного выхода.

Составленные по данным эксперимента графики вскрывают кинетику процесса.

Из рис. 4, показывающего процентный выход хлористого водорода во времени при различных температурах опыта, видно, что начиная с 350° и выше реакция проходит почти нацело; близкий к тео-

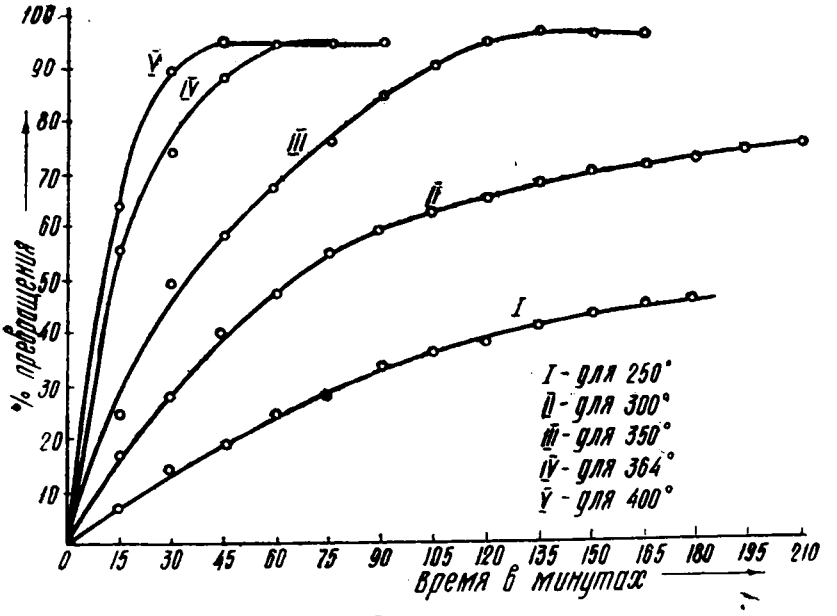


Рис. 4.

ретическому (94 %) выход хлористого водорода достигается при 400° через 45 минут после начала опыта. По мере понижения температуры скорость процесса замедляется—при 350° реакция проходит на 97 % только за 150 минут, а при 300 и 250° даже через три часа выход составляет соответственно 73 и 44 %.

О скорости реакции более наглядно говорят кинетические кривые рис. 5, показывающие выход HCl в процентах не суммарно, а за каждые 15 минут опыта.

Из сопоставления кривых видно, что максимум процента превращения почти для каждой изотермы наступает через первые 15 минут с начала опыта. С наибольшей скоростью реакция начинает идти с 364 (55 %), при уменьшении температуры до 350° выход падает вдвое.

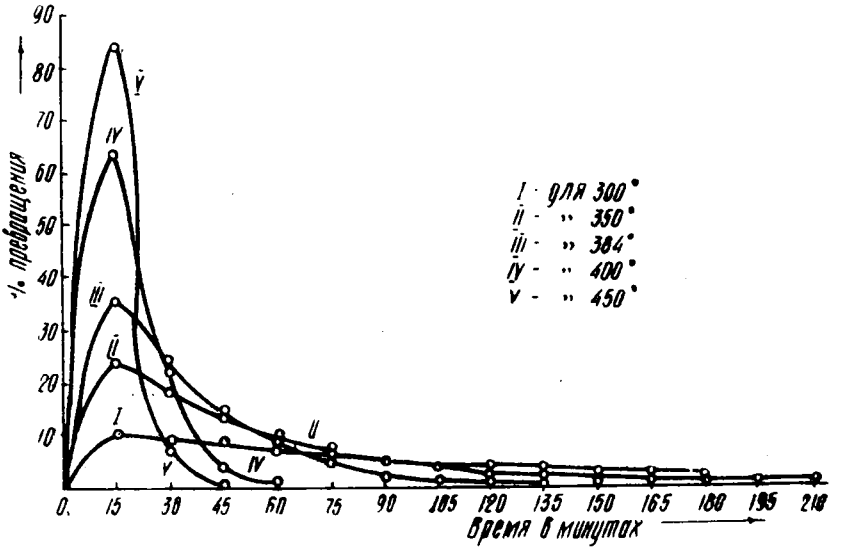


Рис. 5.

Если рассчитать по уравнению (IV) средние значения констант скорости реакции для 15, 30 и 45 минут опыта, становится возможным построить график для расчета энергии активации (рис. 6). Из этого графика видно, что при 357°С скорость реакции резко возраста-

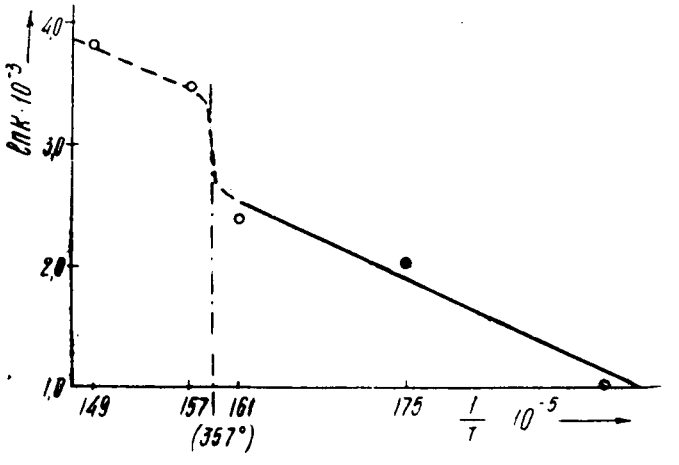


Рис. 6.

ет. Сопоставление значений A, вычисленных по уравнению (VII) для обеих прямых, показывает, что после такого скачка в скорости процесс продолжает идти при такой же величине энергии активации, что и раньше.

Значения логарифма константы равновесия ($\lg k_p$) и вычисленные из них величины максимальной работы (свободной энергии) реакции при различных температурах представлены в табл. 1

Таблица 1

$t°$ C	250	300	350	364	400
$\lg k_p$	5,54	4,32	3,30	3,10	2,48
$\Delta F = -A_m$	13270	11300	9410	9020	7640

Эта таблица показывает, что по мере повышения температуры реакции значения ее свободной энергии уменьшаются, при изменении температуры от 250 до 400° величина $\Delta F = -A_m$ уменьшается почти вдвое.

Взаимодействие с водяным паром хлорного хрома

Опыты с $CrCl_3$ велись при температурах 300, 350, 384, 400 и 450°. Во всех случаях в результате реакции происходило выделение хлористого водорода, причем при 450° выделялось немного (0,3 %) хлора. Образующаяся окись хрома имела фиолетовый с зеленым отливом цвет и полностью сохраняла форму чешуйчатых кристаллов $CrCl_3$.

Из рис. 7 видно, что в результате реакции выход HCl достигает

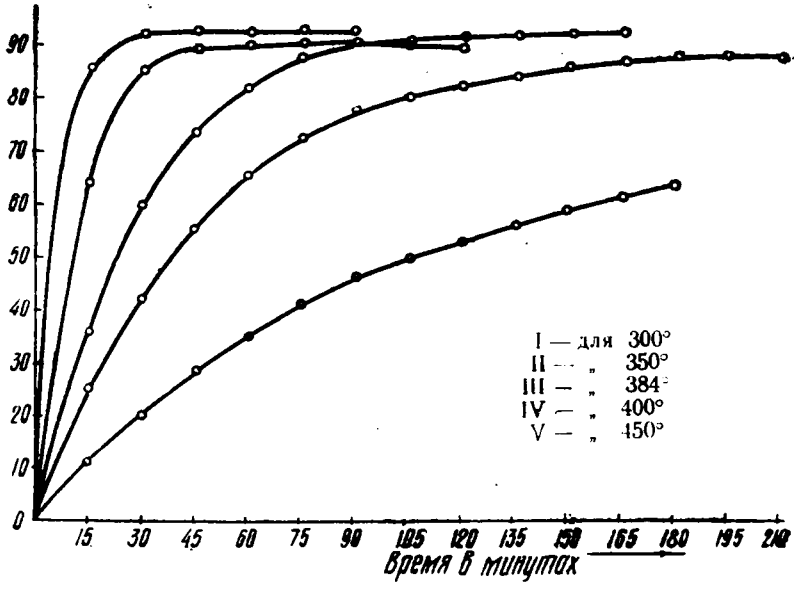


Рис. 7.

90—93 % при всех температурах, кроме 300°. При 300° за 3 часа выделяется 65 % HCl.

Все максимумы кривых процента превращения за равные интервалы времени приходятся на первые 15 минут опыта (рис. 8). Здесь можно заметить, что, начиная с 60-й минуты, температура практически не влияет на скорость процесса.

Точка перегиба на графике $\ln k - \frac{1}{T}$ соответствует температуре 392° (рис. 9). Прямая для расчета энергии активации для второго

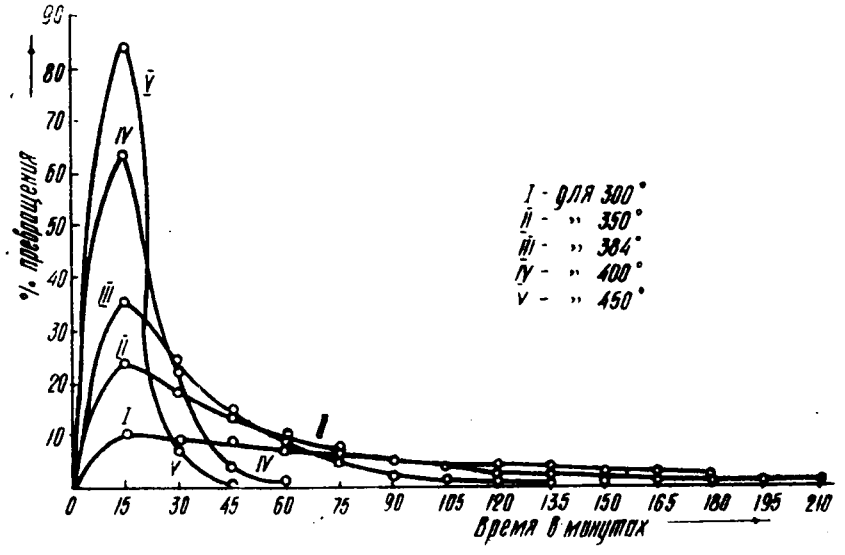


Рис. 8.

процесса условно проведена здесь через две точки, и величина A несколько снижена.

Изменение $\lg k_p$ и величины свободной энергии реакции хлорно-

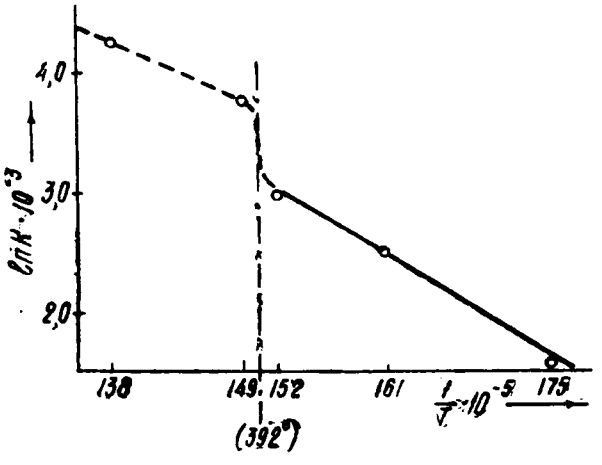


Рис. 9.

го хрома с перегретым водяным паром при различных температурах последнего видно из табл. 2.

Таблица 2

$t°$ C	300°	350°	384°	400°	450°
$\lg k_p$	21,63	17,60	14,88	14,58	11,8
$\Delta F = -A_m$	56700	50200	45400	44800	39000

Обсуждение результатов

Изученные системы дают интересную картину кинетики. Помимо того, что выход хлористого водорода можно проследить количественно, заметно довольно резкое возрастание скорости процесса для хлористой меди при 357° и для хлорного хрома при 392°. Рано делать определенные выводы, но можно предполагать, что в этом температурном интервале химическая активность воды возрастает.

Вполне целесообразно поэтому продолжить исследование в данном направлении.

Выводы

1. Исследована кинетика реакций хлорной меди и хлорного хрома с перегретым водяным паром в интервале температур 250—450°.

2. Рассчитаны значения логарифмов константы равновесия и свободной энергии реакции для этих же систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Honigman E. J. M. Naturwiss., 20, 635, 1932.
2. Иванцов В. П. Труды ТГУ, 126, 73, 1954.
3. Henmanns K. Anleitung zum Experimentiren bei vorlesungen uber anorganischen Chemie, 1904.
4. Domange L. C. R. hebd. Seances Acad Sci, 200, 2, 180, 1935.
5. Иванов Г. В. Кандидатская диссертация, Улан-Удэ, 1946.
6. Lois Domange C. R. hebd. Sean Acad. Sci, 200, 232, 1935.
7. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы, ОНТИ, 1935.
8. Палаузов В. А. Химические реактивы, ОНТИ, 1935.
9. Бильтц В. и Бильтц Г. Примеры для упражнений по неорганической экспериментальной химии, Одесса, 1908.
10. Бунтин А. П. Реакционная способность твердых веществ и кинетика топохимических реакций, Томск, 1941.
11. Эйкен А. Курс химической физики, т. 1, ОНТИ, 1935.
12. Бесков С. Д. Введение в техно-химические расчеты, М., 1938.

Поступила 3/X-1956 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

В. П. ИВАНЦОВ

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ХЛОРИДОВ С ПЕРЕГРЕТЫМ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

СООБЩЕНИЕ 2

В предыдущем сообщении [1] нами описывалась кинетика реакций хлорной меди и хлорного хрома с перегретым водяным паром. В настоящей работе, выполненной на той же установке и по той же методике, исследовались реакции разложения водяным перегретым паром хлоридов кобальта, никеля, марганца и магния.

Взаимодействие водяного пара с хлоридом кобальта

Опыты велись при температурах 250, 300, 350, 364, 384 и 400°.

Реакции протекали с выделением хлористого водорода, твердым продуктом реакции являлась сиреневая окись кобальта.

Под микроскопом было видно, что окись сохранила такое же аморфное состояние, в каком находился и бравшийся для ее получения хлорид.

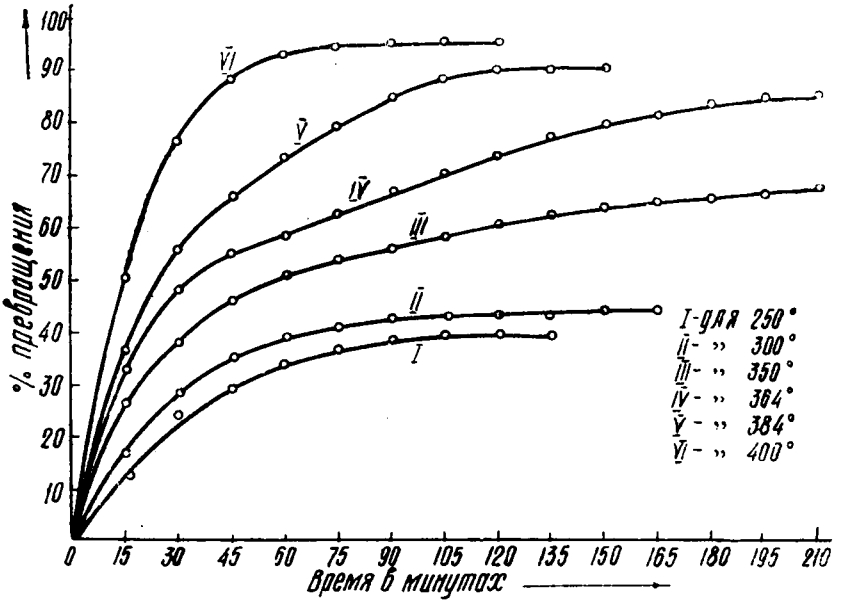


Рис. 1.

Максимальный выход HCl (94 %) достигался при 400° за 75 минут пропускания пара (рис. 1). С понижением температуры суммарный

выход все уменьшался и при 300 и 250° в системах через 2 часа устанавливалось некоторое равновесное состояние, соответствующее 43 и 38 % превращения $CoCl_2$.

Изотермы рис. 2. обладают максимумами, лежащими на одной прямой, соответствующими 15-й минуте реакции, кроме линии, отражающей кинетику процесса, идущего при 250° (кривая I).

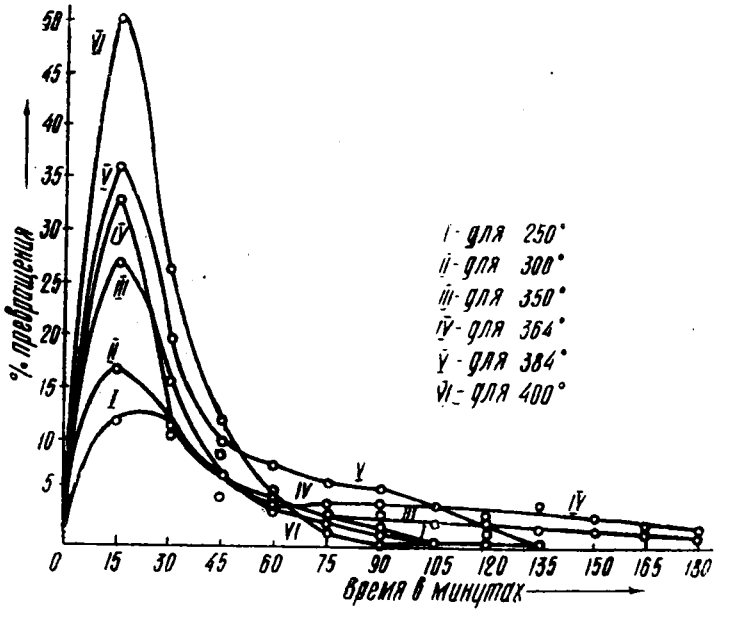


Рис. 2.

Отклонение от плавного хода кривой V и второй небольшой максимум на кривой IV, приходящийся на 90-ю минуту реакции, могут быть объяснены образованием в интервале 364—384° промежуточных соединений, вероятнее всего — типа оксихлоридов.

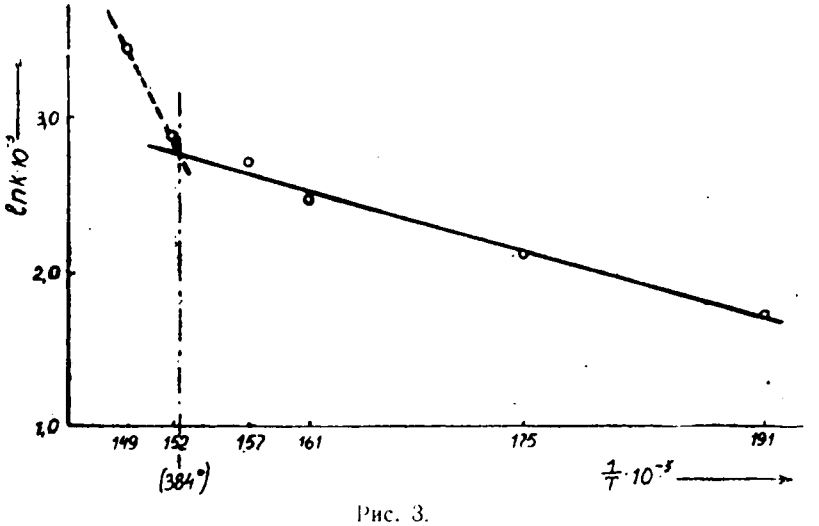


Рис. 3.

Точка пересечения прямых рис. 3 соответствует температуре 384°. Значения $\lg k_p$ и величины сродства приводятся в табл. 1.

Таблица 1

t°C	250	300	350	364	384	400
$\lg k_p$	6,71	5,45	4,33	4,10	3,56	3,44
$\Delta F = -A_m$	16040	14250	12360	11940	10840	10570

Взаимодействие водяного пара с хлоридом никеля

Продуктами реакции, течение которой изучалось при 300, 350, 364, 384, 400 и 450°, являлись серо-зеленая окись никеля и хлористый водород.

Из рис. 4. видно, что процесс взаимодействия водяного пара с $NiCl_2$ при температурах 400 и 450° идет с почти теоретическим выходом HCl

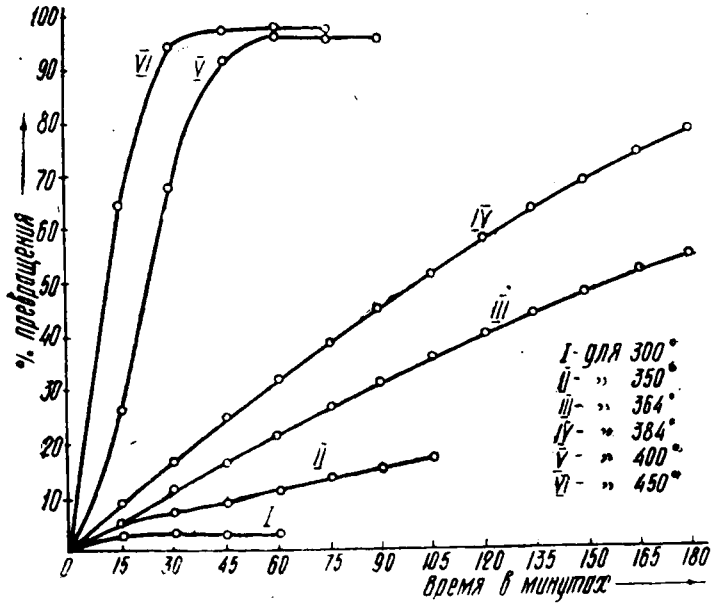


Рис. 4.

(96 и 97%), время окончания реакции при этих температурах — 45 и 60 минут. С 384° и ниже общие количества выделившегося хлористого водорода уменьшаются, и при 300°, через полчаса после начала реакции, выделяется всего 3% соляной кислоты, после чего нового выделения ее не происходит.

Рис. 5 показывает, что наибольшей скоростью (64% за 15 мин.) обладает реакция, идущая при 450°. Максимум кривой для 400° приходится на 30-ю минуту и составляет 42%. С уменьшением температуры на 16° (кривая IV) максимум приходится на 15-ю минуту и выход за это время составляет всего 9%.

Изменение скорости реакции, как видно из рис. 6, происходит около 384°.

При изменении температуры от 300 до 450° величина свободной энергии уменьшается почти вдвое (табл. 2).

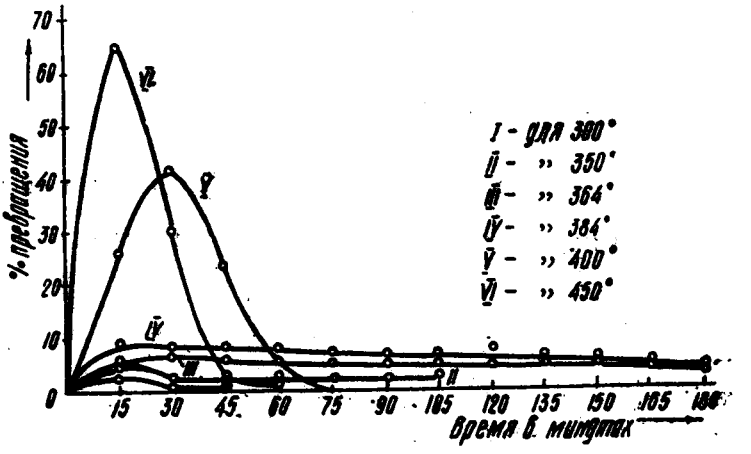

% превращения
70
60
50
40
30
20
10
0
15
30
45
60
75
90
105
120
135
150
165
180
Время в минутах
I - для 300°
II - » 350°
III - » 364°
IV - » 384°
V - » 400°
VI - » 450°

Рис. 5.

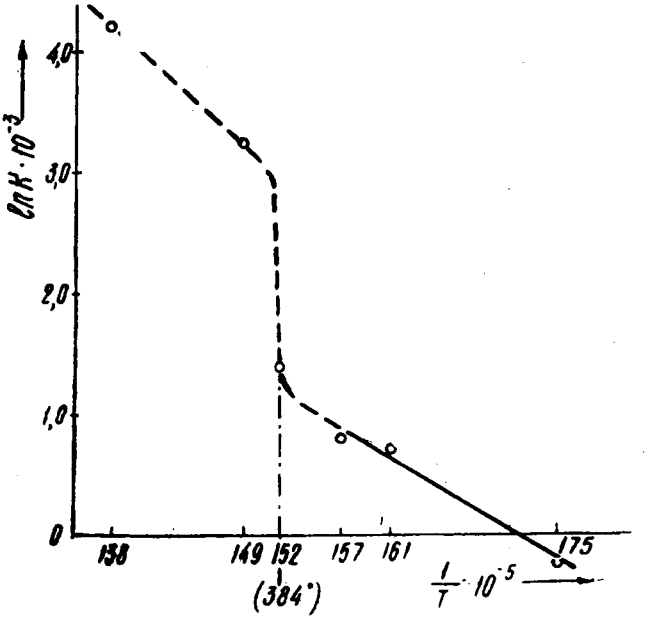

Ln K · 10⁻³
4,0
3,0
2,0
1,0
0
138
149
152
157
161
175
(384°)
1/T · 10⁻⁵

Рис. 6.

Таблица 2

$t°$ C	300	350	364	384	400	450
$\lg k_p$	4,60	3,55	3,34	2,82	2,71	1,98
$\Delta F = -A_m$	12050	10100	9710	8580	8340	6550

Взаимодействие водяного пара с хлоридом марганца

Эта система изучалась при 250, 300, 350, 364, 384 и 400°.

Наибольший выход соляной кислоты — 92, 95 и 89 % теоретически возможного — имел место за время от 2 до 3 часов при температурах 400, 384 и 364° (рис. 7). Этому наибольшему выходу соответствует и

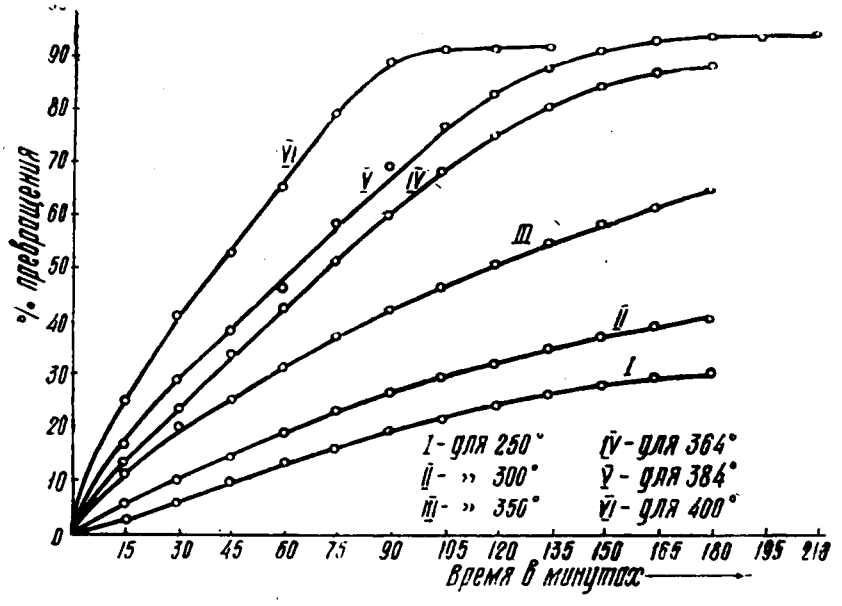


Рис. 7.

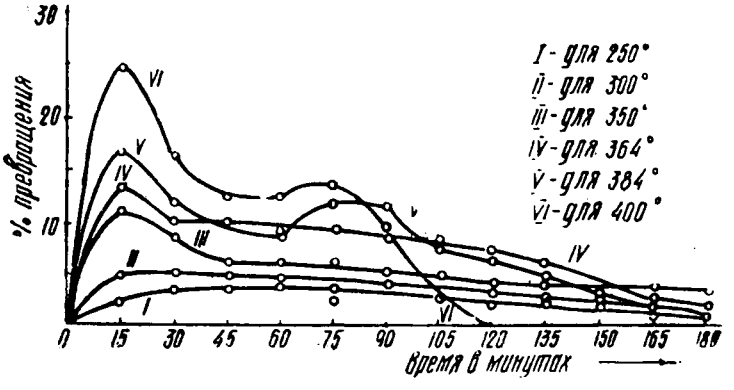


Рис. 8.

относительно большая скорость реакции при указанных температурах, что видно по кривым IV—VI рис. 8.

Кривые V и VI, кроме максимумов на 15-й минуте, отвечающие 17 и 25 % превращения, имеют еще и вторые максимумы, что указывает на образование каких-то промежуточных продуктов реакции при температурах 384 и 400°, соответственно к 90 и 75 минутам опыта. Весьма возможно, что здесь, а также и в случае меди и кобальта вторые максимумы были обусловлены другой причиной — внезапным разрушением корок из продуктов реакции, после чего пар получил возможность реагировать со свежеобнаженными поверхностями зерен хлорида, в результате чего и происходило временное увеличение скорости процесса.

Из рис. 9 видно, что скорость процесса начинает меняться с 384°.

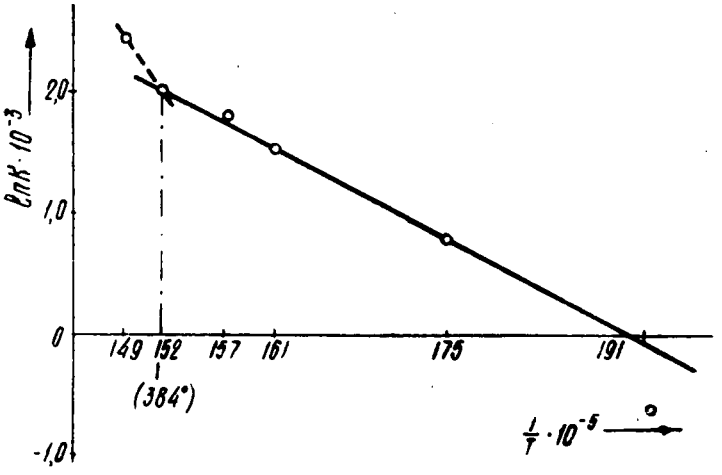


Рис. 9.

В табл. 3 приведены значения $\lg k_p$ и величины максимальной работы реакции.

Таблица 3

t° C	250	300	350	364	384	400
$\lg k_p$	8,24	6,52	5,32	5,05	4,46	434
ΔF $-A_m$	19730	17050	15180	14700	13600	13360

Взаимодействие водяного пара с хлоридом магния

Реакционная способность перегретого пара по отношению к $MgCl_2$ исследовалась при температурах 250, 300, 350, 384, 400 и 450°.

При температурах до 400° процесс шел с выделением хлористого водорода, но при 450° к последнему примешивались небольшие (до 0,3 %) количества хлора.

Графики кинетики процесса имеют очень своеобразный вид.

91% превращения $MgCl_2$ достигается при 450° через 30 минут, а при 400° — только 3 часа (рис. 10). Судя по кривым I—IV, выход продуктов реакции в интервале температур 250—384° почти одинаков, повышение температуры изменяет его весьма незакономерно. Изменение это удобнее проследить по рис. 11. Из него видно, что процессы, идущие при 300 и 400° обладают в первые 15 минут опытов практически равными скорос-

тями (45% выхода HCl). Скорость реакции, идущей при 350°, меньше, чем для 300° (40% за это же время), а максимум кривой IV для 384° занимает самое нижнее положение (36 %).

При изменении температуры с 400 до 450° скорость процесса возрастает.

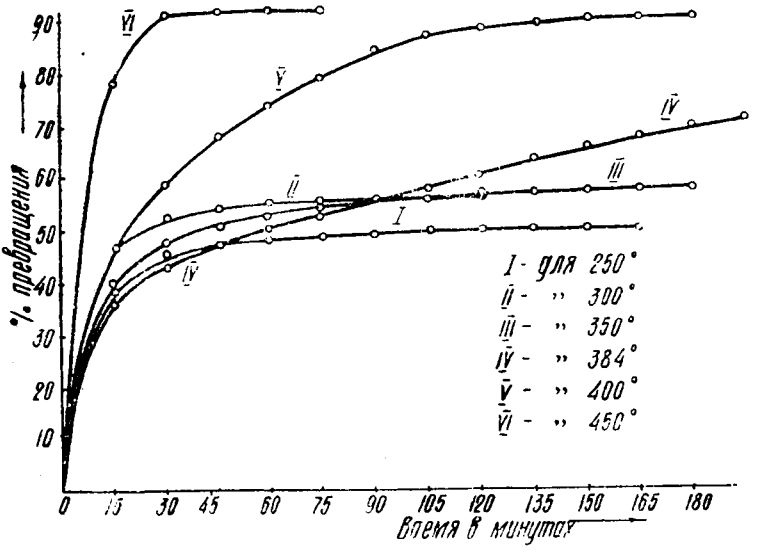


Рис. 10.

Резкое изменение скорости процесса начинается с 390°, как это видно из рис. 12.

Величина свободной энергии системы при повышении температуры опыта очень резко убывает, приобретая, так же, как и $\lg k_p$, отрицательное значение с температуры 350°, где она равна 0 (табл. 4).

Таблица 4

$t°$ C	250	300	350	384	400	450
$\lg k_p$	1,53	0,71	0	−0,51	−0,59	−1,1
$\Delta F = -A_m$	3670	1860	0	1554	−1815	−3640

Обсуждение результатов

Графики суммарного выхода хлористого водорода для изученных систем показывают, что кинетика этих реакций вполне может быть изучена количественно.

Максимумы кинетических кривых приходятся в большинстве случаев на первые 15 минут процесса. Только в системе $NiCl_2$ — H_2O при температуре 400° максимум приходится на 30-ю минуту реакции.

На графике, отражающем кинетику реакций $MnCl_2$—H_2O, заметно образование вторых максимумов, причина происхождения которых лежит, очевидно, в образовании промежуточных соединений типа основных солей.

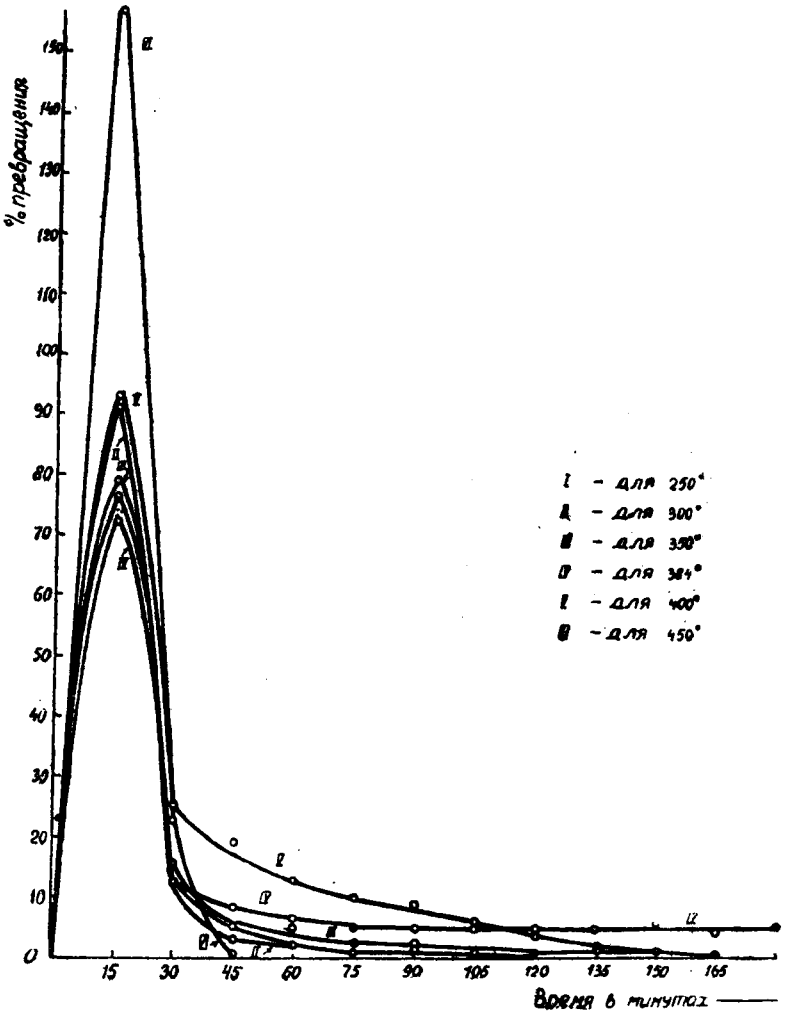

% превращения
Время в минутах
I – для 250°
II – для 300°
III – для 350°
IV – для 384°
V – для 400°
VI – для 450°

Рис. 11.

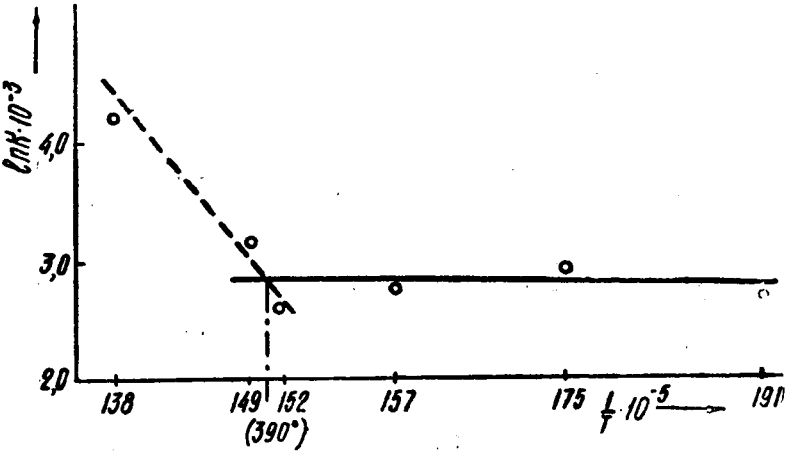

lnK·10⁻³
4,0
3,0
2,0
138
149
152
(390°)
157
175
191
1/T·10⁻⁵

Рис. 12.

Если рассчитать значения константы скорости реакций и составить графики $\ln k - \frac{1}{T}$, то будет заметно, что резкое изменение скорости реакции будет происходить у хлористого кобальта при 384°, у хлористого никеля при 384°, у хлористого марганца при 384° и у хлористого магния при 390°.

В предыдущем сообщении [1] указывалось, что резкое изменение скорости реакции с водяным паром хлорной меди и хлорного хрома проходило соответственно при температурах 357 и 392°.

Таким образом, можно считать, что изменение скорости реакций для шести изученных систем происходило в интервале температур 357—392°.

Естественно предположить, что такое изменение в скорости реакций систем, где одним из компонентов является вода, а другим — соли, имеющие разные катионы, обусловлено изменением в указанном температурном интервале химической активности именно водяного пара.

И действительно, как уже указывалось [1], вблизи 374° должна иметь место перестройка в структуре водяного пара и вода из ассоциированного состояния переходит в моногидрольное. Моногидроль обладает бо́льшей химической активностью, и скорость реакции возрастает.

Поскольку температура перехода воды из ассоциированного в моногидрольное состояние соответствует ее критической температуре, само собой вытекает определение физического смысла последнего понятия. Очевидно, критической температурой для воды является такая температура, выше которой молекулы ее уже не способны к ассоциации. Этот

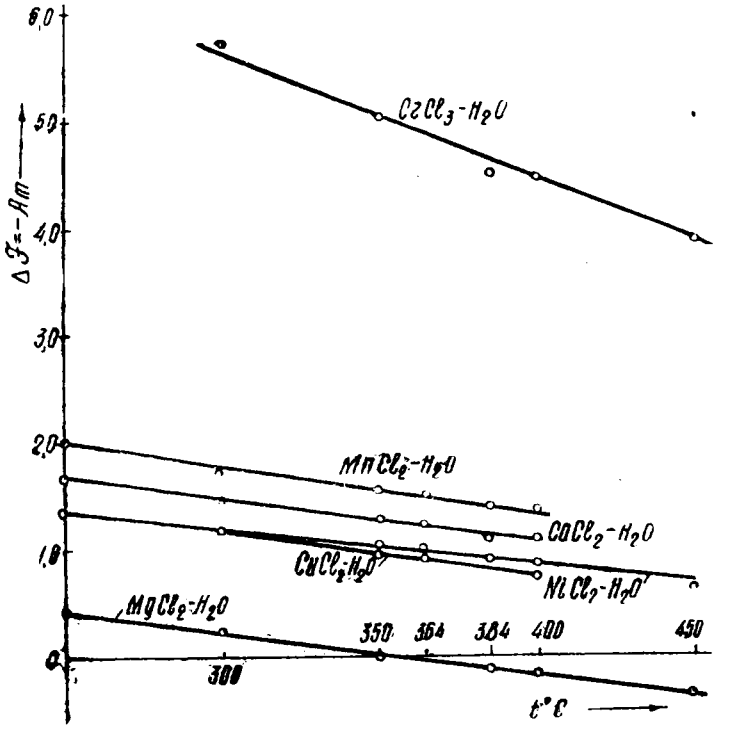


Рис. 13.

вывод относится к воде, но весьма вероятно, что он может быть верен и для других случаев.

Значения логарифмов констант равновесия изученных реакций, вычисленные по приближенному уравнению Нернста, послужили основанием для расчета величины свободной энергии реакции.

Эти величины представлены на рис. 13, из которого видно, что по возрастающей величине свободной энергии изученные системы можно расположить в следующий ряд:

$$MgCl_2 < CuCl_2 < NiCl_2 < CoCl_2 < MnCl_2 < CrCl_3.$$

Расположение членов этого ряда напоминает таковое в случае сравнения систем по возрастающим значениям энергии активации.

При помощи рис. 13 можно определять величины свободной энергии приведенных систем и для таких температур, опыты при которых нами не производились.

Выводы

1. Исследована кинетика реакций хлористых кобальта, никеля, марганца и магния с перегретым водяным паром в интервале температур 250—450°.

2. Доказано, что в интервале температур 357—392° при атмосферном давлении водяной пар приобретает наибольшую химическую активность. Это обстоятельство, очевидно, связано с превращением воды из ассоциированного в мономолекулярное состояние.

3. Для изученных систем в интервале температур 250—450° рассчитаны величины свободной энергии реакций. Хлориды в этом случае образуют ряд:

$$MgCl_2 < CuCl_2 < NiCl_2 < CoCl_2 < MnCl_2 < CrCl_3.$$

Пользуясь графиком, построенным на основании расчетных данных, можно определять величины свободной энергии реакций указанных систем и для таких температур, опыты при которых нами не производились.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванцов В. П. Кинетика реакций хлоридов с перегретым водяным паром, сообщение 1. Этот же сборник, стр. 32.

Поступила 14/XI-1956 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

А. П. БУНТИН, Я. И. ИВАШЕНЦЕВ, Н. М. ТРУШКИН

О ХЛОРИРОВАНИИ НЕФЕЛИНОВОЙ ПОРОДЫ ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ И ПАРАМИ CCl_4

Наряду с бокситами и другими алюмосодержащими природными соединениями в качестве сырья для получения глинозема используются нефелины — 4 $(Na,K)_2O.4Al_2O_3.9SiO_2$. Ввиду их значительной распространенности важность последних возрастает.

Методы переработки алюминиевого сырья обычно сводятся к получению окиси алюминия и могут быть в основном подразделены на щелочные, кислотные и электротермические. Нефелины перерабатываются одним из двух первых способов.

Щелочной обеспечивает 80—92% извлечение Al_2O_3, кислотный — выше [1]. Бунтиным [2] доказана возможность химической переработки сибирской нефелиновой породы как щелочным, так и кислотным способом. Хлорируя глины соляной кислотой, Ожерельеву удалось извлечь до 95 % глинозема и до 70% железа [3].

Общим недостатком рассматриваемых методов является высокий расход энергии, потребной для спекания шихт и для упаривания растворов, необходимость обескремнивания, устройство кислотостойкой аппаратуры и проведение обезжелезивания растворов.

Для осуществления последней операции существует целый ряд аналитических и технических способов, однако следует признать, что данный вопрос является все еще актуальным и требует дальнейшего решения. Не менее важным является и упрощение всей технологической схемы получения глинозема.

Учитывая это, мы изучили взаимодействие нефелиновой породы с HCl и CCl_4 с целью решения вопросов освобождения ее от примесей — соединений железа (HCl) и извлечения алюминия (парами CCl_4).

Данная работа является продолжением проведенных ранее исследований [4,5]; методика исследования, обработка полученных результатов, а также опытная установка использовались те же. Контроль за ходом процесса осуществлялся определением железа в отгоне, железа и хлора в остатке, а также учитывалась убыль вещества взвешиванием реакционной трубки.

При хлорировании парами CCl_4, кроме того, в отгоне определялся алюминий. Количество отогнанного кремния устанавливалось по разности между весовым определением суммы окислов и количеством Fe, Al в отгоне.

При действии как HCl, так и CCl_4 образовывались хлориды щелочных металлов, Mg и Mn. Создаваемый за счет хлора привес учитывался при весовом определении.

Подвергавшаяся хлорированию (HCl и CCl_4) нефелиновая порода имела состав:

Компонент	процентов	Компонент	процентов
Al_2O_3	30,4	FeO, Fe_2O_3	8,0
SiO_2	43,0		
$(Na,K)_2O$	11,6	MnO	1,2
MgO	2,8	H_2O	2,6

Навеска во всех опытах бралась постоянной, равной 0,5 *г*, и включала Fe_2O_3 — 0,0400 *г*, Al_2O_3 — 0,1520 *г*, SiO_2 — 0,2150 *г* (окислы, хлориды которых при температурах опыта летучи).

Дисперсность частиц вещества не превышала 0,01—0,2 *мм*. Скорость газообразного HCl составляла около 4 *л/час*. CCl_4 в виде паров, уносимых током N_2 (2,3—2,6 *г/час*). Опытные и расчетные (кинетические) данные по хлорированию породы газообразным HCl сведены в табл. 1.

Таблица 1

Извлечение окислов железа из нефелиновой породы газообразным HCl *при разных температурах*

Температура опыта °C	Продолжительность опыта в мин	В остатке г			Прохлорировано					*n*—из графика	Расчетные кинетические данные процесса	
					в граммах			в процентах			среднее значение коно-ско-рости	*ккал/моль* энерг. актив.
		Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3			
400	120	0,0336	0,1520	0,2150	0,0064	—	—	16,0	—	0,76	0,0007	16,9
500	120	0,0148	„	„	0,0252	—	—	63,0	—	0,86	0,0066	
600	90	следы	„	„	0,0396	следы	—	99,0	—	0,89	0,0290	
700	60	следы	0,1462	„	0,0396	0,0058	—	99,0	3,8	0,90	0,0380	
1000	25	следы	0,0912	„	0,0398	0,0608	следы	99,5	40,0	—	—	

Табличные данные показывают, что повышение температуры увеличивает извлечение железа в виде возгоняющегося хлорида, которое достигает при 600—700° 99 %. Следовательно, прокаливая нефелиновую породу в токе HCl, при 500—700° можно практически полностью удалить железо. Al_2O_3 и SiO_2 при этих температурах почти не хлорируются. При 1000°, кроме железа, отгоняется до 40 % алюминия.

Вероятно, таким же путем можно обогащать и другие алюмосодержащие материалы.

Рассчитанные кинетические данные (табл. 1) показывают, что скорость хлорирования железа, как и следовало ожидать, в составе породы ниже, чем для чистого Fe_2O_3 [4]. В согласии с этим находится и рассчитанная энергия активации.

Из полученных данных (табл. 1) так же очивидна опеределенная трудность извлечения алюминия непосредственным действием HCl на породу.

Для решения этой задачи та же нефелиновая порода была подвергнута обработке парами CCl_4 при 500—1000°. Полученные результаты (табл. 2, рис. 1) свидетельствуют о том, что при этих температурах одновременно с Al_2O_3 хлорируются и отгоняются железо и кремнезем. Например, при 1000° отгоняется железо на 99%, Al_2O_3 — 74% и SiO_2 —

54,3%; это значительно усложняет схему разделения их путем конденсации хлоридов, тем более хлориды железа и алюминия имеют близкие температуры кипения (возгонки).

Интересно, что SiO_2 в породе хлорируется при более низкой температуре, чем свободная, вероятно, как указывалось Спициным [6], реакция в данном случае катализируется Al_2O_3.

Выходом из положения, как нам кажется, может быть комбинирование воздействия хлорирующих агентов. Вначале обработкой газообразным HCl при 500—700° удалить железо, затем при повышенных температурах хлорировать парами CCl_4 для извлечения глинозема, ко-

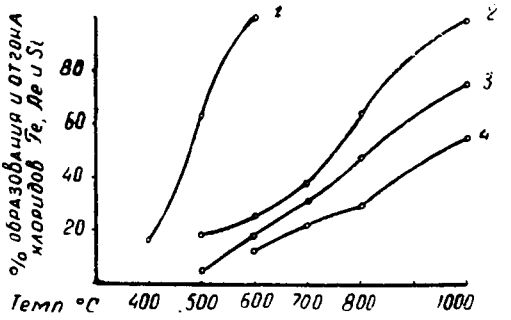


Рис. 1. Хлорирование нефелиновой породы HCl и CCl_4

1. Кривая образования и отгона $FeCl_3$ при действии HCl
2. " " " " " CCl_4
3. " " " $AlCl_3$ " "
4. " " " $SiCl_4$ " "

торый в виде хлорида может быть сконденсирован параллельно с $SiCl_4$ в камерах с разными температурами.

После обезжелезивания породы хлористым водородом освободиться водным отмыванием от хлоридов щелочных металлов, Mg и Mn, полученный чистый концентрат Al_2O_3, SiO_2 подвергнуть электротермической обработке или хлорированию парами CCl_4 (Cl_2 в присутствии восстановителя).

При хлорировании HCl предварительное прокаливание вещества (800°) ускоряет реакцию. Уменьшение навески до 0,2 *г*, укрупнение частиц породы до 1 *мм* и увеличение скорости газового потока особенно не сказались на скорости реакции.

Таблица 2

Хлорирование нефелина парами четыреххлористого углерода при разных температурах в течение четырех часов

Температура опыта °С	В остатке *г*			Прохлорировано						Отн. % колич. прореагировавших Al_2O_3/SiO_2
				в граммах			в процентах			
	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	
500	0,0328	0,1452	0,2150	0,0072	0,0068	—	17,96	4,50	—	
600	0,0300	0,1246	0,1887	0,0100	0,0274	0,0263	25,00	18,04	12,27	1,47
700	0,0248	0,1047	0,1702	0,0152	0,0473	0,0448	38,00	31,20	20,85	1,49
800	0,0145	0,0805	0,1498	0,0255	0,0715	0,0652	63,75	47,08	30,44	1,54
1000	следы	0,0395	0,0987	0,0396	0,1125	0,1163	99,00	74,00	54,30	1,37

Выводы

1. Проведено хлорирование нефелиновой породы газообразным HCl и парами CCl_4 при разных температурах.

Прокаливая нефелиновую породу в токе HCl при 500—700°, можно удалить примесь железа на 99 %.

Непосредственное действие паров CCl_4 на породу при 600° и выше приводит к одновременному хлорированию Al_2O_3, Fe_2O_3 и SiO_2 и отгону их хлоридов. При этом при 1000° хлорируется Fe_2O_3 на 99%, Al_2O_3 — 74 %, SiO_2 — 54,3 %.

2. Рассчитаны константы скорости и энергия активации процесса обезжелезивания нефелиновой породы газообразным HCl.

3. Данные по хлорированию породы HCl и CCl_4 могут быть использованы при разработке технологической схемы переработки нефелинового сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Строков Ф. Н. Нефелин-современное сырье в алюминиевой промышленности. Легкие металлы, 9, 3—10, 1937.

2. Бунтин А. П. Труды научной конференции по изучению и освоению производительных сил Сибири, 2, 1940.

3. Ожерельев Д. И. Труды химико-технологического факультета Донецкого индустриального института, 1, 87—95, 1956.

4. Бунтин А. П. и Ивашенцев Я. И. Хлорирование некоторых окислов металлов парами CCl_4, Ученые записки ТГУ, в. 34, 1958.

5. Ивашенцев Я. И. Кинетика хлорирования Fe_2O_3 и обезжелезивание ильменитового концентрата газообразным HCl, Ученые записки ТГУ, в. 29, 1959.

6. Спицын В. И. и Гвоздева О. М. Получение безводного $AlCl_3$ из природного алюминиевого сырья. Москва, 1931.

Поступила 3 V-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Я. И. ИВАШЕНЦЕВ

К ВОПРОСУ О ХЛОРНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Преимущества хлорной переработки титановых руд над серно-кислотным способом бесспорны. Тем более, что из хлорного титана сравнительно легко может быть получен металлический титан [1—4]. Такая переработка его, при соответствующем изучении, возможна даже в самом ходе процесса хлорирования под действием водорода [5]. В связи с этим метод хлорирования титановых руд в настоящее время получил особенно широкое развитие.

Нами уже проводилось изучение взаимодействия одного образца ильменитового концентрата с газообразным HCl, парами CCl_4 и смесью Cl_2 и CCl_4 [6,7]. Данная работа предпринята с целью решения некоторых вопросов, связанных с обоснованием возможности хлорной переработки ильменита другого месторождения. Для этой цели, кроме указанных реагентов, применялся также хлор, действующий на концентрат в присутствии угля.

Опытная установка, методика исследования, контроль за ходом процесса и обработка полученных результатов были прежними [6, 7]. Хлористый водород пропускался со скоростью 3,4 *л/ч*. Количество четыреххлористого углерода — в виде паров, уносимых током азота (4 *л/ч*), соответствовало 0,073 — 0, 075 *г/мин*. Поток хлора (в обоих случаях) направлялся со скоростью 2,0—2,5 *л/ч*. Подвергался хлорированию как неизмельченный природный материал (песок) с дисперсностью, равной 0,05—0,10 *мм*, так и молотый.

Брикетирование осуществлялось таким образом: молотый минерал (0,5 *г*) смешивался с древесным (сосновым) углем, количество которого равнялось 1,5; 2,0; 2,3; 3,0 и четырехкратному, против теоретически необходимого для восстановления всех окислов концентрата до металлов с выделением окиси углерода. К порошкообразной смеси добавлялось небольшое количество соды (3%) и замешивалось на декстрине. Полученная кашицеобразная масса формовалась и просушивалась 2—3 дня при температуре не выше 200°. После сушки вещество было хрупким и очень пористым.

Подвергаемый хлорированию ильменитовый концентрат получался электромагнитной сепарацией и имел состав:

а) минералогический

минерал	% %	минерал	% %
ильменит	49,83	циркон	0,03
лейкоксенизированный ильменит	45,38	кварц	0,10
лейкоксен	4,41	турмалин	0,05

хромит	0,50	монацит	нет

б) химический

компонент	% %	компонент	% %
TiO_2	64,13	Cr_2O_3	2,75
$Fe_2O_3(FeO)$	24,26	V_2O_5	0,16
SiO_2	1,28	Al_2O_3	—
MgO	2,06	H_2O	0,55
MnO	2,71	П.П.П.	2,88

в) Спектральный анализ, кроме того, показал незначительные количества: Sr, Ba, Ga, Cu, Pb, Zn и Be.

Навеска во всех опытах бралась постоянной, равной 0,5 *г* (для сравнения хлорировалась также навеска в 1 *г*) и включала: двуокиси титана 0,3206 *г*, окиси железа 0,1204 г*. Окислы остальных элементов при исследуемых температурах или не хлорируются (SiO_2, Cr_2O_3), или образуют невозгоняющиеся хлориды (MgO, MnO), поэтому практически можно было рассуждать об отгоне только титана и железа — в виде безводных хлоридов.

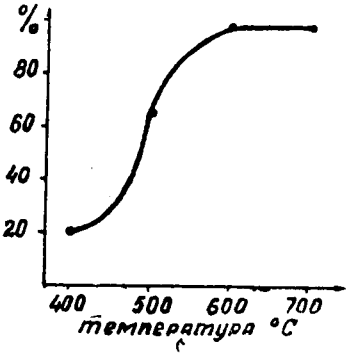


Рис. 1. Извлечение железа ($FeCl_3$) из ильменита под действием газообр. HCl

Изучение действия хлористого водорода на ильменитовый концентрат позволило установить следующие данные (см. табл. 1 и 3, рис. 1).

Оказывается, что при данных условиях в результате действия хлористого водорода на ильменитовый концентрат из последнего отгоняется только железо. Причем при 600—700° отгонка его (за 4 часа) в виде $FeCl_3$ достигает 98%. Сконденсированный продукт представляет собой темнокоричневые блестящие чешуйки, легко расплывающиеся на воздухе. Следует заметить, что остальное железо (до

Таблица 1

Извлечение железа из ильменита хлористым водородом при разных температурах

Температура опыта °С	Время хлорирования в мин.	В навеске, *г*			Прохлорир. и отогн. в виде хлорида					
					в граммах			в процентах		
		TiO_2	$Cr_2O_3 \cdot FeO$ (хромит)	Fe_3O_4	TiO_2	хромит	Fe_3O_4	TiO_2	хромит	Fe_3O_4
400	240	0,3206	0,0025	0,1204	—	—	0,0248	—	—	20,60
500	"	"	"	"	—	—	0,0790	—	—	65,61
600	"	"	"	"	—	—	0,1180	—	—	98,00
700	100	"	"	"	следы	—	0,1179	—	—	98,00

*) Остальное железо (0, 0009 г — 0,17%) входило в состав хромита и учитывалось особо.

99%) может быть отогнано при этих температурах лишь в результате последующего хлорирования в течение одного часа.

Выделившаяся при реакции вода частично гидролизует хлорное железо $Fe_2O_3 + 6HCl \rightleftarrows 2FeCl_3 + 3H_2O$. Это можно предотвратить, если поддерживать приемник в камере с температурой немного выше 100°.

Несмотря на то, что в результате действия хлористого водорода на ильменит ($TiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot FeO$) отгоняется только железо, мы считаем возможным также в данном случае взаимодействие HCl с двуокисью титана с образованием $TiCl_4$:

$$TiO_2 + 4HCl \rightleftarrows TiCl_4 + 2H_2O.$$

Однако, вследствие высокой склонности хлорида титана к гидролизу и активности его к окиси железа:

$$3TiCl_4 + 2Fe_2O_3 \rightleftarrows 3TiO_2 + 4FeCl_3$$

он не улетучивается и снова превращается в TiO_2. Благодаря этому, вероятно, и происходит практически полное селективное выделение из ильменита титана и железа.

Хлорируемый материал с потерей железа превращается из вещества темно-серого цвета в светло-желтое — двуокись титана, которая может быть использована в качестве сырья для металлургической промышленности, или для переработки в хлорид ($TiCl_4$). В последнем случае, по сравнению с хлорированием ильменита, значительно упростится схема конденсации, а также отпадет надобность очистки хлорида титана от железа.

Следовательно, действием хлористого водорода на ильменит (при 600—700°) можно получить, с одной стороны, довольно чистый хлорид железа, с другой — концентрат TiO_2, по существу не содержащий железа.

Укажем, что хромит, кварц, некоторая часть окислов магния и марганца при этих условиях не хлорируется. При последующей обработке этого остатка смесью хлора и паров четыреххлористого углерода при 600—700° титан ($TiCl_4$) отгоняется полностью, хромит и кварц не изменяются и остаются в реакционном сосуде вместе с хлоридами магния и марганца.

Характеризуя хлорирование концентрата парами четыреххлористого углерода, заметим, что нам не удалось, как раньше — в случае другого образца, при 400—550°, за тот же промежуток времени (120 мин.), добиться полного извлечения $TiFe_3O_6$ [6]. Реакция заметна с 400°, но она идет сравнительно медленно, и при 550° извлечение достигает не выше 87,0 %. Причем, при всех температурах до 600° железа отгоняется больше, чем двуокиси титана, исходя из их исходного (теоретического) соотношения. При анализе остатка после хлорирования (при 500°) большая часть его представляет порошок сероватого цвета, после прокаливания принимающий кремовый или цвета беж оттенок — TiO_2. При температурах 600° и выше сравнительно легко протекает процесс хлорирования как окиси железа, так и двуокиси титана, и их отгона в виде хлоридов.

На наш взгляд, это объясняется неоднородностью состава исследуемого концентрата. Кроме ильменита, в нем содержится лейкоксенизированный ильменит, лейкоксен и др. Возможно, что в каком-либо из минералов двуокись титана менее активна, потому и не хлорируется при температурах до 600°. Что касается заметного ускорения реакции при 600° и выше, то оно, очевидно, имеет место за счет действия фосгена, образующегося при этих температурах [8].

$$Cl_2 + CO \rightleftarrows COCl_2 + 27 \text{ ккал}$$

По данным Памфилова и Штанделя [9], из двух возможных реакций:

$$TiO_2 + C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + CO_2$$

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + CO$$

до 600° преобладает первая, выше — вторая. Следовательно, необходимая для образования фосгена окись углерода выделяется также при этих температурах. Это как раз совпадает с ускорением процесса в нашем случае. Такое же явление наблюдалось и при действии смеси Cl_2 и CCl_4.

Полученные данные при хлорировании ильменита парами CCl_4 при температурах 500—700° мы не помещаем в таблице, так как они очень близки к полученным при действии Cl_2+CCl_4, и поэтому ограничимся лишь представлением последних.

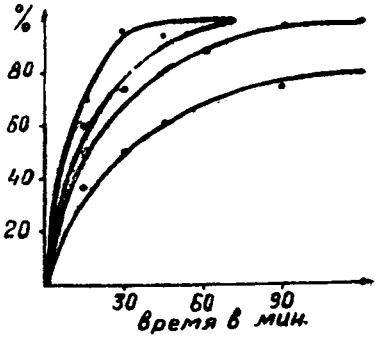


Рис. 2. Извлечение титана и железа ($TiCl+FeCl_3$) из ильменита под действием смеси Cl_2+CCl_4, при 500°(1), 600°(2) и 700°(3) и Cl_2 (на ильменит+уголь) при 700°(4)

Полученные результаты при хлорировании ильменитового концентрата хлором в смеси с парами четыреххлористого углерода, а также при действии хлора на брикеты, содержащие концентрат + уголь, сведены в табл. 2, 3 и графически представлены на рис. 2.

Результаты таблицы 2 показывают, что в обоих случаях реакция протекает довольно быстро уже при 500° и особенно 600—700°. Например, при 500° $TiFe_3O_6$ хлорируется (за 2 часа) хлором на 72,10%, смесью Cl_2+CCl_4—81,36%. А при 700° хлорируемость $TiFe_3O_6$ достигает соответственно 99,43% и 99,77%, причем в течение 75 минут. Однако в случае хлорирования брикетов при 500° отгон $TiFe_3O_6$ за то же время (120 мин.) ниже на 9,26%, он несколько ниже (0,37%) и при последующих температурах. Заметим, что при действии хлора на концентрат (0,5 *г*) смешанный с порошком угля (0,2 *г*) и кварцевым стеклом (условия близкие действию Cl_2+CCl_4), количество ото-

Таблица 2

Действие Cl_2+CCl_4

Температура опыта	Время хлорирования в мин.	В навеске г			Прохлорировано и отогн. в виде хлоридов					
					в граммах			в процентах		
		$TiFe_3O_6$	TiO_2	Fe_3O_4	$TiFe_3O_6$	TiO_2	Fe_3O_6	$TiFe_3O_6$	TiO_2	Fe_3O_4
500	120	0,4410	6,3206	0,1204	0,3588	0,2586	0,1002	81,36	80,68	33,22
600	120	„	„	„	0,4390	0,3193	0,1197	99,54	99,60	99,41
700	75	„	„	„	0,4400	0,3199	0,1201	99,77	99,80	99,75
	Хлорирование брикетов									
500	120	„	„	„	0,3165	0,2312	0,0853	72,10	71,77	71,00
600	135	„	„	„	0,4374	0,3180	0,1194	99,18	99,20	99,16
700	75	„	„	„	0,4385	0,3187	0,1198	99,43	99,40	99,50

гнанного $TiFe_3O_6$ за то же самое время еще ниже, и соответствует при 500°—66,0%, 600°—97,5% и 700°—98,8%. Это объясняется, по-видимому, тем, что смесь хлора и паров четыреххлористого углерода воздействует более активно, чем действие хлора на концентрат +уголь.

Процесс может тормозиться избытком угля. Очень важным поэтому является определение соотношения между концентратом и углеродом. Разумеется, что это количество углерода во всех случаях будет больше теоретически необходимого. Описанные в таблице данные получены при весовом отношении углерода к концентрату, как 1:2. При таком количестве взятого углерода, в остатке после отгона (при 600—700°) оставались следы его. Увеличение количества угля сверх указанного, значительно тормозило процесс — уменьшало отгонку $TiFe_3O_6$ при тех же температурах на 10—5 %. При прибавлении теоретически необходимого количества (0,1300 *г*), уголь выгорал прежде, чем достигалось полное хлорирование минерала. Недостаточное количество углерода оказывает вредное влияние еще и потому, что способствует образованию оксихлорида титана (белый дымок). В этом же направлении сказывается и понижение температуры хлорирования [10]. Поэтому для более полного использования хлора при одновременном устранении возможности образования оксихлорида титана хлорирование концентрата следует проводить при 700° с некоторым избытком угля.

При действии смеси хлора и паров четыреххлористого углерода процесс идет более полно и хлориды магния и марганца удерживают лишь незначительную часть концентрата.

Остаток после отгона $TiFe_3O_6$ (при 600—700°) во всех случаях представлял рыхлое вещество серого цвета. При приливании воды большая часть — хлориды магния, марганца и другие, мгновенно растворялась, некоторая (0,0030—0,0045 *г*) — в первом случае и (0,0050—0,0070 г) — во втором оставалась в виде неразложившихся кристалликов. С помощью бинокулярного микроскопа было установлено (в среднем), что этот остаток — смесь, состоящая из хромита — 30—40%, ильменита 30%, циркона 2%, кварца 5—10%, турмалина 1%, остальное — обломки породы 15—20%. Спектральный анализ показал те же результаты. Это, а также отсутствие хрома, как в водном растворе остатка, так и в возгоне (обнаружены лишь следы его), позволило нам сделать вывод, что хромит, а также циркон и кварц при данных условиях не хлорируются. Окислы магния и марганца, при этом полностью превращаются в хлориды, которые после отгона $TiFe_3O_6$ остаются в остатке вместе с указанными минералами.

Таким образом, при хлорировании ильменита данного месторождения при температуре 600—700° можно отогнать в виде безводных хлоридов титан на 99,20—99,80%, железо — 99,16—99,75% . Оставшееся незначительное количество ильменита (0,0010—0,0050 *г*) может быть снова использовано после выщелачивания $MgCl_2$ и $MnCl_2$.

Исследование хлорирования брикетов при 700° показало значительное ускорение реакции в начальный момент: так за 30 минут отогналось $TiFe_3O_6$ свыше 95 %, а для окончания хлорирования было необходимо 40—45 минут. При хлорировании брикетов, содержащих 1 грамм ильменита (при 700°), получены по существу те же результаты, только несколько ниже процент отгона $TiFe_3O_6$ — 99,28. Эта разница при увеличении навески вещества может возрастать, однако удерживаемый $TiFe_3O_6$, при соответствующей обработке (выщелачивание хлоридов магния и марганца) может быть присоединен к новой порции хлорируемого материала. Таким образом, даже при промышленной переработке данного концентрата извлечение $TiFe_3O_6$ — в виде хлоридов может быть близким к 100 %.

Таблица 3

Рассчитанные кинетические данные реакций хлорирования концентрата

HCl				Смесь Cl_2 и CCl_4			
температура опыта °C	значен. n—из ур. $\alpha=1-e^{-kt^n}$	$\bar{K}$—средн. значение константы скорости	E—энерг. активац. *ккал/моль*	температура опыта °C	значен. n—из ур. $\alpha=1-e^{-kt^n}$	$\bar{K}$—средн. значение константы скорости	E—энерг. активац. *ккал/моль*
400	0,77	0,0005	19,3	500	0,61	0,0117	12,6
				x)	0,59	0,0087	
500	0,85	0,0040		600	0,94	0,0410	
				x)	0,91	0,0310	
600	0,92	0,0230		700	0,99	0,0630	
700	0,96	0,4800					

Как видно из таблицы 3, константы скорости при 500 и 600° при хлорировании хлором брикетов в сравнении с действием смеси хлора и паров четыреххлористого углерода на концентрат — несколько ниже. При температуре 700° для хлора снять кинетику не удалось, т. к. за 30 минут от начала хлорирования процесс идет очень быстро и заканчивается извлечением свыше 95 %, а остальная часть отгоняется слишком медленно. Во всех случаях полученные значения n — меньше 1, что указывает на протекание реакций в диффузионной области, т. е. диффузионные явления определяют скорости этих процессов.

Выводы

1. Изучено хлорирование ильменита хлористым водородом, парами четыреххлористого углерода, смесью хлора и паров четыреххлористого углерода и хлором, действующим на ильменит + уголь (при соотношении 2:1), в пределах температур 400—700°.

2. Доказано, что действием хлористого водорода на ильменит при 600—700° можно получить, с одной стороны, довольно чистый $FeCl_3$, с другой — концентрат TiO_2, по существу не содержащий железа.

3. Показано, что при хлорировании ильменита парами четыреххлористого углерода, смесью хлора и четыреххлористого углерода и хлором (на брикеты) при 600—700°, достигается извлечение в виде хлоридов: титана на 99,20—99,80 %, железа — 99,16—99,75 %.

При действии хлора на брикеты (при 700°) в начальные 30 мин. процесс идет быстро, извлечение $TiFe_3O_6$ достигает 95 %, оставшаяся часть концентрата отгоняется медленно.

4. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при обосновании технологической схемы по хлорной переработке изучаемого ильменита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Памфилова А. В. и Штандель Е. Г. Хлорирование титано-магнетитового концентрата. ЖОХ, т. 9, 10, с. 1770—89, 1936.

2. Miller G. Z. The vapour phasereduction of titanium Industr. Chemist, 32, 377, 1956.

* Значения констант скорости при действии хлора на брикеты.

3. Пат. США, 2753254, 3. 07. 56. Пат. США, 2768074, 23. 10. 56. Пат. США, 2772875, 4. 12. 56.
4. Японск. пат. 8252, 16. 11. 55. Японск. пат. 4656, 18. 06. 56.
5. Akerlof Gosta C. пат. США 2724692, 22. 11. 55.
6. Бунтин А. П. и Ивашенцев Я. И. Ученые записки ТГУ, 29, 1959.
7. Ивашенцев Я. И. Ученые записки ТГУ, 29, 1959.
8. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, с. 426, 1952.
9. Памфилов А. В. и Штандель Е. Г. ЖОХ, 7, с. 258—62 1937.
10. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу, Госхимиздат, 1953, с. 185.

Поступила 3/II—1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Я. И. ИВАШЕНЦЕВ и Г. Г. БОДУНОВА

ХЛОРИРОВАНИЕ NiO ХЛОРОМ, ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ и CCl_4

В настоящее время имеется уже ряд работ [1—5], посвященных изучению хлорной переработки никелевых руд с целью извлечения из них никеля. Вместе с тем, кинетика хлорирования чистой закиси никеля, а также температурные условия возгонки и конденсации образующегося при этом хлорида и некоторые другие вопросы изучены недостаточно. На наш взгляд, установление этих закономерностей имеет весьма важное значение для практики хлорной переработки никельсодержащих руд. Это и побудило нас на проведение данной работы.

Некоторые данные по хлорированию закиси никеля (Cl_2) в литературе имеются [6]. В настоящей работе представляется материал, полученный в результате более широкого исследования этого процесса с применением не только хлора, но и хлористого водорода и четыреххлористого углерода.

Применяемая опытная установка, методика исследования и обработка экспериментальных данных нами описаны в прежних работах [7—8]. Однако заметим, что в данном случае константы скорости и энергия активации процессов рассчитывались только для тех температур, при которых образующийся хлорид отгоняется и не лимитирует скорость реакции.

Используемая закись никеля готовилась прокаливанием (950—1000°), из $Ni(NO_3)_2$ (ч. д. а.). Навеска во всех случаях бралась постоянной и соответствовала 0,5 *г*. Иногда с целью сравнения брались и другие количества NiO. Применямые хлор и хлористый водород получались в специальном генераторе по Карякину. Четыреххлористый углерод брался свежеперегнанный. Скорость газового потока для Cl_2 и HCl равнялась 2,3—3,0 *л/час*, для CCl_4, уносимого (в виде паров) потоком азота, — 3,0—3,2 *г/час*. Продолжительность опытов зависела от полноты превращения закиси никеля в хлорид, но обычно не превышала 2-х часов.

Выбор хлорирующих реагентов (Cl_2, HCl и CCl_4) обусловливается высокой активностью их к окислам металлов. При этом имелось в виду, что взаимодействие закиси никеля с указанными реагентами будет протекать сравнительно легко, причем во всех случаях с образованием безводного хлорида:

$$2NiO + C + 2Cl_2 \rightarrow 2NiCl_2 + CO_2.$$

$$NiO + C + 2Cl_2 \rightarrow NiCl_2 + COCl_2.$$

$$2NiO + CCl_4 \rightarrow 2NiCl_2 + CO_2.$$

$$NiO + CCl_4 \rightarrow NiCl_2 + COCl_2.$$

$$NiO + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_2O$$

Предположение, что реакция для Cl_2 и CCl_4 протекает двумя путями, основано на разном влиянии температуры на механизм процесса хлорирования.

В качестве восстановителя при действии хлора применялся древесный уголь и торф. В этом случае, перед хлорированием, смесь закиси никеля с углем (в присутствии декстрина) и торфа (влажность 85 %) брикетировалась. Сушка брикетов производилась при температуре не выше 200°.

Наряду с установлением влияния вида углеродистого вещества на взаимодействие NiO с хлором, нами изучалась также зависимость скорости процесса от количества добавляемого восстановителя. С этой целью брались различные количества угля (и торфа). Наилучшие результаты, в этих условиях, получены при взятии двойного количества углерода против теоретически необходимого для восстановления NiO до металла с выделением CO. Эти данные и приводятся в работе.

Результаты опытов, иллюстрирующие взаимодействие закиси никеля с хлором, хлористым водородом и парами CCl_4, а также данные по возгонке образующегося хлорида в зависимости от температуры, сведены в табл. 1 и графически представлены на рис. 1—4.

Таблица 1

Хлорирование NiO (Cl_2, HCl, CCl_4) *и отгонка образующегося* $NiCl_2$

Темп. опыта, °C	Продолжительность опыта, в мин.				Превратилось NiO в хлорид, в %				Улетучилось $NiCl_2$ от его веса, в %			
	реагент				реагент				реагент			
	Cl_2 + уголь	Cl_2 + торф	HCl	CCl_4	Cl_2 + уголь	Cl_2 + торф	HCl	CCl_4	Cl_2 + уголь	Cl_2 + торф	HCl	CCl_4
400	120	120	120	120	59,8	57,0	9,2	19,9	—	—	—	—
450			"	"			18,6	45,6			—	—
500	120	120	"	"	72,0	67,2	60,6	60,5	—	—	—	—
550			"	"			62,0	62,8			—	—
600	120	120	"	"	83,2	74,5	63,0	64,0	—	—	—	—
650			"	"			68,8	69,5	—	—	8,5	4,1
700	120	120	"	"	93,1	87,8	72,8	74,5	7,4	6,5	18,1	16,2
750			"	"			80,3	79,1	—	—	3,5	24,0
800	40	120	"	"	100	100	90,8	88,2	100	100	100	100
850			80	75			100	100			100	100
900	25	30	50	60	100	100	"	"	100	100	"	"
950			25	30			"	"			"	"

Как и следовало ожидать, хлор, хлористый водород и CCl_4 проявляют высокую активность к закиси никеля уже при низких температурах. Например, для этих условий обнаружено начало реакции, для HCl при 100°, CCl_4—140° и Cl_2 (в присутствии угля) — 230°. При указанной температуре для каждого реагента хлорируется около 2 % (из 0,5 *г*) NiO.

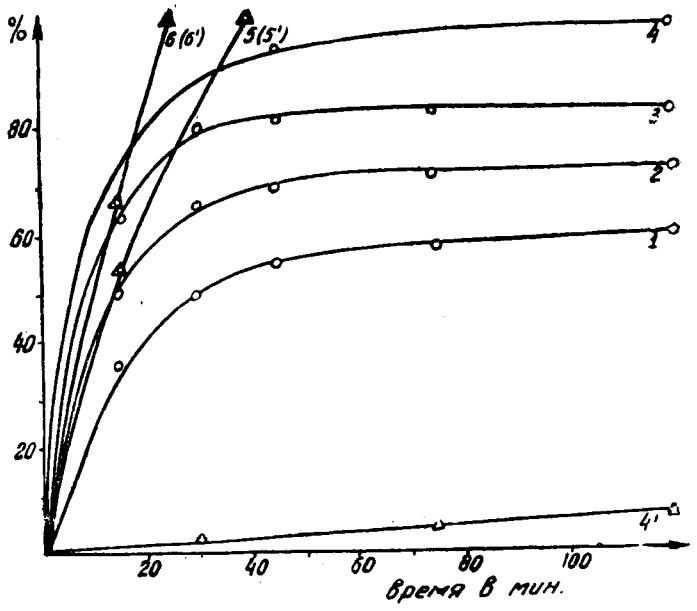


Рис. 1. Превращение NiO в $NiCl_2$(1—6) (под действием хлора) и отгонка образующегося хлорида (4'—6') при температурах (°C): 400(1), 500(2), 600(3), 700(4,4'), 800(5,5') и 900(6.,6')

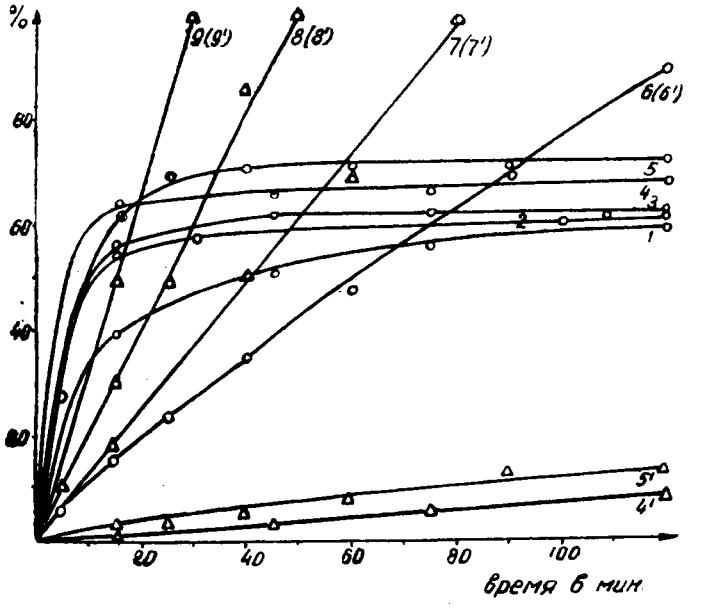


Рис. 2. Превращение NiO в $NiCl_2$ (1—9) (под действием HCl) и отгонка образующегося хлорида (4'—9') при температурах (°C): 500(1), 550(2), 600(3), 650(4,4'), 700(5,5'), 800(6,6'), 850(7,7'), 900(8,8') и 950(9,9')

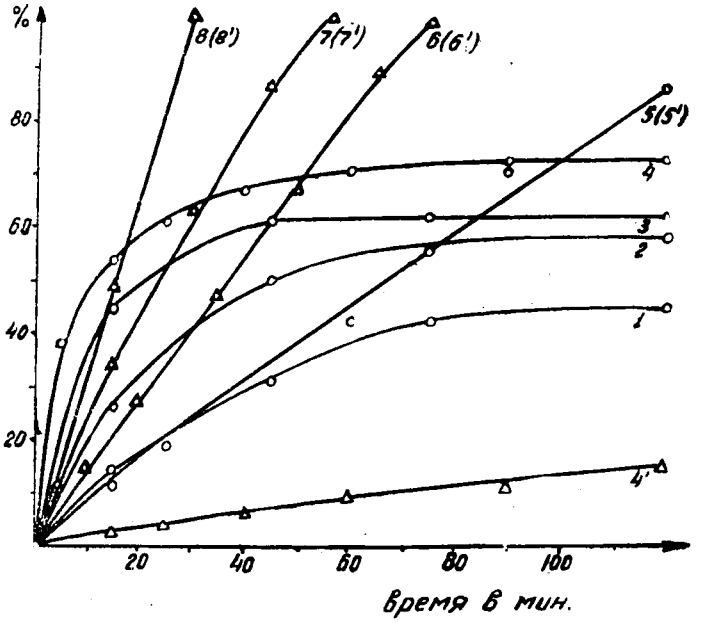


Рис. 3. Превращение NiO в $NiCl_2$(1—8) (под действием CCl_4) и отгонка образующегося хлорида (4'—8') при температурах (°C): 450(1), 500(2), 600(3), 700(4,4'), 800(5,5'), 850(6,6'), 900(7,7') и 950(8,8')

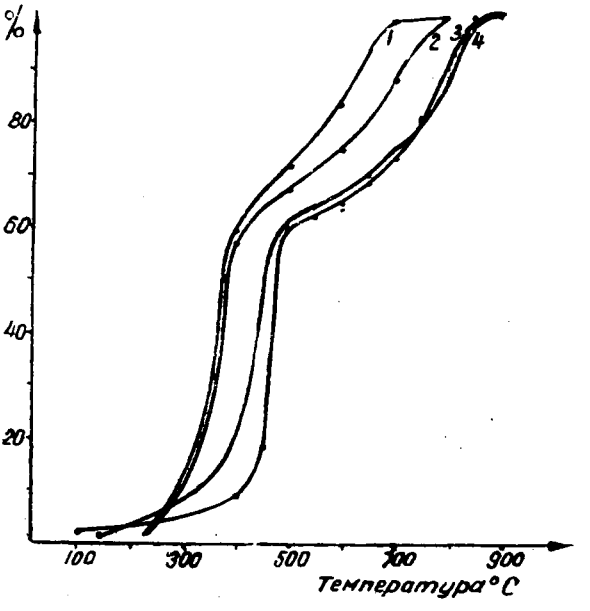


Рис. 4. Зависимость % превращения NiO в $NiCl_2$ от температуры. Кривые для хлора (1—с углем, 2—с торфом), четыреххлористого углерода (3) и хлористого водорода (4)

Интересно при этом заметить, что взаимодействие CCl_4 начинается при более низкой температуре, чем температура его диссоциации (420°). Вероятно, в данном случае закись никеля катализирует процесс распада CCl_4, снижая тем самым температуру его диссоциации, а следовательно, и температуру начала реакции.

Повышение температуры во всех случаях (но далеко не одинаково) значительно увеличивает степень превращения NiO в хлорид. Например, при 400° (табл. 1) процент превращения навески NiO достигает в течение 2-х часов, для хлора в присутствии угля (и торфа) — 59,8 (и 57,0), CCl_4 — 19,9 и HCl — 9,2. При 900° та же навеска NiO хлорируется уже полностью, причем соответственно за 25 (и 30), 50 и 60 мин.

Особенно быстрое увеличение скорости реакции с ростом температуры характерно для хлора. Последнее можно объяснить тем, что закись никеля в брикетах имеет более развитую поверхность, чем в случае действия HCl и CCl_4. Следует указать при этом, что вопреки нашему предположению, брикеты, приготовленные с торфом при прочих одинаковых условиях, хлорируются несколько труднее, чем с древесным углем.

Начиная с 500° степень превращения NiO для всех хлорагентов выравнивается и при более высокой температуре (900°) становится по существу одинаковой.

Наблюдаемое лишь незначительное увеличение степени хлорирования в температурном интервале от 500 до 700° объясняется, по-видимому, тем, что продукт реакции, покрывающий слоем остаток NiO, тормозит процесс. На это же указывает и вид кривых превращения (рис. 1—3) при этих температурах.

Интересно, что в начальный период (до 15 мин.), процесс в этом случае протекает с большим превращением, чем для температур (800—900°), при которых продукт отгоняется в ходе процесса, т. е. не лимитирует скорость реакции. По-видимому, образующийся $NiCl_2$ является передатчиком хлора, что и способствует ускорению реакции. Вместе с тем, по мере увеличения слоя продукта, последний достигает такой толщины, что начинает препятствовать диффузии хлорагента к NiO, в связи с чем относительная скорость реакции уменьшается.

Совершенно по-иному протекает процесс при температурах (800° и выше), когда хлорид улетучивается по мере его образования, т. е. не накапливается в остатке вместе с NiO. В этом случае закись никеля в ходе всего процесса подвергается непосредственному воздействию хлорирующего газа, в силу чего скорость реакции (для всех реагентов) значительно возрастает (табл. 1).

Характеризуя летучесть образующегося хлорида никеля укажем, что она становится заметной в атмосфере хлора и паров четыреххлористого углерода при 640°, в потоке хлористого водорода при 620°. При 700—750° возгонка хлорида еще незначительна, но с повышением температуры она настолько быстро возрастает, что при 800°, в условиях опыта, для всех реагентов наблюдается полное улетучивание хлорида никеля. Однако заметим, что при этой температуре, хотя и представлено (рис. 1—3) превращение NiO в $NiCl_2$ и отгонка последнего как одновременно протекающий процесс, в действительности же некоторая часть хлорида продолжала оставаться длительное время вместе с NiO, и лишь к концу опыта хлорид отгонялся полностью. При температуре 850° (и выше), во всех случаях, образование хлорида никеля и его возгонка происходит практически одновременно.

Как и предполагалось, в результате хлорирования закиси никеля хлором, хлористым водородом и парами четыреххлористого углерода образуется безводный хлорид никеля. Сублимированный хлорид никеля представляет собой блестящие чешуйки желто-коричневого цвета.

Конденсация его (для опытов с температурой 800—900°) происходит в интервале температур 770° и ниже. Выделившаяся при реакции вода, в случае действия хлористого водорода на закись никеля, в условиях опыта к хлориду не присоединяется.

Таким образом, при превращении закиси никеля в хлорид, а следовательно и при извлечении ее из руд и других материалов, может быть успешно применен не только хлор, но и хлористый водород и четыреххлористый углерод. По-видимому, используя указанные реагенты и их различную активность к другим окислам металлов, можно путем фракционной разгонки выделить никель из руд в виде чистого хлорида.

Хлорирование может быть проведено при низких температурах (500—700°) с последующим выщелачиванием хлорида никеля или при высоких — (800—900°), когда хлорид отгоняется и конденсируется в виде безводной соли. В связи с быстрым ростом производства электроэнергии и других достоинств метода хлорирования, последний способ следует считать наиболее перспективным.

Обобщая полученные данные по кинетике реакций хлорирования закиси никеля хлором, хлористым водородом и четыреххлористым углеродом (табл. 2), можно подметить следующие закономерности.

Таблица 2

Кинетические данные реакций хлорирования закиси никеля хлором, хлористым водородом и CCl_4.

Реагент	Темп. опыта °С	Значение „n" из ур. $\alpha = 1-e^{-\kappa t^{n}}$	K-конст. скорости из ур. $\alpha = 1-e^{-\kappa t^{n}}$	$\bar{K}$—сред. знач. конст. скорости (по $\bar{\kappa} = n\kappa^{\frac{1}{n}}$)	E—энергия активации в *ккал/моль*
Cl_2	700	0,68	0,1900	0,0395	
(в присутствии угля)	800	1,17	0,0309	0,0600	12,8
	900	1,38	0,0263	0,0996	
(в присутствии торфа)	700	0,38	0,3630	0,0261	
	800	1,00	0,0430	0,0430	19,6
	900	1,86	0,0038	0,0935	
CCl_4	700	0,41	0,2290	0,0120	
	800	1,12	0,0117	0,0195	
	850	1,18	0,0118	0,0274	
	900	1,44	0,0098	0,0580	31,8
	950	1,63	0,0083	0,0856	
HCl	700	0,70	0,1550	0,0078	
	800	0,96	0,0132	0,0114	
	850	1,14	0,0120	0,0238	
	900	1,39	0,0100	0,0505	37,3
	950	1,70	0,0072	0,0935	

Прежде всего нужно отметить, что все процессы характеризуются довольно высокими значениями констант скорости. Причем, константы скорости (их средние значения) во всех случаях находятся в прямой зависимости от температуры опыта. Например, для хлора, действующего в присутствии угля, при повышении температуры от 700 до 900° константа скорости увеличивается от 0, 0395 до 0,0996, т. е. примерно в три раза. Аналогичные изменения происходят и для других реагентов.

Интересно, что для констант скорости, рассчитанных по уравнению $\alpha = 1 - e^{kt^{n}}$ наблюдается, как правило, обратная зависимость от температуры, т. е. с ростом температуры они уменьшаются. Это противоречит опытным данным. И, вместе с тем, еще раз показывает правильность введения Саковичем [9], для расчета действительных констант скорости, соотношения $k = nk^{\frac{1}{n}}$

Величины n, характеризующие также процесс, для всех реагентов с ростом температуры увеличиваются. Причем, для температур (до 800°), при которых образующийся хлорид не отгоняется или отгоняется, но неполностью, они меньше единицы. Когда же хлорид улетучивается весь по мере его образования (800—900°), значения $n \geqslant 1$. Такие числовые значения n указывают на то, что в первом случае процесс идет в диффузионной области, во втором — в кинетической.

Энергии активации изучаемых процессов, полученные для данных условий, имеют сравнительно малые значения (табл. 2). Так, для хлора энергия активации равна 12,8 и 19,6 *ккал/моль*, для CCl_4 и HCl соответственно — 31,8 *ккал/моль* и 37,3 *ккал/моль*. Вместе с тем, по этим данным (путем сравнения) невозможно установить, с каким из реагентов процесс идет легче, с каким труднее, так как методика исследования для каждого из них была разной. Однако, учитывая эти сравнительно малые значения энергии активации и относительно высокие константы скорости процессов, нетрудно придти к выводу о возможности практического использования данных процессов.

Известно, что наиболее правильной характеристикой, отображающей условия протекания того или иного процесса, является изменение изобарного потенциала. Имея это в виду, с целью выяснения сравнительной активности хлора, хлористого водорода и четыреххлористого углерода к закиси никеля, мы для каждого процесса произвели расчет изменения изобарного потенциала (ΔZ). Полученные данные представлены графически на рис. 5.

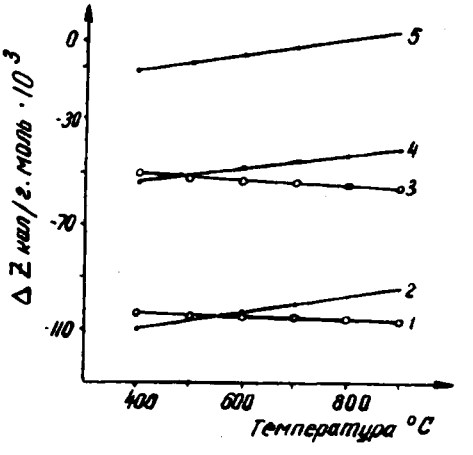


Рис. 5. Изменение изобарного потенциала (ΔZ) для реакции взаимодействия NiO с Cl_2, CCl_4 и HCl в зависимости от температуры.
1. $2NiO + CCl_4 \rightarrow 2NiCl_2 + CO_2$
2. $2NiO + C + 2Cl_2 \rightarrow 2NiCl_2 + CO_2$
3. $NiO + CCl_4 \rightarrow NiCl_2 + COCl_2$
4. $NiO + C + 2Cl_2 \rightarrow NiCl_2 + COCl_2$
5. $NiO + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_2O$

Расчеты изменения изобарного потенциала в температурном интервале 400—900° показали следующие результаты: для хлора ΔZ изменяется от — 108,9 *ккал/моль* до — 94,5 *ккал/моль* (2) и от — 53,8 *ккал/моль* до — 41,4 *ккал/моль* (4), для CCl_4 — соответственно от — 104,2 *ккал/моль* до — 106,8 *ккал/моль* (1) и от 51,1 *ккал/моль* до — 55,7 *ккал/моль*, и для HCl — от—11,0 (800°). Следовательно, по активности хлорирующих реагентов к закиси никеля, установленной таким образом, их можно расположить в ряд:

$$CCl_4 > Cl_2\ (C) > HCl$$

Интересно, что только в случае применения CCl_4 с ростом температуры ΔZ возрастает (рис. 5) По-видимому, в этом направлении снижа-

ется энергия активации данного процесса. При действии же Cl_2 (в присутствии угля) и HCl наблюдается обратная зависимость изменения ΔZ от температуры.

Любопытно также заметить, что при взаимодействии CCl_4 и Cl_2 (C) с NiO, идущего с образованием в качестве побочного продукта CO_2, процесс протекает в более выгодных условиях, чем при образовании фосгена. Вероятно, в данном случае фосген является как бы промежуточным продуктом, вступающим затем в реакцию с закисью никеля с образованием углекислого газа.

Выводы

1. Изучено хлорирование закиси никеля хлором, хлористым водородом и парами CCl_4 в интервале температур от 400° до 950°. Для каждого из процессов (при температурах 700—950°) рассчитаны константы скорости и энергия активации.

2. Установлено, что все хлорирующие реагенты довольно активно воздействуют на закись никеля с образованием безводного хлорида никеля.

3. Показано, что превращение NiO в $NiCl_2$ под действием Cl_2, HCl и паров CCl_4 при всех температурах (400—950°) может быть доведено до 100 %. Причем, при температурах до 800° это может быть достигнуто путем выщелачивания хлорида, выше — возгонкой и конденсацией его.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уразов Г. Г «Металлургия никеля», 1935.
2. Бердников А. Е. «Цветные металлы», 1938, 9.
3. Лосев К. И. «Цветные металлы», 1940, 2.
4. Богацкий Д. П. ДАН СССР, 1944, 2, 45; Изв. АН СССР, ОТН, 1941, 9; ЖПХ, 1944, 17, 6, 1947, 20, 2; ЖПХ, 1958, 31, 2—3.
5. Уразов Г. Г., Богацкий Д. П. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 9.
6. Wasmuht Z. Angew Chem, 1930, 43, 98.
7. Бунтин А. П., Ивашенцев Я. И. Ученые записки ТГУ, 1958, 34.
8. Ивашенцев Я. И. Хлорирование ильменитового концентрата. Труды ТПИ (в печати).
9. Сакович Г. В. Кандидатская диссертация. Томск, 1956.

Поступила 8/III-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. А. КАТАЕВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ РТУТИ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

(В выполнении экспериментальной работы принимала участие студентка V курса Е. В. Носкова)

Явление растворения веществ составляет основной интерес теории растворов, интенсивно развивающейся в настоящее время. По растворимости различных веществ в различных растворителях накоплен большой экспериментальный материал.

Значительно меньше в литературе экспериментальных данных и теоретических обобщений по скорости растворения твердых веществ в различной среде в особенности для веществ солеобразного характера. Некоторые данные по этому вопросу можно найти в монографии Мельвин-Хьюза [1] и ряде журнальных статей [2]. Важнейшей проблемой в кинетике растворения является проблема взаимосвязи скорости или энергии активации растворения и физико-химических свойств системы. Сделать какие-либо заключения на этот счет по литературным данным нельзя, так как в большинстве случаев, в особенности для твердых веществ солеобразного характера, скорости растворения определяются диффузией растворенных молекул из насыщенного раствора пограничном слое в объем.

В настоящей работе мы поставили целью изучить скорость растворения хлорида и бромида ртути в различных растворителях при различной температуре. В качестве растворителей были взяты вода, этиловый спирт, смеси диоксана с водой и этилового спирта с водой. Этиловый спирт был абсолютирован с окисью кальция. Галогениды ртути были получены по методикам, описанным у Карякина [3]. Для поддержания постоянной температуры использовался термостат ТС-15.

Методика опытов состояла в следующем. Подвергающаяся растворению соль определенной фракции наносилась тонким слоем на дно стеклянного цилиндра, предварительно смазанного клеем БФ-2. После высыхания клея кристаллики соли прочно удерживались даже при сильном вращении в растворе. Далее цилиндр с помощью мотора приводился во вращение и опускался в реакционный стаканчик с растворителем (объем 20 *мл*), нагретым до определенной температуры. Через определенные промежутки времени отбирали пробу для анализа по 0,5 *мл*. Анализ проводился на галоген по методике, описанной в литературе [4].

Ниже приводятся данные по влиянию температуры на скорость растворения хлорида и бромида ртути в различных растворителях (см. табл. 1 и 2).

В первой графе таблиц указан растворитель, во второй — температура опыта, в третьей — время в секундах, в четвертой — количество соли, перешедшей в раствор ко времени t в *мг*, в пятой — энергия активации. Вместо константы скорости реакции брали величину, обратную времени, необходимую для того, чтобы в раствор перешло определенное количество соли (1,0—0,5 *мг*). Графики в координатах $\lg \frac{1}{t} - \frac{1}{T}$ хорошо укладываются в прямые линии.

Таблица 1

Скорость растворения бромида ртути в различных растворителях

Растворитель	t C	Время в сек.	q, *мг*	E ккал.
Вода	0	45	0,06	
		120	0,14	
		420	0,68	
	18	45	0,32	
		120	0,68	
		420	1,38	
	30	30	0,50	
		120	1,22	
		300	1,94	
	35	30	0,68	
		120	1,38	
		300	2,30	
	40	30	1,22	
		90	1,58	
		120	1,76	
		300	3,02	
				13,4
Этиловый спирт	8	15	2,12	
		60	5,89	
		120	8,97	
	14	10	2,30	
		45	6,48	
		75	7,26	
	22	10	3,02	
		30	6,90	
				9,0
Спирт—вода (1 : 1)	20	30	0,50	
		60	1,04	
		90	1,40	
	30	30	0,86	
		60	1,58	
		90	1,91	
	40	30	1,39	
		60	1,94	
		90	2,48	
				9,4

Прежде чем перейти к обсуждению экспериментальных данных, необходимо сделать несколько замечаний о механизме растворения веществ. Вещество будет переходить в раствор тогда, когда между частицами, его составляющими, и молекулами растворителя будет существовать более или менее значительное взаимодействие. В зависимости

Таблица 2

Скорость растворения хлорида ртути в различных растворителях

Растворитель	t°C	Время в сек.	q, мг	E, ккал
Вода	0°	30	0,40	
		120	2,14	
		240	3,91	
	15	30	1,19	
		120	3,91	
		240	5,00	
	30	30	2,55	
		90	4,20	
		180	5,26	
	40	15	2,55	
		60	4,31	
		120	5,50	9,6
Диоксан—вода (1 : 3)	21	45	0,10	
		180	0,37	
		300	0,65	
	40	30	0,20	
		120	0,65	
		240	1,05	
	60	30	0,51	
		120	1,46	
		240	2,55	9,5
Этиловый спирт	7	10	3,20	
		45	5,50	
		75	5,90	
	14	10	3,74	
		45	6,70	
		75	7,00	
	18	10	4,27	
		90	8,90	5,0
Спирт—вода (1 : 1)	22	15	1,59	
		45	3,36	
		75	4,23	
	40	15	3,07	
		45	5,54	
		75	6,88	6,5

от того, какие частицы твердого вещества будут давать наибольший энергетический выигрыш при переходе из кристалла в раствор за счет взаимодействия с молекулами растворителя, можно ожидать растворение за счет образования:

а) сольватированных ионов — простых и комплексных,

б) сольватированных молекул — простых и ассоциированных,

в) сложных комплексов с прочными связями с молекулами растворителя (химических соединений). Последний случай необходимо выделить отдельно, так как два первых в общем можно, по-видимому, рассматривать как образование комплексов переменного состава.

Реализация того или иного типа растворения зависит в общем от энергетического состояния системы. Можно выделить следующие основные факторы, определяющие механизм растворения: а) природа растворителя (диэлектрическая постоянная, дипольный момент, наличие активных групп, способных к комплексообразованию и т. д.; б) природа растворяющегося вещества (энергия кристаллической решетки, характер химической связи, тип кристаллической решетки, координация и др.; в) температура и др.

Как указывает Семенченко [5], растворимость (N) веществ можно выразить функцией диэлектрических постоянных (ε) растворителя. Тогда все вещества могут быть разделены на три группы. В первую группу входят вещества, для которых реализуется только нисходящая ветвь кривой N — ε. Представителями этой группы являются малополярные молекулы (антрацен, парафин, иодное олово и др.). Вторая группа содержит вещества, для которых кривая N — ε имеет максимум. Полярность веществ этой группы еще невелика. По мере возрастания полярности веществ этой группы максимум сдвигается к растворителям с более высоким значением диэлектрической постоянной. Кривую с максимумом дают стеариновая кислота, азобензол, галогениды и цианид ртути, иодистый литий, стеараты и пальмитаты различных металлов и др.

Третья группа состоит из веществ, для которых кривая N — ε имеет только восходящую ветвь. К этой группе относятся высокополярные вещества — хлорнокислый цезий, хлористые калий, натрий, рубидий, винная кислота, сахар и др.

Эти закономерности и теоретические соображения об энергетической вероятности образования тех или иных частиц в данной среде позволяют сделать заключения о механизме растворения веществ указанных групп. В малополярной среде вещества первой группы растворяются за счет образования сольватированных молекул (или комплексов). Растворение за счет образования ионов может происходить лишь в очень высокополярных средах и, по-видимому, не для всех веществ. Для второй группы веществ, обладающих некоторой средней величиной полярности «молекул» кристалла, в малополярной среде энергетически невыгодно и образование молекул, и образование ионов. По мере возрастания диэлектрической постоянной растворителя возрастает и вероятность разрушения кристалла на молекулы (выигрыш энергии за счет образования сольватов). Дальнейшее увеличение полярности растворителя делает энергетически невыгодным разрушение кристалла на молекулы. Вместе с тем энергия сольватации ионов оказывается все еще недостаточной, чтобы перекрыть энергию разрушения кристалла. Появляется максимум на кривой N — ε. Для веществ третьей группы возрастание полярности растворителя делает энергетически все более выгодным разрушение кристалла на ионы.

Эта картина, конечно, очень приближенна, так как здесь не учитывается более глубокое взаимодействие растворенного вещества с молекулами растворителя с образованием прочных связей, характерных химическим соединениям.

Тем не менее, она позволяет сделать важные заключения об энергии активации процессов растворения различных веществ.

Если растворение веществ первой группы идет с образованием сольватированных молекул, то во всех случаях энергия активации не может

быть больше вандерваальсовой составляющей в энергии решетки, несколько приближаясь к ее величине в случае растворения в высокополярных растворителях и уменьшаясь — в случае малополярной среды. Если механизм растворения ионный (в высокополярных средах), то процесс растворения этой группы веществ должен идти с энергией активации бо́льшей, чем в первом случае.

При растворении веществ второй группы для величины энергии активации остаются те же соотношения, если растворение осуществляется по правой части кривой N — ε . Когда растворение реализуется в растворителях с диэлектрическими постоянными, меньшими чем те, при которых осуществляется максимум растворения (левая часть кривой N — ε), энергия активации будет опять-таки определяться вандерваальсовой составляющей, несколько уменьшаясь по левой части кривой до максимума с ростом полярности растворителя (молекулярный механизм растворения).

Наконец, при растворении третьей группы веществ (ионные решетки или молекулярные, но содержащие большое количество ионных связей) увеличение полярности ратворителя должно приводить к более значительному уменьшению энергии активации (сильное электростатическое взаимодействие между ионами и молекулами растворителя), чем это может быть в случае молекулярного растворения (образование более слабых диполь-дипольных и др. связей).

Перейдем к рассмотрению экспериментальных данных. Прежде всего нужно заметить, что скорость растворения галогенидов ртути изучалась в условиях, далеких от равновесной растворимости. Тем самым практически исключалось влияние растворенных молекул на дальнейший процесс растворения. Во всех растворителях наибольшая скорость растворения у хлорида ртути. Растворители по своему влиянию на скорость растворения могут быть расположены в ряд:

этиловый спирт < смесь спирта с водой < вода < смесь диоксана с водой.

В этом же ряду наблюдается закономерное изменение равновесной растворимости.

Хлорид и бромид ртути по характеру химической связи довольно сильно отличаются от ионных кристаллов. Вследствие глубокой взаимной деформации составляющих эти кристаллы ионов химическая связь в «молекулах» кристалла заметно приближается к ковалентной, причем доля ковалентной связи в бромиде больше, чем в хлориде. На эффект поляризации накладывается, кроме того, дисперсионный эффект Лондона.

Наличие обменных сил приводит не только к увеличению энергии связи, но и усиливает их устойчивость к действию растворителей. Иначе говоря, обменные силы не подвергаются столь же значительному изменению, как силы электростатические. Кроме некоторого различия в «степени ковалентности» химической связи, хлорид и бромид ртути имеют различные кристаллические решетки. Хлорид ртути образует молекулярную решетку с прямолинейными молекулами, связанными в решетке сравнительно слабыми вандерваальсовыми силами. Координационное число ртути равно двум, хлора — одному. Бромид ртути имеет ромбическую слоистую решетку. Атомы брома образуют шаровую упаковку (координационное число ртути равно шести). Атомы ртути располагаются в октаэдрических междуузлиях так, что образуется слоистая решетка. Мы не располагаем данными о величине вандерваальсовой составляющей энергии кристаллической решетки для хлорида и бромида ртути, но для галогенидов кадмия, образующих подобные же решетки вандерваальсова энергия была рассчитана Пинскером [6]. Он пришел

к выводу, что внутри слоев вандерваальсова энергия достигает у всех галогенидов кадмия порядка 37—38 *кал*. Между слоями ее величина имеет порядок 5—7 *ккал/моль*. Для бромида ртути, имеющего такую же решетку и координацию, как хлорид кадмия, эта энергия должна быть такого же порядка, а для хлорида ртути дисперсионная составляющая и внутри слоев и между слоями значительно меньше.

Эти данные и заключения, сделанные выше, относительно энергии активации в зависимости от типа растворения позволяют объяснить своеобразное изменение энергии активации процессов растворения галогенидов ртути в различной среде.

И для хлорида, и для бромида кажущаяся энергия активации наибольшая при растворении в воде (соответственно 9,6 и 13,4 *ккал*.), а наименьшая в этиловом спирте (соответственно 5,0 и 9,0 *ккал*.) В смеси этилового спирта и воды (1:1) энергия активации несколько больше, чем в абсолютном этиловом спирте для хлорида ртути (6, 5 и 5,0) и почти одинаковы для бромида (9,4 и 9,0), причем по абсолютной величине энергия активации для бромида опять выше. В воде растворение идет и в том, и в другом случае за счет образования гидратированных ионов (ионный механизм растворения) и молекул.

Так как у бромида выше координация и больше составляющая обменных сил, чем у хлорида, энергия активации растворения соответственно выше. В этиловом спирте растворение обусловлено главным образом, по-видимому, образованием сольватированных молекул, и энергия активации должна определяться вандерваальсовой составляющей (взаимодействия между молекулами внутри слоя и между солями). Но последняя значительно меньше, чем полная энергия решетки, и поэтому энергия растворения по этому механизму становится меньше, чем в случае ионного разрушения решетки. Это же объясняет, почему при растворении хлорида энергия активации меньше, чем в случае растворения бромида.

Следует заметить еще, что в общем случае равновесная растворимость не определяет энергии активации. Растворимость хлорида и бромида ртути в воде отличается в тринадцать раз, в то время как энергии активации растворения близки (9,6 и 13,4 *ккал*). Скорость растворения (и растворимость) бромида ртути в спирте и в смеси спирта и воды различаются очень заметно, а энергии активации примерно равны.

Это может быть объяснено только тем, что механизм растворения остается прежним, а свойства среды изменились не настолько существенно, чтобы взаимодействие между частицами растворяющегося вещества и молекулами растворителя изменилось значительно.

Выводы

1. В работе рассмотрены некоторые вопросы механизма растворения веществ. Высказаны предположения о влиянии различных факторов на скорость и энергию активации процессов растворения.

2. Экспериментально изучена скорость растворения хлорида и бромида ртути в различных растворителях в зависимости от температуры. Установлено, что во всех случаях скорость растворения лежит в кинетической области.

3. Обсуждается влияние характера химической связи и координации в кристаллах на скорость и энергию активации растворения. В случае ионного разрушения кристалла энергия активации тем больше, чем больше степень ковалентности связи и координация, при молекулярном разрушении энергии активация тем меньше, чем меньше координация и величина дисперсионной составляющей в энергии решетки.

4. Установлено, что в общем случае равновесная растворимость не определяет энергии активации процесса растворения.

5. Для одного и того же вещества изменение равновесной растворимости (и скорости растворения) может не сказаться заметно на энергии активации, если механизм растворения остается прежним.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельвин-Хьюз Е. А. Кинетика реакций в растворах, ГОНТИНКТП СССР, М. — Л., 1938.
2. Мюллер Р. Л. ЖФХ, 7, 364, 1936; 7, 388, 1936. М. Товбин, Наукові записки Київского Державного университета ім. Т. Г. Шевченка, № 4, 1939.
3. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
4. Фиалков Я. А. Методы исследования лекарственных веществ, Медгиз, М. 1946.
5. Семенченко В. К. и Шахпаронов М. И. ЖФХ, 22, 243, 1948; 22, 1256, 1948.
6. Pinsker Z. Acta physicochim. 20, 121, 1945.

Поступила 23/VIII-1958 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. А. КАТАЕВ и Б. А. КУЛИКОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА В ВОДЕ

Изучение кинетики процесса растворения позволяет подойти к выяснению механизма более сложных гетерогенных процессов с участием жидкой и твердой фаз, вследствие чего этому вопросу посвящено много работ (см. обзоры 1,2). В большинстве из них растворение трактуется как диффузионный процесс. Вместе с тем, особенности растворения некоторых веществ не могут быть объяснены в рамках диффузионной теории и в ряде работ делается вывод о недиффузионном механизме протекания процесса растворения (2, 3, 4, 5, 6). В этом случае открывается возможность изучать зависимость скорости растворения от физико-химических свойств растворителя и растворяемого вещества. Однако в настоящее время на основании литературных данных трудно сделать какие-либо выводы о характере этой зависимости.

В настоящей работе представлены результаты изучения скоростей растворения в воде фторида, хлорида и бромида свинца в зависимости от температуры, перемешивания и способа приготовления образцов. Эти данные позволяют заключить, что скорость растворения галогенидов свинца определяется недиффузионными факторами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов и общая методика эксперимента

Галогениды свинца были получены одновременным медленным сливанием 2 н.— растворов соответствующего галогенида калия и нитрата свинца в 50 *мл* кипящей воды. Таким образом создавались условия для образования чистых крупнокристаллических осадков. Образцы для растворения приготавливались двумя способами. В первом из компактных блоков, полученных медленной кристаллизацией расплава, вытачивались прямые призмы. Растворению подвергалось только одно из их оснований. Остальные грани были вплавлены в парафиновый цилиндр, который крепился на стеклянной палочке, как показано на рис. 1 (*а*).

Величина растворяемой поверхности приблизительно равна: у образцов из хлорида свинца—0,2 *см*², из бромида—0,8 *см*², из фторида—0,3 *см*². Наиболее определенную поверхность растворения имели образцы из хлорида, так как они вытачивались из монокристаллов.

Во втором способе порошкообразный галогенид наносился на 1 *см*² поверхности слегка оплавленного парафинового цилиндра, укрепленного на стеклянной палочке (рис. 1 (*б*). Для каждого опыта приготавливался новый образец.

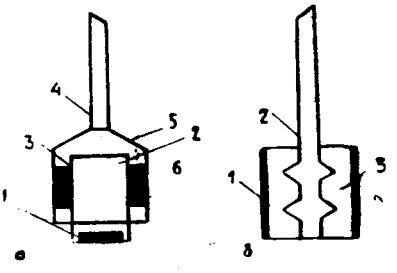


Рис. 1. Способы укрепления образцов:

а) компактный; б) порошкообразный; 1 — образец; 2 — стеклянная палочка, 3 — парафин

Растворение производилось в термостатируемом (термостат ТС 15) цилиндрическом сосуде, где колебания температуры не превышали ±0,05°. Сосуд закрывается пробкой с отверстиями для взвода палочки с образцом и отбора проб. Палочка может приводиться во вращение электромотором. В том случае, когда образец не вращается,

перед отбором пробы в раствор пропускается несколько пузырьков воздуха для перемешивания.

Скорость растворения определялась полярографически по концентрации ионов свинца в растворе. Фоном служил 0,5 м раствор сегнетовой соли.

Во всех случаях кривые растворения компактных образцов представляют собой прямые линии, что и следовало ожидать, так как растворение производилось в области концентраций раствора, на два порядка меньших равновесной.

Прямые, как правило, смещены относительно начала координат (рис. 2).

В тех случаях, когда образцы между опытами хранились на воздухе, прямые проходят ниже начала координат (рис. 2, кривые 1, 2, 4).

Вероятно, это связано с тем, что поверхность образцов по мере испарения остающейся на ней воды частично покрывается новой фазой из труднорастворимых оксигалогенида или гидроокиси свинца, образующихся вследствие гидролиза галогенида, благодаря чему ее реакционная способность уменьшается. Однако регенерация поверхности завершается в течение нескольких минут от начала растворения образца, после чего скорость растворения становится постоянной. При хранении образцов в насыщенных растворах соответствующих солей гидролиз, повидимому, не доходит до фазообразования. В этом случае реакционная способность поверхности образцов не изменяется, кинетические кривые проходят даже выше начала координат в связи с тем, что вместе с образцом в растворитель вносится некоторое количество растворенного галогенида (рис. 2, кривая 5).

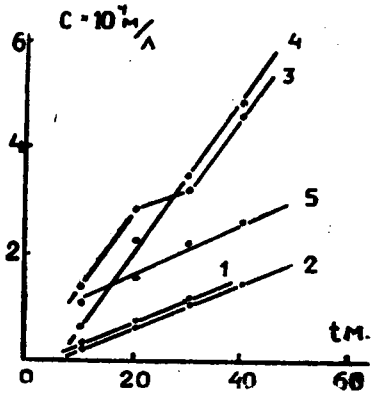


Рис. 3 Кинетические кривые растворения хлорида свинца при температуре 20°

Поэтому во всех случаях между опытами образцы хранились в насыщенных водных растворах галогенидов свинца. Перед растворением они споласкивались водой.

Другой характерной особенностью скорости растворения компактных образцов из галогенидов свинца является ее увеличение с возрастанием интенсивности перемешивания раствора.

В опытах 1, 2, 5, (рис. 2) образец не вращается.

В опыте 4 (рис. 2) образец вращается со скоростью 120 *об/мин*. В опыте 3 (рис. 2) вращение производится первые 20 минут и в период с 30 минуты до 40 минуты от начала растворения.

Однако при одинаковой скорости вращения образца и постоянной температуре имеет место хорошая воспроизводимость результатов. (опыты 5, 2, 1 и 3, 4, рис. 2).

Растворение порошкообразных образцов производилось также в очень разбавленных растворах и кинетические кривые растворения представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат.

Скорость растворения зависит от перемешивания, но при одинаковой скорости вращения образца можно достигнуть хорошей воспроизводимости результатов (табл. 5).

Влияние температуры на скорость растворения хлорида свинца

изучалось при вращении компактных образцов со скоростями 120 *об/мин* и 1400 *об/мин* и без вращения образцов.

Результаты опытов приведены в табл. 1, 2, 3 и рис. 3; они дают возможность вычислить значение энергии активации растворения хлорида свинца в воде в интервале температур 1—35°С.

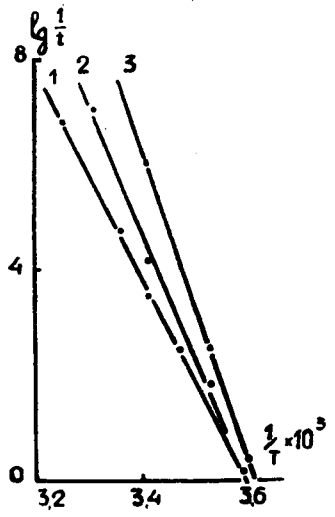


Рис. 3. Температурная зависимость в полулогарифмических координатах для хлорида свинца

В наших опытах скорость растворения хорошо описывается уравнением нулевого порядка:

$$k = \frac{M}{t \cdot s}, \text{ где}$$

k — константа скорости растворения, M — количество растворенного вещества в молях, t — время от начала растворения в сек, s — величина растворяемой поверхности в $см^2$.

Поэтому при расчетах энергии активации использовались вместо констант скоростей растворения значения $1/\tau$ (τ — время установления определенной концентрации раствора при различных температурах).

Зависимость $\lg \frac{1}{\tau}$ от $\frac{1}{T}$ хорошо подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 3).

Расчет энергии активации растворения приводит к значениям:

$$E_{n=0} = 9.5 \text{ ккал/моль},$$

$$E_{n=120} = 11.0 \text{ ккал/моль},$$

$$E_{n=1400} = 12.5 \text{ ккал/моль}.$$

(n — число оборотов в минуту).

Даже наименьшее из них значительно превышает теплоту диффузии ионов в воде (4,2 *ккал/моль*), что явно указывает на недиффузионный характер лимитирующей стадии процесса растворения.

Зависимость скорости растворения от интенсивности перемешивания раствора связана, по-видимому, со сносом микрокристаллических частиц с поверхности образцов. Снос должен быть тем большим, чем больше при данных условиях поверхность разъедается растворителем, т. е. чем больше скорость растворения соли. Вот почему при высоких температурах завышение измеряемой константы скорости растворения от ее действительного значения должно быть большим, чем при низких температурах.

Вследствие этого и значение энергии активации растворения, измеряемое в условиях перемешивания растворителя, должно быть завышенным.

На рис. 4 графически показано изменение измеряемого значения энергии активации E с увеличением скорости вращения образцов n *об/мин*.

Скачкообразное возрастание в начале графика указывает, по-видимому, на то, что снос частиц начинается лишь при достижении некоторой скорости вращения образцов $n < 120$ *об/мин*.

В этот момент и „подскакивает" измеряемое значение E.

В связи с этим значение E, измеряемое при отсутствии перемешивания раствора, следует считать наиболее близким к средней для данного интервала температур величине энергии активации лимитирующей стадии процесса растворения.

Представляло интерес выяснить, насколько энергия активации растворения чувствительна к различию в способах приготовления образцов, можно ли ее считать в некоторой мере постоянной для одного и того же растворителя, растворяемого вещества и для данного интервала температур.

С этой целью была изучена температурная зависимость скорости растворения порошкообразного хлорида свинца в интервале температур 0,5°—30° С и при вращении образцов со скоростью 1400 *об/мин*. Данные опытов приведены в табл. 5. Зависимость $\lg \frac{1}{\tau}$ от $\frac{1}{T}$ хорошо описывается уравнением Аррениуса.

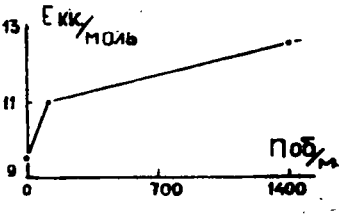


Рис. 4. Зависимость энергии активации растворения хлорида свинца от скорости вращения образцов

Вычисляемое значение E равно 12,3 *ккал/моль*. Таким образом, в наших опытах различие в способах приготовления образцов практически не сказалось на величине средней энергии активации растворения.

В табл. 6 приведены результаты растворения поликристаллической призмы из бромида свинца без вращения. В ходе каждого опыта происходило небольшое увеличение поверхности растворения, что приводило к некоторому увеличению скорости растворения в последующем идентично проведенном опыте. Поэтому последовательно проводилось лишь 2 опыта при различных температурах (2 и 3, 5 и 6, 7 и 8). В паре опытов 2 и 3 первый проведен при более высокой температуре, чем второй, и, следовательно, расчет энергии активации растворения по результатам этих опытов приведет к заниженному значению. В парах опытов 5 и 6, 7 и 8 первый опыт приведен при более низкой температуре, чем второй, результаты их дают завышенное значение энергии активации.

Опыты приведены при температурах: 5°, 12,5°, 15°, 25°. Вычисление энергии активации растворения приводит к значениям:

$$E_{\text{опыты } 2-3} = 9{,}7 \text{ ккал/моль}; \qquad E_{\text{опыты } 5-6} = 12{,}3 \text{ ккал/моль};$$

$$E_{\text{опыты } 7-8} = 12{,}3 \text{ ккал/моль}.$$

Среднее значение E в интервале температур 5°—25° равно 11 *ккал/моль*. Высокое значение E показывает, что при растворении бромида свинца в воде процесс протекает недиффузионно.

Влияние температуры на скорость растворения бромида свинца при перемешивании изучалось путем измерения скорости растворения порошкообразного бромида при температурах 13, 14, 15, 18° С и при вращении образцов со скоростью 1400 *об/мин*.

Результаты представлены в табл. 7 и на рис. 5. Значение E, получаемое из этих данных, равно 21 *ккал/моль*.

Как видно, значение энергии активации растворения бромида свинца, измеряемое в условиях перемешивания раствора, еще в большей степени завышено, чем у хлорида свинца.

Скорость растворения фторида свинца в зависимости от темпе-

ратуры также изучалась без перемешивания раствора и при перемешивании.

В табл. 8 и на рис. 6 представлены результаты опытов по растворению компактного образца из фторида свинца при температурах 15 и 35° С без вращения. Они позволяют вычислить среднее для изученного интервала температур значение энергии активации растворения. Оно оказывается равным 7,0 *ккал/моль*.

В табл. 9 и на рис. 6 представлены результаты опытов по растворению порошкообразного фторида свинца при температурах: 1, 10, 19, 30°С и при вращении образцов со скоростью 120 *об/мин*.

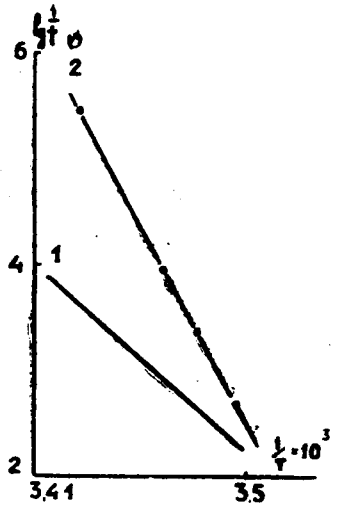


Рис. 5. Температурная зависимость в полулогарифмических координатах для бромида свинца

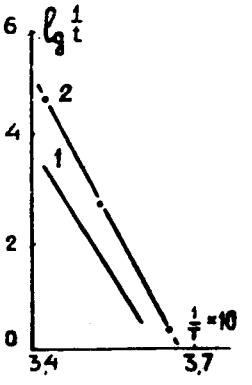


Рис. 6. Температурная зависимость в полулогарифмических координатах для фторида свинца

Вычисление E приводит к значению 8 *ккал/моль*. Эти данные свидетельствуют о том, что и в случае растворения фторида свинца в воде процесс имеет недиффузионный механизм. Вместе с тем, значение E, измеряемое в условиях перемешивания раствора, мало отличается от значения, полученного при отсутствии перемешивания.

Таким образом, высокие значения энергии активации растворения (у бромида 11 *ккал/м*, хлорида 9,5 *ккал/м* и фторида 7,0 *ккал/м* и малые значения констант скоростей растворения, порядка 10^{-8} *моль/см²·сек*, указывают на недиффузионный характер растворения изученных галогенидов свинца в воде.

Зависимость скорости растворения от перемешивания раствора связана, по-видимому, со сносом микрокристаллических частиц с поверхности образцов, который начинается лишь при их вращении. Снос должен быть тем больше, чем больше при данных условиях скорость растворения соли.

В связи с этим значение энергии активации растворения, измеряемое в условиях перемешивания, оказывается завышенным и тем в большей степени, чем быстрее изменяется скорость растворения соли с температурой.

В табл. 4 показано изменение измеряемого значения энергии активации E с увеличением скорости вращения образцов. У бромида свинца, имеющего наибольшую энергию активации растворения, и значение E возрастает наиболее быстро. Наоборот, у фторида свинца

Таблица 1

Растворение компактного образца хлорида свинца без вращения

N	t°C	t мин	Cx 10⁴ м/л	N	t°C	t мин.	Cx 10⁴ м/л	N	t°C	t мин	Cx 10⁴ м/л
		15	1			15	1,3			30	1,25
1	15,5°			3	25°			5	5°		
		30	1,5			30	2,4			70	2,25
		45	2,1			45	3,35				
		60	2,7							90	2,75
		20	1,35			10	1,6			30	2,1
		40	2,2			20	2,7			46	3
	16°	60	3	4	35°	25	3,85	6	20°	62	3,6
		80	3,75			30	3,7			75	4,2

Таблица 2

Растворение компактного образца хлорида свинца с вращением (скорость 120 об/мин)

N	t°C	t мин.	Cx 10⁴ м/л	N	t°C	t мин.	Cx 10⁴ м/л	N	t°C	t мин	Cx 10⁴ м/л
		15	1,8			15	2,1			5	1,5
1	10,2°	20	2,1	2	20°	20	2,6	3	29°	10	2,4
		25	2,4			25	3,15			14	3,3

Таблица 3

Растворение компактного образца хлорида свинца с вращением (скорость 1400 об/мин)

N	t°C	t мин.	Cx 10⁴ м/л	N	t° C	t мин.	Cx 10⁴ м/л	N	t° C	t мин.	Cx 10⁴ м/л
		3	1,5			5	1,2			3	1
		5	2,4			15	2,4			5	1,5
1	20,2°	7	3,3	2	5°			3	10°	7	1,65
		9	4,2			20	3			9	2

Таблица 4

Изменение E ккал/моль с увеличением скорости вращения образцов

Вещество	Число оборотов в мин.	E ккал/моль	ΔE ккал/моль
Фторид свинца	0	7	1
	120	8	
Хлорид свинца	0	9,5	
	120	11	1,5
	1400	12,5	3
Бромид свинца	0	11	10
	1400	21	

Таблица 5

Растворение порошкообразных образцов хлорида свинца с вращением (скорость 1400 об/мин)

	°C	мин.	Cx 10^3 *м/л*		°C	мин.	Cx 10^3 *м/л*		°C	мин.	Cx 10^3 *м/л*		°C	мин.	Cx 10^3 *м/л*
		5	3,3			1	1,6			1	3			1	5,9
1	0,5°	8	5,3	2	12°	1,5	2,65	3	21°	3	8,9	4	30°	2	8,6
						2	3,5			5	14			3	11,1

Таблица 6

Растворение компактного образца бромида свинца без вращения

	°C	мин.	Cx 10^4 *м/л*		°C	мин.	Cx 10 *м/л*		°C	мин.	Cx 10^4 *м/л*		°C	мин.	Cx 10^4 *м/л*
						5	1,65			3	1,2			6	1,2
		5	1,8			10	2,1			13	1,9			16	2,25
1	17°5			2	17°5			3	5°			4	5°		
		20	3			15	2,7			23	2,4			26	2,4
						20	3,15			33	2,55			36	3,3
		10	0,8			5	1,8			10	3			5	3
5	5°	26	1,6	6	15°			7	5,2		4,8	8	25°		
		40	3,1			35	6,75			25				10	4,9
		55	3,75			50	9,4			40	5,7			15	6,3
										55	6,3				

Таблица 7

Растворение порошкообразных образцов бромида свинца с вращением (скорость 1400 об/мин)

	°C	мин.	Cx 10^3 м/л		°C	мин.	Cx 10^3 м/л		°C	мин.	Cx 10^3 м/л		°C	мин.	Cx 10^3 м/л
1	13°	0,5	1,1	2	14	0,5	1,35	3	15,3°	1	3	4	18°	0,5	2,1
		1	2,2												
		1,5	3,4			2	4,9			1,5	4,35			1	4,2

Таблица 8

Растворение компактного образца фторида свинца без вращения

	°C	мин.	Cx 10^4 м/л		°C	мин.	Cx 10^4 м/л		°C	мин.	Cx 10^4 м/л			°C	Cx 10^4 м/л
1	14°	0,2	0,3	2	15°	0,4	0,51	3	35°	0,6	0,39	4	15,5°	0	0,3
		4	0,39			3,2	0,6			4	0,54			13,5	0,6
		5	0,39			24,5	1,02			5,8	0,63			21,5	0,72
						25	1,02								

Таблица 9

Растворение порошкообразных образцов фторида свинца с вращением (скорость 120 об/мин)

	°C	мин.	Cx 10^5 м/л		°C	мин.	Cx 10^5 м/л		°C	мин.	Cx 10^5 м/л				
1	1°	1	2,2	2	10°	1	3,6	3	19°	1	6				
		2	4			1,12	4,3			2	11				

Недиффузионное протекание процесса растворения изученных галогенидов свинца открывает возможность выявить определенную зависимость энергии активации растворения солей в воде от природы химической связи в них.

Выводы

1. Изучена зависимость скорости растворения фторида, хлорида и бромида свинца от температуры.

2. Показано, что скорость растворения галогенидов свинца лежит в недиффузионной области и определяется кинетическими факторами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Товбін, Haykovi зап. Київского державн. ун-та, 4, 155, 1939.
2. Мюллер Р. Л. ЖФХ т. VII, в. 3, 388, 1936.
3. Ericson—Auren, Z. anorg. Chem. 18,83, 1898; 27, 109, 1901; Z. physik. Chem. 45, 132, 1903; Ericson—Auren u Palmer, Z. physik. Chem., 56, 189, 1906.
4. Drucker, Z. physik. Chem. 36, 693, 1901.
5. Wildermann D. Z. physik. Chem. 30, 348, 1889, 66, 455. 1909.
6. Гапон Е. ЖРФХО. ч. хим. 61, 369, 1929.

Поступила 18/X-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. А. КАТАЕВ и Б. А. КУЛИКОВ

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАСТВОРЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА

Важнейшей задачей теории химического процесса является установление взаимосвязи между константами, характеризующими химический процесс (или его отдельный элементарный акт), и физико-химическими параметрами участвующих в реакции частиц с учетом условий проведения опыта. Хорошо известны трудности теоретических расчетов такого рода. В связи с этим представляет большой интерес экспериментальное выявление важнейших факторов, определяющих кинетику химических реакций, в особенности наиболее существенную ее константу — энергию активации, факторов, зависимых от строения и физико-химических свойств взаимодействующих частиц.

Установление таких взаимосвязей для кинетики растворения веществ представляет во многих случаях непреодолимые трудности в экспериментальном отношении, так как энергия активации растворения оказывается меньше, чем теплота диффузии, т. е. скорость реакции лимитируется не химическим актом растворения, а диффузией продуктов реакции в объем. Тем не менее существует много примеров недиффузионного растворения веществ и в связи с этим — попыток охарактеризовать кинетику растворения не в рамках диффузивной теории, а на основе кинетических представлений.

В настоящей работе обобщены результаты изучения кинетики растворения галогенидов свинца — хлорида, фторида и бромида в зависимости от температуры [1]. Рассчитанные из температурной зависимости энергии активации указывают на недиффузионный характер растворения галогенидов. Существенно, что выявляется определенная связь между энергией активации и характером химической связи между частицами галогенида.

Галогениды свинца были получены одновременным сливанием двунормальных растворов соответствующего галогенида калия и нитрата свинца в 50 *мл* горячей (80—90°С) воды. Таким образом создавались условия получения чистых и крупнокристаллических осадков. Они отфильтровывались и сушились в эксикаторе над хлористым кальцием. Из порошкообразных галогенидов были получены компактные образцы расплавлением и медленной кристаллизацией. В случае хлорида свинца этот метод дал возможность получить монокристаллические блоки хлорида с поверхностью 1,5—2 *см*². Бромид и фторид в компактной форме были поликристаллическими. Из компактных образцов, полученных сплавлением галогенидов, вырезались призмы, поверхность которых полировалась (смоченной в воде ваткой). Призмы закреплялись вплавлением в парафиновый цилиндр, укрепленный на стеклянной палочке. Опыты с хлоридом свинца проводились на монокристаллических прозрачных блоках (в виде призм) последнего.

Методика опытов описана в работе [1].

Растворение галогенидов свинца в воде было изучено в областях, очень далеких от насыщения (максимальная концентрация была на 1—2 порядка ниже равновесной. Кинетика растворения галогенидов подчиняется уравнению «нулевого порядка», что понятно, если учесть вышеуказанное замечание.

Интересные заключения представляется возможным сделать на основании температурной зависимости скорости растворения. В табл. 1 приведены величины энергии активации растворения, полученные из опытов [1] по растворению галогенидов без перемешивания.

Эти цифры с определенностью указывают, что растворение галогенидов лежит не в диффузионной, а в кинетической области, что скорость определяется кинетическими факторами.

Таблица 1

Энергия активации растворения галогенидов свинца

Галогенид	Энергия активации в *ккал/моль*	Степень ковалентности [2]
PbF_2	7,0	0,17
$PbCl_2$	9,5	0,34
$PbBr_2$	11,0	0,38

Следует заметить, что скорость растворения всех галогенидов зависит от перемешивания. Оно объясняется, по-видимому, механическим сносом частиц и субмикронным растворением и, вследствие этого, увеличением общей поверхности растворения, которые будут тем больше, чем больше скорость вращения.

Характерна четкая зависимость энергии активации от степени ковалентности связи между ионами кристаллической решетки галогенида: энергия активации увеличивается прямо пропорционально степени ковалентности связи.

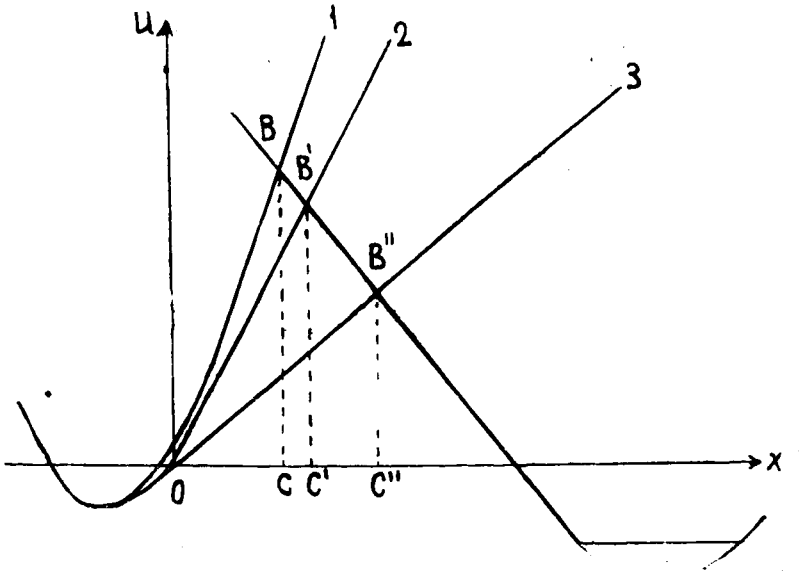


Рис. 1. Возникновение энергетического барьера при растворении

Физический смысл этой связи ясен: увеличение степени ковалентности делает связь более «жесткой» и менее реакционноспособной именно к ионным реакциям (т. е. реакциям, идущим с участием ионов). Ион-дипольные взаимодействия, которые приводят в данном случае к растворению соли, также будут идти с тем большей вероятностью и энергетической легкостью, чем больше полярность связи. Эти соображения легче понять из рассмотрения рис. 1. На этом рисунке показано возникновение энергетического барьера при переходе системы из начального состояния (потенциальная кривая связи в галогениде)

в конечное (гидратированные ионы). На оси ординат обозначена энергия U, на оси абсцисс — координата реакции X.

Крутизна потенциальных кривых (в исходном состоянии) зависит от характера связи, увеличиваясь с ростом ковалентности связей.

Допустим, что увеличение крутизны следует простому закону прямой пропорциональности. Тогда, как следует из рисунка, часть потенциальной кривой галогенида подчиняется уравнению прямой с коэффициентом пропорциональности, прямо пропорциональным степени ковалентности:

$$U = a \cdot x, \tag{1}$$

и

$$a = K \cdot \alpha, \tag{2}$$

где a — угловой коэффициент, K — постоянная, α — степень ковалентности.

Энергетический барьер при растворении возникает при пересечении потенциальных кривых исходного и конечного состояния.

Отрезки BC, $B'C'$, $B''C''$ равны энергии активации растворения соответственно бромида, хлорида и фторида.

Тогда, учитывая (1) и (2), получаем

$$E_1 = BC = K \cdot \alpha_1 \cdot OC = K_1 \alpha, \tag{3}$$

$$E_2 = B'C' = K \cdot \alpha_2 \cdot OC' = K_2 \alpha_2, \tag{4}$$

$$E_3 = B''C'' = K \cdot \alpha_3 \cdot OC'' = K_3 \alpha_3. \tag{5}$$

Если в (3), (4) и (5) подставить экспериментальные значения энергии активации, найденные для галогенидов, то мы получим разумные изменения K_1, K_2 и K_3, связанные с отрезками OC, OC' и OC'' по координате реакции — 29. 8, 28. 0 и 41. 0.

Таким образом, простые соображения о природе влияния характера связи в исходной соли на энергию активации приводят к качественно правильной картине.

По-видимому, эти же соображения могут лечь в основу количественных расчетов, для чего необходимо построить потенциальные кривые с учетом сил связи.

Исходя из развитых представлений о влиянии характера связи на величину энергии активации, можно сделать некоторые предсказания. Так, увеличение ковалентности связи в молекулах конечного продукта должно приводить к сглаживанию в различиях K_1, K_2, K_3 уравнений (3), (4), (5). Тогда, так как $K_1 \approx K_2 \approx K_3$, то $E = K \cdot \alpha$, т. е. связь между энергией активации и степенью ковалентности становится более однозначной.

Далее, уменьшение ковалентности образующейся связи должно значительно уменьшать влияние характера связи исходных веществ на энергию активации реакции.

Наконец в конкретном случае растворения солей свинца можно приближенно оценить то значение степени ковалентности, при котором энергия активации растворения будет меньше 4,6 *ккал*, а реакция будет лимитироваться диффузией. Это будет при степени ковалентности, раза в два меньшей степени ковалентности фторида, т. е. несколько более 0, 08.

В заключение необходимо отметить, что величина потенциального барьера будет зависеть от механизма растворения. При разрушении ре-

шетки по ионному типу необходимо учитывать указанные выше соображения. Если же кристаллическая решетка разрушается с образованием сольватированных молекул (как это, например, будет при растворении молекулярных и им подобных решеток в малополярной среде [3]), при построении потенциальной кривой исходного состояния в первую очередь должны быть учтены межмолекулярные силы внутри слоев (и между слоями), а при построении кривой конечного состояния — силы взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества. И в этом случае характер связи определяет энергию активации процесса растворения [3].

Выводы

1. Показано, что энергия активации растворения имеет отчетливую зависимость от степени ковалентности химической связи в исходных галогенидах. Эта корреляция имеет физическое обоснование и обусловлена механизмом возникновения энергетического барьера (при растворении), величина которого определяется характером потенциальных кривых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Катаев Г. А. и Куликов Б. А. См. настоящий том, стр. 78.
2. Яцимирский К. В. Изв. АН, сер. хим., № 6, 1948.
3. Катаев Г. А. См. настоящий том, стр. 71.

Поступила 20/XI-1959 г.

РУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. А. КАТАЕВ, Б. А. КУЛИКОВ и О. В. ДЕВЯКОВИЧ

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ХЛОРИДА СВИНЦА В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Растворимость твердого вещества, как известно, является функцией условий растворения — температуры, свойств растворителя, состава раствора, а также зависит от природы растворяемого вещества.

Эта зависимость может принимать различную и часто довольно сложную форму. Например, растворимость ионных соединений с увеличением радиуса катиона может либо возрастать, либо уменьшаться, либо проходить через экстремум [1]. Логарифм растворимости ряда неорганических солей линейно зависит от величины диэлектрической постоянной растворителей одинаковой химической природы [2] и т. д.

Объяснить эти зависимости часто затруднительно в связи с тем, что не изучено влияние вышеуказанных факторов на кинетические характеристики двух процессов — растворения и кристаллизации[1]), связанных как прямая и обратная реакции, равновесие которых количественно характеризуется растворимостью.

Интересной зависимостью представляется влияние на растворимость соли одноименных ионов, способных к комплексообразованию с ее составными частями.

Много работ в этом направлении посвящено изучению растворимости хлорида свинца в хлоридных растворах [3]. Кривая растворимости проходит через минимум при увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе (рис. 1) [8]. Минимум на кривой и последующее увеличение растворимости связывается обычно с комплексообразованием.

Наличие различных комплексов свинца с хлорид-ионами в водных растворах констатируется в ряде работ [4, 5, 6, 7]. В данной работе сопоставляются зависимости растворимости и энергии активации растворения хлорида свинца от концентрации соляной кислоты в водном растворе. С этой целью изучена кинетика растворения хлорида свинца в растворах соляной кислоты различной концентрации.

Получение соли, приготовление образцов и методика эксперимента были такими же, как и в работе [9]. Растворение производилось без перемешивания. Измерение скорости растворения осуществлялось полярографически по концентрации ионов свинца в отдельных пробах раствора.

Для этого были построены калибровочные прямые для определения свинца в воде и в растворах соляной кислоты. Фоном для полярографирования служил раствор, содержащий 0,5 *м/л* сегнетовой соли и 1 *м/л* NaOH. Опыты проведены при температурах 0° и 10°. В качестве растворителей использовались вода и растворы соляной кислоты. В ходе каждого опыта происходило некоторое увеличение поверхности растворения.

---

[1]) Примечание: Под кристаллизацией здесь понимается процесс перехода растворенных частиц в кристаллическую решетку.

Поэтому порядок растворения в каждом растворителе был следующим: сначала при 0°, затем при 10, затем снова при 10 и снова при 0°. В результате первые два опыта давали завышенное значение энергии активации растворения, вторые — заниженные значения. Среднее из этих двух принималось за наиболее верное.

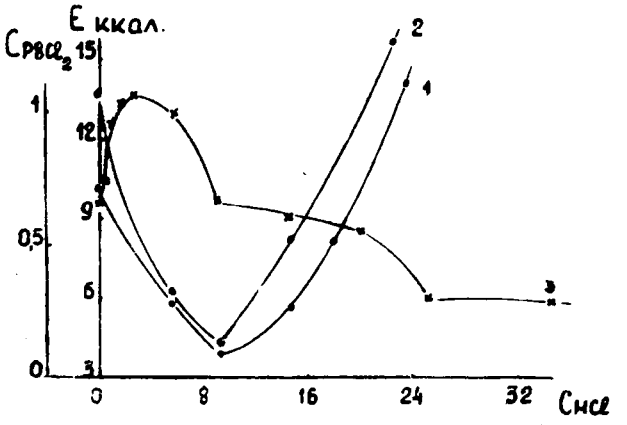


Рис. 1. Зависимость растворимости и энергии активации растворения хлорида свинца от концентрации водного раствора соляной кислоты.
1,2 — растворимость при 0 и 20°С; 3 — энергия активации.

Воспроизводимость опытов представлена в таблицах 1, 2. Приняты следующие обозначения: N—номер опыта, t—температура растворителя по Цельсию, τ—время в минутах, c—концентрация хлорида свинца в растворе в молях на литр, E—энергия активация растворения в *ккал/моль*. В табл. 3 обобщены все опыты.

Как и в предыдущей работе [9], кинетические кривые представляют собой прямые линии, то есть они отражают лишь скорость прямого процесса-растворения. Следовательно, в уравнении растворения $\frac{dm}{dt} = kSc_н - kSc$ членом kSc можно пренебречь. Тогда, в случае диффузионного механизма растворения, для константы скорости получаем выражение $k = \frac{D}{\delta} = \frac{\Delta m}{\Delta t S c_н}$ (1), где D—коэффициент диффузии растворяемого вещества в данном растворителе; δ—толщина диффузионного слоя; S—поверхность растворения; Δm—количество растворенного вещества; t—время растворения; $C_н$ концентрация насыщенного раствора при данной температуре.

При химическом растворении константа скорости характеризуется количеством вещества, растворяемого в единицу времени с единицы поверхности, т. е.

$$k_1 = \frac{\Delta m}{\Delta t S}. \qquad (2)$$

Расчет энергии активации процесса диффузии при использовании константы (1) привел во всех случаях к значениям $E > 6$ *ккал/моль*, что

говорит об отсутствии чисто диффузионного механизма растворения. В связи с этим для расчета констант скорости мы использовали выражение (2). Вычисление E в этом случае дает значение энергии активации поверхностной реакции.

Таблица 1

Растворение хлорида свинца в воде

№	$t°$ C	τ	$C\times10^5$ *м*	E	N	$t°$ C	τ	$C\times10^5$ *м*	E
1	0°	5	2,5		3	10°	5	2,8	9,4
		10	3,2				10	4,6	
		15	4,0				15	6,3	
		20	4,5	10,5			20	8,0	
2	10°	5	2,8		4	0°	5		
		5	2,8				5	2,4	
		10	4,4				10	3,2	
		15	6,2				15	4,0	
		20	8,0				20	4,8	

$E_{ср}$ = 10,0 *ккал/моль*

Таблица 2

Растворение хлорида свинца в 6% растворе соляной кислоты

N	$t°C$	τ	$C\times10^5$ *м*	E	N	$t°C$	τ	$C\times10^5$ *м*	E
1	0°	5	2,8	12,6	3	10°	5	3,2	12,3
		10	3,6				10	5,2	
		15	4,6				15	7,2	
		20	5,4				20	10,2	
2	10°	5	3,6		4	0°	5	3,0	
		10	5,6				10	3,9	
		15	7,6				15	4,8	
		20	10,8				20	5,8	

$E_{ср}$ = 12,5 *ккал/моль*

На рис. 1 изображена зависимость растворимости и энергии активации растворения хлорида свинца от концентрации соляной кислоты в растворе. Изменение энергии активации противоположно изменению растворимости, т. е. в данном случае одной из причин изменения растворимости является соответствующее изменение скорости растворения. С увеличением концентрации соляной кислоты скорость растворения, так же как и растворимость, уменьшается, достигая минимального значения при концентрации 3,5%, затем начинает возрастать. Это можно объяснить

ем, что здесь протекает, по крайней мере, два различных процесса растворения. В первом разрушение решетки вызывается гидратацией поверхностных ионов Pb^{+2}, во втором — комплексообразованием ионов Pb^{+2} с хлорид-ионами.

При небольшой концентрации соляной кислоты преобладает, по-видимому, первый процесс. Адсорбция на поверхности хлорид-ионов все в большей степени затрудняет его, обусловливая увеличение отрицательного заряда поверхности и уменьшение активности Pb^{+2} [10]. Но с ростом концентрации соляной кислоты интенсивность второго процесса, имеющего меньшую энергию активации, возрастает.

В результате, экспериментально определяемое значение энергии активации растворения, достигнув своего максимального значения 3,5 *ккал/моль* при концентрации соляной кислоты 3,5%, начинает уменьшаться.

Таблица 3

Значения энергии активации при растворении хлорида свинца в растворах соляной кислоты

Концентрация соляной кислоты в вес. %	Энергия активации E, *ккал/моль*
0 (чистая вода)	10,0
0,5	10,3
1,0	12,6
2,0	13,3
3,5	13,5
6,2	12,5
9,2	9,2
14,2	8,6
20,0	7,8
25,0	5,7
35,0	5,4

Это снижение E происходит в основном двумя скачками при концентрациях соляной кислоты 9 и 25%, что, возможно, связано с возникновением при данных концентрациях соляной кислоты условий для образования прочных комплексов свинца с хлорид-ионами. При концентрациях соляной кислоты больших 25% растворение переходит в диффузионную область.

Выводы

1. Изучена кинетика растворения монокристаллических блоков хлорида свинца в солянокислых растворах различных концентраций и в воде при температурах 0 и 10°С.

2. Из температурной зависимости скорости получены данные по энергии активации растворения.

3. Обсуждается возможный механизм изменения энергии активации в зависимости от концентрации соляной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. П., ЖНХ, т. III, в. 9, стр. 2053—2059, 1958.
2. Вознесенский С. А. и Биктимиров Р. С., ЖНХ, т. IV, в. 3, стр. 623—625, 1959.
3. Катков Ю. А., Труды института металлургии и обогащения АН Каз. ССР, т. 1, стр. 14—30, 1959.
4. Гордон Б. Е., ЖФХ, т. XV, в. 4, стр. 449, 1941.
5. Papoff Paolo, Riccooboni Luigi, Caliumi Maria, Gazz, chim. ital. 85. N 2, 69—102 (итал.), 1955.
6. Biggs, A. J., Parton H. N., Robinson R. A., J. Amer. Chem. Soc., 77, N 22, 5844—5848 (англ.), 1955.
7. Турьян Я. И. и Чеботарь И. Г., ЖНХ, т. IV, в. 3, стр. 597—605, 1959.
8. Корякин Ю. В. и Ангелов И. И., Чистые химические реактивы, Госхимиздат, стр. 479, 1955.
9. Катаев Г. А. и Куликов А., См., стр. 78, настоящий том.
10. A. James, A. Vanselow, I. Phys. Chem, № 10, 1180—94, 1958.

Поступила 9/V-1961 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. А. КАТАЕВ и Б. А. КУЛИКОВ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ХЛОРИДА СВИНЦА В ВОДЕ

Известно, что так называемые индифферентные электролиты, не имеющие общих с осадком ионов и не склонные к комплексообразованию с ним, влияют на скорость растворения и на растворимость твердого вещества в воде. В связи с большим практическим значением изучения механизма растворения и влияния различных факторов на скорость растворения и растворимость этот вопрос представляет большой интерес. При диффузионном растворении главной причиной изменения скорости под влиянием индифферентных электролитов является изменение вязкости раствора, особенно в межфазовой области [1]. В случае же растворения, лимитируемого химической стадией, механизм действия индифферентных электролитов остается невыясненным. Например, Джеймс и Ванселоу [2] обнаружили увеличение скорости растворения бромида серебра в воде и водных растворах, KBr в присутствии Tl^+ и объяснили это адсорбцией Tl^+, ведущей к уменьшению отрицательного заряда поверхности и облегчению прямого выхода Ag^+ в раствор. Напротив, Дейвис и Нанколлас [3] сообщают, что ряд объемистых органических ионов (нафталин-2—сульфонат, додецилсульфат, бензоат, цетилтриметиламмоний) не влияют на скорость растворения хлорида серебра в воде.

Работа авторов [4] дает основание предполагать недиффузионный механизм растворения хлорида свинца в воде, особенно при интенсивном перемешивании. Интересно было выяснить в этом случае влияние небольших добавок „индифферентных" электролитов (нитраты калия, магния и кальция) на скорость растворения хлорида свинца.

Полученные результаты объясняются на основе представлений об изменении структуры и активности воды в связи с явлениями положительной и отрицательной гидратации [5].

Для растворения был приготовлен компактный цилиндрик из хлорида свинца путем медленной кристаллизации расплава. Растворению подвергалось только одно из оснований цилиндра, что обеспечивало практическое постоянство величины поверхности растворения. Боковая же поверхность была плотно закрыта резиновой трубкой, натянутой на цилиндр. Образец плотно вставлялся в отверстие резиновой пробки, которая, в свою очередь, крепилась в стеклянной чашечке, приплавленной к стеклянной палочке (рис. 1).

Растворение производилось в термостатируемом (ТС-15) цилиндре при температуре 25° С в воде и растворах: нитрата калия (10^{-2} и 10^{-3} м), нитрата магния ($5 \cdot 10^{-4}$ м) и нитрата кальция ($5 \cdot 10^{-4}$ м).

Образец вращался со скоростью 1400 *об/мин*.

Скорость растворения определялась полярографически по концентрации ионов свинца в пробах раствора. Фоном служил 0,5 м раствор

сегнетовой соли. Полученные результаты представлены на рис. 2. Номера кривых указывают, в каком порядке растворялся образец в данных растворах и воде.

Эти данные прежде всего показывают, что индифферентные электролиты оказывают несомненное и различное влияние на скорость растворения хлорида свинца в воде. Ион K^+ увеличивает скорость растворения, а ионы Mg^{+2} и Ca^{+2} уменьшают ее, причем Mg^{+2} в большей степени, чем Ca^{+2}. Это можно объяснить, учитывая, что для K^+ свойственна отрицательная гидратация, в то время как Mg^{+2} и Ca^{+2} гидратированы положительно, причем Mg^{+2} в большей, чем Ca^{+2} [5]. При отрицательной гидратации, характерной для малозарядных и больших ионов, учащаются скачкообразные перемещения молекул воды в непосредственной близости от иона. Это приводит к тому, что в каждый момент времени в пустоты структуры попадает большее количество молекул, по сравнению с чистой водой при этой температуре. Молекулы, попавшие в пустоты, обладают большим запасом потенциальной энергии, слабее связаны с соседними молекулами. В общем, отрицательно гидратируемые ионы вызывают разупорядочивание структуры воды, ослабление связей между ее молекулами. В их присутствии вода становится более реакционноактивной, энергия взаимодействия ее с твердой поверхностью возрастает, что и приводит к возрастанию скорости растворения хлорида свинца в присутствии ионов K^+ по сравнению с чистой водой. В случае положительной гидратации, свойственной многозарядным и небольшим ионам, наблюдаются противоположные явления, приводящие к уменьшению активности воды, в связи с чем и скорость растворения хлорида уменьшается.

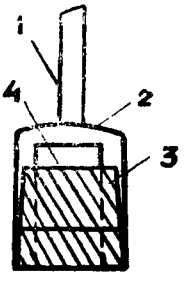


Рис. 1. Крепление образца хлорида свинца.

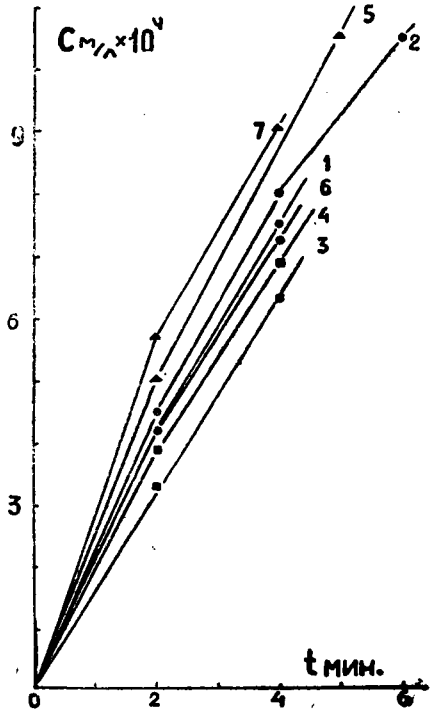


Рис. 2. Кривые растворения хлорида свинца: *1*, *2*, *6* — в воде, *3* — в растворе нитрата магния, *4* — в растворе нитрата кальция, *5*, *7* — в растворе нитрата калия.

Выводы

1. Изучена скорость растворения хлорида свинца в воде и в водных растворах нитратов калия, магния и кальция.

2. Обсуждается механизм влияния индифферентных электролитов

на скорость растворения хлорида свинца. Он связывается с различием в структуре и активности воды в присутствии ионов, обладающих положительной или отрицательной гидратацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Здановский, ЖФХ., **20**, в. 8. 870—879, 1946. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института галургии, в. 21, с. 371, 1949.
2. A. James, A. Vanselow I. Phys. Chem., **62**, № 10, 1180—94, 1958.
3. C. W. Davies, G. H. Nancollas, Trans. Faraday Soc., **51**, № 6, 818—829, 1955.
4. Г. А. Катаев и Б. А. Куликов, этот том, стр. 78.
5. О. Я. Самойлов. Структура водных растворов, электролитов и гидратация ионов. М, Изд-во АН СССР, 1957.

Поступила 19 VIII-1961 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Л. А. АЛЕКСЕЕНКО и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

О РАСТВОРИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Закономерности, наблюдаемые в растворимости соединений редкоземельных элементов, находят объяснение на основе периодического закона и гидратной теории — основных работ Д. И. Менделеева.

Растворение связано с разрушением кристаллической решетки и взаимодействием частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя, идущим через комплексообразование. Факторы, благоприятствующие протеканию этих процессов, способствуют и растворению, т. е. растворение в воде идет тем лучше, чем легче разрушается кристаллическая решетка вещества и чем сильнее выражены гидратационные процессы.

Как известно, ряд лантанидов включает четырнадцать элементов, атомы которых различаются в смысле электронной структуры заполнением уровня 4 *f*. В ряду трехзарядных однотипных по структуре ионов лантанидов при увеличении порядковых номеров происходит уменьшение радиусов, увеличивается напряженность ионного поля. Это сказывается на характере и прочности связей в молекулах их соединений и в кристаллической решетке, на склонности частиц растворяемой соли к диссоциации и гидратации, следовательно, должно отражаться и на растворимости.

В пределах одного класса соединений лантанидов (при рассмотрении солей с одинаковым анионом) с уменьшением радиуса катиона возрастает его поляризующее действие на анион, это уменьшает полярность связи, становится возможным переход от ионной связи к ковалентной и от ионных решеток к молекулярным. С уменьшением радиуса частиц физическая прочность ионных решеток увеличивается (усиливается кулоновское взаимодействие между узлами решетки), а прочность молекулярных решеток уменьшается (ослабляется межмолекулярное взаимодействие между узлами решетки). Таким образом, даже если бы растворимость зависела только от прочностей кристаллических решеток, и то она могла бы для соединений одного класса изменяться немонотонно в ряду лантанидов, могла бы проходить через минимум.

Безусловно, в процессах растворения играют роль и другие обстоятельства. С одной стороны, лантанидная аттракция, приводящая к усилению поляризационного взаимодействия между составными частями молекул, вызывает уменьшение полярности связи, уменьшение склонности молекул к диссоциации; поэтому у однотипных соединений с увеличением порядковых номеров лантанидов возрастает вероятность сохранения имеющихся в растворяемых молекулах связей катионов с анионами, и это должно бы уменьшить растворимость. С другой стороны, увеличение напряженности поля катионов должно приводить

к усилению ион-дипольного взаимодействия ионов лантанидов с молекулами воды, а это должно бы увеличивать растворимость. Таким образом, растворимость является результатом проявления различно направленных факторов.

Учет этих факторов в совокупности дает возможность понять, почему для некоторых классов соединений растворимость в ряду лантанидов уменьшается, для других — увеличивается, для третьих — растворимость в ряду лантанидов сперва уменьшается, затем после прохождения через минимум, находящийся зачастую около гадолиния, возрастает (см. рис. 1). При уменьшении растворимости (например, для диметилфосфа-

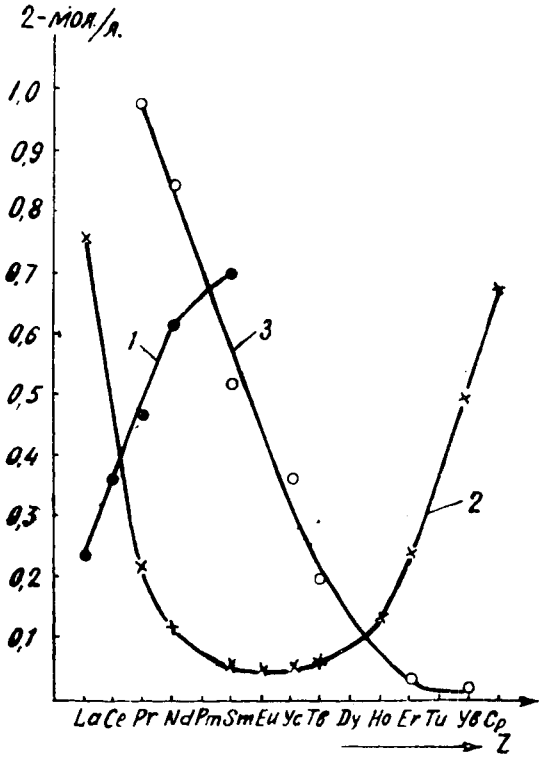


Рис. 1. Кривые изменения растворимости сульфатов, диметилфосфатов и м-нитробензолсульфатов в ряду лантанидов:
кривая 1—$Me[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3$
кривая 2—$Me_2(SO_4)_3$
кривая 3—$Me[(CH_3)_2PO_4]_3$

тов), по-видимому, главную роль играет уменьшение склонности к диссоциации и увеличение прочности ионных решеток. Увеличение растворимости (например, для *m* нитробензолсульфонатов) можно понять, придавая большое значение гидратационным процессам или учитывая уменьшение прочности молекулярных решеток. Кривые с минимумом характерны для броматов, октагидратов сульфатов, нитратов и других соединений [1—3]. Такой ход изменения растворимости, по-видимому, обусловлен в основном изменением прочности решеток, что согласуется с данными о плавкости некоторых соединений [2], а также играют роль процессы диссоциации и гидратации.

В. В. Серебренникову [4] удалось показать, что для селенитов легких р. з. элементов кривая, характеризующая их растворимость (левая часть общей кривой) может быть описана уравнением $\lg L = -[A +$

$B(Z-57)$], где L — растворимость в *мол/л*, Z — порядковый номер, A и B — постоянные (для данного аниона).

Растворимость соединений лантанидов зависит и от природы аниона. Качественно эту зависимость можно наметить так. В общем случае вещества растворимы хуже, если катионы связаны с анионом мало полярной и довольно прочной связью. Тогда при гидратации происходит не просто присоединение молекул воды, а присоединение их за счет оттеснения первоначально связанных с катионом кислотных остатков. Естественно, что такие процессы протекают труднее, чем процессы присоединения молекул воды к свободным ионам. Поэтому растворимость средних солей лантанидов, как правило, уменьшается при увеличении заряда аниона: соли одноосновных кислот хорошо растворимы (например нитраты и хлориды), двухосновных — слабее (например, сульфаты), трехосновных — нерастворимы (например, фосфаты). С этой точки зрения по малой растворимости иодатов можно заключить об образовании ассоциатов $[(JO_3)_3]^{3-}$. Есть основания говорить об ассоциатах $[(BrO_3)_3]^{3}$ и $\{[Fe(CN)_6]_2\}^{6-}$.

В случае солей с одинаковым зарядом аниона растворимость уменьшается со снижением деформирующего действия центрального атома (неметалла) на кислород в кислотном остатке. Уменьшение поляризации кислорода в кислотном остатке приводит к упрочнению связей аниона с редкоземельным катионом и поэтому ведет к понижению растворимости. Так, сульфаты и селенаты более растворимы, чем сульфиты и селениты (см. табл.)

Растворимость (моль/л) сульфатов, сульфитов, селенатов и селенитов лантана и неодима

	$Me_2(SO_4)_3$	$Me_2(SO_3)_3$	$Me_2(SeO_4)_3$	$Me_2(SeO_3)_3$
La	0,750	0,004	0,4386	0,0030
Nd	0,110	0,008	0,4084	0,0014

Растворение соединений лантанидов может быть связано с образованием как аквокомплексов $[Me(H_2O)_n]^{3+}$, так и ацидокомплексов $[Me\ X_n]^{(n-3)}$, а также смешанных ацидоаквокомплексов $[Me\ (H_2O)^{n-m}\ X_m]^{(m-3)}$.

Образование этих комплексных ионов уменьшает концентрацию свободных ионов, из которых состоит соль, произведение растворимости не достигается, происходит растворение. При растворении имеет место своеобразное «соперничество» за связь с катионом между молекулами воды и анионами соли.

В случае ацидокомплексов лантанидов немонотонное изменение растворимости, вероятно, также связано с явлением их гидратации, внедрением молекул воды во внутреннюю сферу ацидокомплекса. Ярким примером могут служить соединения с этилендиаминтетрауксусной кислотой, растворимость которых проходит через минимум, причем правая (восходящая) ветвь кривой относится к растворимости гидратированных ацидокомплексных соединений.

В дальнейшем мы имеем в виду выявить количественно связь между растворимостью соединений лантанидов и радиусами их ионов. Для некоторых рядов катионов такая связь известна. Например, в работе В. П. Васильева [5] рассматривается зависимость растворимости солей щелочноземельных металлов от радиуса катиона. Для лантанидов расчеты затруднены отсутствием некоторых термохимических данных.

Считаем также целесообразным рентгеноструктурное изучение кристаллических решеток соединений лантанидов для прямой оценки возможности перехода от полных ионных решеток к молекулярным с уменьшением радиусов ионов лантанидов.

Выводы

1. Показано, что сопоставление растворимости соединений лантанидов может быть проведено в свете основных идей Д. И. Менделеева — закономерного изменения свойств элементов и гидратной теории.

2. Изменение растворимости соединений лантанидов различных классов рассматривается как следствие изменения прочности кристаллических решеток и склонности частиц растворяемой соли к диссоциации и гидратации.

3. Растворимость солей редкоземельных элементов с кислородными кислотами уменьшается с понижением степени поляризации кислорода неметаллом в анионе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Darmois, G. G. Petit, Compt. rend., 241, № 3, 299, 1955.
2. Vickery R. C. Chemistry of the Lanthanons, 1953, 69 и 113.
3. Marsh I. K. J. Chem. Soc., 1955, 451; Редкоземельные металлы, сб. статей под редакцией Л. Н. Комиссаровой и В. Е. Плющева, Изд. ИЛ, Москва, 145, 1957.
4. Серебренников В. В., Попова В. Т. Известия высш. уч. завед. Физика, № 1, 1958. Изд. Томского университета.
5. Васильев В. П. Журн. неорг. химии, т. 3, вып. 9, 2053, 1958.

Поступила 25/III-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. И. ВАСИЛЬЕВ и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

О РАСТВОРИМОСТИ КАРБОНАТОВ И ИОДАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ

В работе [1, 2] указывается, что растворимость соединений редкоземельных элементов зависит в значительной степени от валентности кислотного остатка и поляризации в нем кислорода неметаллом. Для подкрепления высказанных положений представляет интерес накопление данных по растворимости солей, образованных редкоземельными ионами и анионами различной валентности. В настоящем исследовании приводятся результаты по растворимости карбонатов и иодатов редкоземельных элементов в слабоподкисленной воде.

Экспериментальная часть

Получение исходных веществ. Карбонаты были получены осаждением растворов хлоридов редкоземельных элементов раствором бикарбоната натрия, насыщенного углекислотой. Осадки карбонатов были отфильтрованы и промыты водой, насыщенной углекислотой [3]. Анализ полученных таким образом карбонатов показал, что соотношение редкоземельного элемента к карбонат-иону равно 2:3.

Иодаты редкоземельных элементов были выделены из растворов хлоридов при прибавлении раствора кислого иодата калия. Осадки иодатов были отфильтрованы и промыты водой. Соотношение в них иона редкоземельного элемента и иодат-иона, как показал анализ, соответствовало 1:3.

Растворимость в воде. Методика определения растворимости описана в предыдущей работе [4]. Вода, используемая для определения растворимости, имела pH 5,6—5,7. Содержание иодатов редкоземельных элементов в растворе определялось после подкисления серной кислотой и добавления раствора иодида калия титрованием 0,01 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Содержание в растворе карбонатов редкоземельных элементов было определено осаждением редкоземельных ионов в виде фосфатов с последующим калориметрическим определением фосфора в осадке [5].

Результаты определения растворимости при 25°С карбонатов и иодатов помещены в таблице ниже. Они показывают, что растворимость карбонатов и иодатов имеет одинаковый порядок. От лантана до гадолиния растворимость карбонатов и иодатов уменьшается, а от гадолиния до иттербия возрастает. Растворимость карбоната и иодата иттрия больше, чем растворимость карбоната и иодата гадолиния, но меньше, чем таковая карбоната и иодата диспрозия.

Одинаковый порядок растворимости карбонатов и иодатов подтверждает высказанное в работе [1] предположение, что ион редкозе-

Таблица

Растворимость (L) карбонатов $Ln_2(CO_3)_3$ *и иодатов* $Ln(JO_3)_3$ *в воде при pH 5,6—5,7 и 25°C*

Редкоземельный элемент	Карбонат		Иодат	
	$L \cdot 10^2$, *г/л*	$L \cdot 10^4$, *мол/л*	$L \cdot 10^2$, *г/л*	$L \cdot 10^4$, *мол/л*
La	11,8	2,58	60,5	9,1
Ce	9,7	2,10	59,1	8,9
Pr	8,9	1,93	52,5	7,9
Nd	8,3	1,77	49,1	7,3
Sm	7,8	1,61	47,3	7,0
Gd	7,2	1,45	33,3	4,9
Dy	8,6	1,69	40,5	5,9
Er	10,8	2,10	43,8	6,3
Yb	12,3	2,34	48,4	6,9
Y	6,6	1,85	33,9	5,5

мельного элемента образует с полимеризованным иодат-ионом осадки, которые, вероятно, имеют состав $Ln_2(JO_3)_6$.

Выводы

1. Определена растворимость карбонатов и иодатов редкоземельных элементов в воде с pH 5,6—5,7.

2. На основании одинакового порядка растворимости карбонатов и иодатов высказано подтверждение, что ионы редкоземельных элементов образуют осадки с димером иодат-иона состава $Ln_2(JO_3)_6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Алексеенко, В. В. Серебренников. Этот же сборник, стр. 99.
2. В. В. Серебренников, Химия редкоземельных элементов, т. II, изд. Томского университета, Томск, 1960, стр. 775.
3. В. В. Серебренников, Химия редкоземельных элементов, т. 1, Изд. Томского университета, Томск, 1959, стр. 442.
4. Г. И. Васильев, В. В. Серебренников, ж. неорган. химии, № 12, 2716, 1961.
5. Анализ минерального сырья, под редакцией Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского, ГНТИХЛ, Ленинград, стр. 246—247, 1956.

Поступила 18/X-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

А. М. АЛЕКСАНДРОВИЧ и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

РАСТВОРИМОСТЬ И ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СЕЛЕНИТОВ И СУЛЬФИТОВ ЛЕГКИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Данные о растворимости селенитов и сульфитов редкоземельных элементов до настоящего времени очень скудны. Одним из нас [1] определена растворимость селенитов легких редкоземельных элементов в воде. В. Г. Чухланцевым и Г. П. Томашевской [2] определена растворимость в разбавленных минеральных кислотах только для селенита церия. Ваккери [3] указывает, что растворимость сульфитов редкоземельных элементов в воде изменяется приблизительно от 0,2 для сульфита лантана до 0,6 *г/л* для сульфита иттербия при 20°С. Между тем знание растворимости и произведения растворимости для этих соединений имеет большое практическое значение, например, при анализе веществ, содержащих селен, сульфит-ион и редкоземельные элементы.

В настоящей работе выполнено определение растворимости селенитов и сульфитов легких редкоземельных элементов и вычислено их произведение растворимости.

Экспериментальная часть.

Исходные вещества. Селенистая кислота получена по методике, описанной Н. Г. Ключниковым.[4]. Селениты редкоземельных элементов были получены смешанием стехиометрических количеств растворов хлоридов с раствором селенистой кислоты. Осадок селенитов был отделен от маточного раствора и промыт водой с помощью центрифуги. Редкоземельные элементы были определены осаждением гидроокисей и переосаждением в виде оксалатов с последующим прокаливанием при 800—900°С до окислов; селен — взвешиванием в виде элементарного.

Сульфиты были получены насыщением свежеприготовленной суспензии гидроокисей сернистым газом до полного растворения. При последующем кипячении образующийся осадок сульфита был отфильтрован, промыт водой и применен для анализа и определения растворимости. Содержание сульфит-иона было определено иодометрически, редкоземельные элементы — в виде окислов. Отношение редкоземельного иона к сульфит-иону (или соответственно к селенит-иону) было очень близким к стехиометрическому (1,48—1,6).

Определение растворимости. Растворимость сульфитов и селенитов была определена в разбавленных растворах азотной, серной и соляной кислот. Насыщение растворов осуществлялось в кварцевых пикнометрах, которые взбалтывались в термостате Вобзера в течение 8 часов (время достижения равновесия) при 25±0,05°С. Измерение pH растворов кислот производилось на pH-метре ЛП-5 завода МОСКИП при помощи стеклянного электрода.

Пикнометры для определения растворимости сульфитов имели оттяжки в верхней части горлышка и боковой отросток, чтобы можно было заменить воздух в горлышке азотом. Подготовка пикнометра для взбалтывания была проведена следующим образом. Воздух из пикнометра вытеснялся азотом через боковой отросток и заполнялся суспензией сульфита в кислоте. Затем конец отростка как и сам пикнометр по месту оттяжки запаивались. Таким образом пикнометр с содержимым готов к взбалтыванию. Подготовка к определению растворимости селенитов описана нами в работе [1].

Разделение фаз производилось на центрифуге. От прозрачного раствора отбиралась проба для определения содержания редкоземельного иона и pH. Редкоземельный ион был определен осаждением в виде фосфата и определением фосфора в осадке фосфата колориметрическим методом в виде молибденовой сини.

Расчет произведения растворимости селенитов производился так, как указано в работе В. Г. Чухланцева и Тимашевского [2] для многих селенитов, в том числе и селенитов церия. Значения констант диссоциации селенистой кислоты, использованные при расчетах, взяты у Румффа [5] и равны $K_1 = 4.10^{-3}$ и $K_2 = 1.10^{-8}$. Аналогично рассчитывалось произведение растворимости и сульфитов. Общая концентрация сернистой кислоты, одноименной с осадком, равна

$$[S] = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}].$$

Если заменить отдельные формы кислоты через значения $[H^+]$, K_1, K_2 и сделать преобразования, то получим:

$$[S] = \left[\frac{[H^+]}{K_1 . K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1\right][SO_3^{2-}].$$

Преобразуя это выражение, можно получить

$$[SO_3^{2-}] = q\,[S],$$

где

$$q = \frac{K_1 . K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}.$$

По Б. В. Некрасову [6] для H_2SO_3 значение $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6.10^{-8}$.

Для того, чтобы найти концентрацию сульфит-иона в растворе, необходимо знать величину q, которая находилась по кривой, показывающей зависимость $-\lg [SO_3^{2-}]$ от pH при $[S] = 1$. Данные для построения кривой приведены в табл. 1.

Результаты определения растворимости и значения рассчитанных произведений растворимости сульфитов и селенитов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Зависимость $-\lg [SO_3^{2-}]$ *от* pH *при* $[S] = 1$

pH	$-\lg [SO_3^{2-}]$	pH	$\lg [SO_3^{2-}]$	pH	$\lg [SO_3^{2-}]$
1	6,69	4	3,00	7	0,304
2	5,24	5	2,01	8	0,052
3	4,01	6	1,03	9	0,002

Таблица 2

Растворимость и произведение растворимости селенитов при 25°С

Раствор	pH насыщенного раствора	$[Me^{3+}]$ г-ион/л	$p[Me^{3+}]$	pq	$p[SeO_3^{2-}]$	$p[Me^{3+}]^2[SeO_3^{2-}]^3$	Произведение растворимости
		Для $La_2(SeO_3)_3$					
HCl	2,36	$8,87\cdot10^{-3}$	2,05	6,0	7,87	27,80	$1,2\cdot10^{-28}$
HNO_3	2,32	$5,58\cdot10^{-3}$	2,25	6,05	8,13	27,91	$1,2\cdot10^{-29}$
H_2SO_4	2,31	$5,87\cdot10^{-3}$	2,23	6,05	8,10	28,86	$1,3\cdot10^{-29}$
		Среднее значение $(3\pm0,9)\cdot10^{-29}$					
		Для $Ce_2(SeO_3)_3$					
HCl	2,49	$4,44\cdot10^{-3}$	2,35	5,75	7,93	28,5	$3\cdot10^{-29}$
HNO_3	2,60	$4,4\cdot10^{-3}$	2,36	5,6	7,79	28,13	$7\cdot10^{-29}$
H_2SO_4	2,51	$4,32\cdot10^{-3}$	2,36	5,73	7,92	28,52	$3\cdot10^{-29}$
		Среднее значение $(4\pm0,8)\cdot10^{-29}$					
		Для $Pr_2(SeO_3)_3$					
HCl	2,36	$1,46\cdot10^{-3}$	2,85	6,00	8,66	31,69	$2\cdot10^{-32}$
HNO_3	2,25	$1,39\cdot10^{-3}$	2,86	6,15	8,83	32,21	$7\cdot10^{-33}$
H_2SO_4	2,34	$1,69\cdot10^{-3}$	2,77	6,05	8,65	31,49	$3\cdot10^{-32}$
		Среднее значение $(2,4\pm1,2)\cdot10^{-32}$					
		Для $Nd_2(SeO_3)_3$					
HCl	3,06	$1,57\cdot10^{-3}$	2,80	5,05	7,68	28,31	$5\cdot10^{-29}$
HNO_3	3,20	$1,42\cdot10^{-3}$	2,85	4,90	7,57	28,4	$4\cdot10^{-28}$
H_2SO_4	3,50	$1,62\cdot10^{-3}$	2,97	4,55	7,16	29,39	$5\cdot10^{-29}$
		Среднее значение $(1,5\pm0,9)\cdot10^{-28}$					
		Для $Sm_2(SeO_3)_3$					
HCl	2,33	$1,03\cdot10^{-3}$	2,96	6,02	8,81	32,56	$3,9\cdot10^{-33}$
HNO_3	2,31	$1,07\cdot10^{-3}$	2,96	6,05	8,84	32,47	$3,7\cdot10^{-33}$
H_2SO_4	2,34	$1,35\cdot10^{-3}$	2,87	6,01	8,70	31,87	$1,3\cdot10^{-32}$
		Среднее значение $(2,6\pm1,1)\cdot10^{-33}$					

и 3. Приведенные в таблицах данные относятся к экспериментальным результатам, близким к средним величинам нескольких параллельных проб. Средняя квадратичная ошибка величины произведения растворимости была рассчитана по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \sigma_i^2}{n-1}}, \qquad [7]$$

где σ_i — величина отклонения произведения растворимости от средней величины, n — число отклонений и σ — средняя квадратичная ошибка.

Таблица 3

Растворимость и произведение растворимости сульфитов при 25° С

Раствор	pH насыщенного раствора	$[Me^{3+}]$ г-ион/л	$p[Me^{3+}]$	pq	$p[SO_3^{2-}]$	$p[Me^{3+}]^2[SO_3^{2-}]^3$	Произведение растворимости
		Для $La_2(SO_3)_3$					
HCl	3,5	$4,18\cdot10^{-3}$	2,38	3,5	5,70	21,96	$1\cdot10^{-22}$
HNO_3	2,6	$3,36\cdot10^{-3}$	2,47	3,4	5,70	21,96	$1\cdot10^{-22}$
H_2SO_4	3,25	$7,35\cdot10^{-3}$	2,13	3,75	5,71	21,57	$2,7\cdot10^{-22}$
		Среднее значение $(1,5\pm0,9)\cdot10^{-22}$					
		Для $Ce_2(SO_3)_3$					
HCl	2,85	$4,2\cdot10^{-3}$	2,38	4,18	5,81	21,58	$2,6\cdot10^{-22}$
HNO_3	2,72	$4,5\cdot10^{-3}$	2,26	4,3	5,86	21,16	$6,8\cdot10^{-22}$
H_2SO_4	3,05	$6,8\cdot10^{-3}$	2,16	3,95	5,65	21,09	$8,2\cdot10^{-22}$
		Среднее значение $(5,9\pm2,8)\cdot10^{-22}$					
		Для $Pr_2(SO_3)_3$					
HCl	3,34	$7,5\cdot10^{-3}$	2,49	3,65	5,60	21,78	$2,1\cdot10^{-22}$
HNO_3	3,88	$5,9\cdot10^{-3}$	2,23	3,10	5,14	19,86	$1,4\cdot10^{-20}$
H_2SO_4	3,10	$8,4\cdot10^{-3}$	2,07	3,90	5,80	21,55	$2,8\cdot10^{-22}$
		Среднее значение $(4,8\pm2,2)\cdot10^{-21}$					
		Для $Nd_2(SO_3)_3$					
HNO_3	3,95	$8,3\cdot10^{-3}$	2,08	3,05	4,99	19,13	$7,4\cdot10^{-20}$
H_2SO_4	4,3	$4,1\cdot10^{-3}$	2,39	2,60	4,81	19,17	$6,7\cdot10^{-20}$
		Среднее значение $(7\pm0,5)\cdot10^{-20}$					
		Для $Sm_2(SO_3)_3$					
HCl	2,90	$7,4\cdot10^{-3}$	2,13	4,10	6,05	22,36	$4,4\cdot10^{-23}$
HNO_3	3,51	$7,85\cdot10^{-3}$	2,11	3,95	5,88	21,82	$5\cdot10^{-22}$
H_2SO_4	3,10	$6,85\cdot10^{-3}$	2,16	3,50	5,45	20,73	$2,4\cdot10^{-21}$
		Среднее значение $(7,8\pm3,8)\cdot10^{-22}$					

Обсуждение результатов

Возрастание напряженности поля иона при уменьшении ионного радиуса от лантана к самарию приводит к увеличению гидратации иона в результате усиления электрического притяжения ионом дипольных молекул воды. Однако повышение напряженности поля иона одновременно вызывает повышение его деформирующей способности, и поэтому в кристаллических селенитах по ряду от лантана до самария увеличива-

ется деформация аниона селенита. Это упрочает связь между анионом и металл-катионом и ослабляет связь между металлом-катионом и водой, то есть гидрация редкоземельного иона уменьшается, происходит упрочение кристаллической решетки соединения, и растворимость его в воде уменьшается. Полученные данные по растворимости селенитов (табл. 2) вполне согласуется с этими положениями. Растворимость уменьшается по ряду от лантана к самарию, в то же время изменение произведения растворимости в этом ряду имеет пилообразный характер.

При проведении исследования разброс значений растворимости был различен для разных кислот. Меньше всего он был при определении растворимости в соляной кислоте и больше в серной кислоте, в солянокислых растворах комплексообразование проявляется в меньшей степени.

Растворимость сульфитов по ряду лантан — неодим возрастает; в то же время растворимость сульфита самария меньше растворимости сульфита неодима. Точно так же изменяются и значения произведений растворимости сульфитов в том же ряду. Такое поведение сульфитов не согласуется с вышевысказанными положениями и найдет, вероятно, объяснение после определения растворимости и произведения растворимости сульфитов иттриевых редкоземельных элементов.

Если сопоставить растворимость сульфитов и селенитов, то можно видеть, что растворимость сульфитов больше, чем растворимость селенитов. Уменьшение растворимости селенитов по сравнению с растворимостью сульфитов легко качественно оценивается при привлечении поляризационных представлений [8, 9].

При переходе от серы к селену возрастает ионный радиус, заряд же в обоих случаях равен четырем. Это приводит к тому, что ион селена (4) поляризует кислород слабее, чем ион серы (4), и поэтому в сульфит-ионе связь между кислородом и серой прочнее, чем в селенит-ионе между селеном и кислородом. Уменьшение поляризации кислорода в кислотном остатке приводит к упорядочению связи аниона с редкоземельным ионом и растворимость соединения становится меньше; а, следовательно, растворимость селенитов должна быть меньше растворимости сульфитов.

Выводы

1. Изучены произведения растворимости и растворимость в разбавленных растворах соляной, азотной и серной кислот селенитов и сульфитов лантана, церия, празеодима, неодима и самария при 25°С.

2. Растворимость селенитов уменьшается по ряду от лантана к самарию, тогда как для сульфитов она возрастает до неодима и уменьшается при переходе от неодима к самарию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серебренников В. В. и Попова В. Т. Изв. высш. уч. заведен., Физика, № 1, 173, 1958.
2. Чухланцев В. Г. и Томашевский Г. П. ЖАН, 12, вып. 3, 296, 1957.
3. Vickery R. C. J. Chem. Soc, 1955, 2360; Редкоземельные металлы, изд. ин. лит., Москва, 233, 1957.
4. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу, 1953, 216.
5. Rumpf P. C. r. 197, 686, 1933.
6. Некрасов Б. В. Курс общей химии, Госхимизд., М., 1957, 297.
7. Батунер Л. М. и Позин М. Е. Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1955, 384.
8. Алексеенко Л. А. и Серебренников В. В. Этот же сборник, стр. 99.
9. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. II, 1960, стр. 775.

Поступила 15/IX-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. И. ВАСИЛЬЕВ, С. П. КАЗАНЦЕВА и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

РАСТВОРИМОСТЬ В 0,1 н. РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ, АЗОТНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ И ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АРСЕНАТОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Арсенаты редкоземельных элементов совершенно не изучены. Есть указания об образовании арсената иттрия $YAsO_4$ при сплавлении окиси иттрия и мышьякового ангидрида [1], кислого арсената лантана $La_2(HAsO_4)_3$ — желатинообразного осадка, получаемого при взаимодействии гидроокиси лантана с мышьяковой кислотой [2] и арсената четырехвалентного церия $Ce(H_2AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$ и $Ce(HAsO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [3]. Если не принимать во внимание арсенат иттрия, то можно считать, что до настоящего времени не известны условия образования средних арсенатов редкоземельных элементов в водных растворах.

В данной работе изучены условия выделения из водных растворов средних арсенатов лантана, неодима, празеодима, самария, гадолиния и иттербия, определена их растворимость в воде и разбавленных растворах соляной, серной и азотной кислот при 25°С; и, наконец, из полученных данных по растворимости рассчитаны произведения растворимости.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Растворы хлоридов лантана, неодима, празеодима и самария были получены при растворении окислов в соляной кислоте, выпариванием на водяной бане досуха и последующим растворением сухого остатка в воде. Растворы сульфатов гадолиния и иттербия были приготовлены растворением в воде сухих сульфатов. Раствор арсената натрия был получен растворением арсената натрия марки «чда» в воде.

Определение условий образования средних арсенатов редкоземельных элементов в водных растворах. Для выяснения величины pH, при которой образуются средние арсенаты, к 10 мл 0,1 м. раствора арсената натрия, подкисленного 1 н. азотной кислотой до pH 2, прибавляли эквимолярное количество хлорида или сульфата редкоземельного элемента в растворе и кислый раствор объемом в 100 мл титровали 0,1 м. раствором едкого натрия.

Кривые титрования имели два скачка изменения pH, как показано на рис. 1. Наличие двух скачков указывает на то, что состав арсенатов зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Осадки, выпадающие в области первого скачка, как показали анализы, соответствуют средним арсенатом (соотношение редкоземельного иона к арсенат-иону было близким 1:1).

Получение арсенатов редкоземельных элементов для определения растворимости. Для выделения средних ар-

сенатов были приготовлены растворы арсената натрия в ацетатном буфере с различным значением pH. Так, при осаждении лантана pH было равно 6,4, при осаждении арсената неодима —6,3, при осаждении арсената празеодима — 6,35, при осаждении арсената самария — 6,5, при осаждении арсената гадолиния — 6,5 и при осаждении арсената иттербия — 5,8. К этим растворам прибавляли растворы хлоридов лантана,

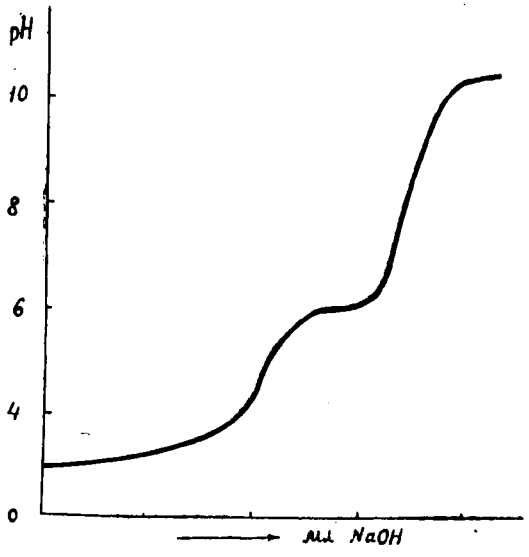


Рис. 1. Кривая титрования кислых растворов арсенатов редкоземельных элементов щелочью.

празеодима, неодима, самария и растворы сульфатов гадолиния и иттербия. Осадки арсенатов отделяли от маточных растворов центрофугированием, промывали, высушивали на воздухе и использовали для определения растворимости.

Определение растворимости и произведения растворимости арсенатов лантана, неодима, празеодима, самария, гадолиния и иттербия. Около 20 *мг* арсената редкоземельного элемента помещали в пикнометр на 10 *мл*, заполняли его 8 *мл* растворителя, в качестве которого была использована дистиллированная вода и 0,1 н. растворы соляной, азотной и серной кислот, и взбалтывали в термостате при 25±0,1°С в течение 8 часов (время, достаточное для достижения равновесия [4]). Величины pH растворов арсенатов в кислотах были определены с помощью pH-метра ЛП-5 завода «Москип». Определение содержания редкоземельных элементов в насыщенном растворе было определено осаждением в виде фосфата и колориметрированием фосфора, как описано в работе [5].

Данные по растворимости арсенатов в воде, в 0,1 н. растворах соляной, азотной и серной кислот приведены в табл. 1.

Произведение растворимости арсенатов рассчитывалось по способу, описанному А. К. Бабко [6], Ф. Г. Жаровским [7] и Г. В. Чухланцевым [4]. Данные, необходимые для расчета произведения растворимости и значения произведения растворимости, приведены в табл. 2. Из табл. 2 можно видеть, что по ряду лантанидов произведение растворимости увеличивается от лантана до неодима, уменьшается далее до гадолиния и проходит, вероятно, через максимум между гадолинием и иттербием (рис. 3).

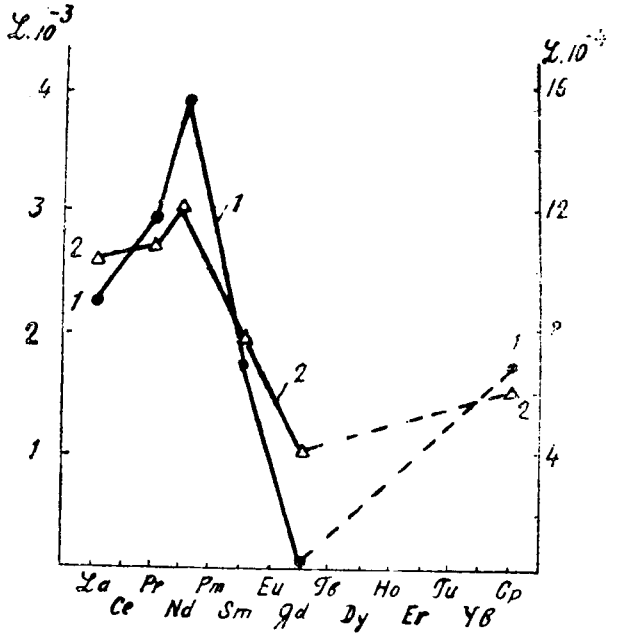


Рис. 2. Изменение растворимости арсенатов редкоземельных элементов по ряду лантанидов.
1—в воде;
2—в 0,1 н. растворе азотной кислоты.

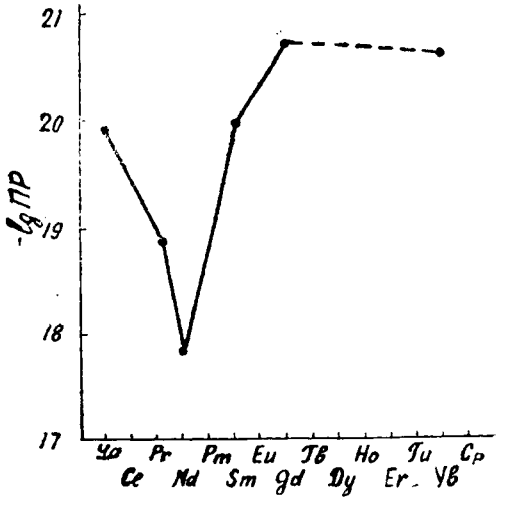


Рис. 3. Изменение произведения растворимости арсенатов редкоземельных элементов по ряду лантанидов.

Таблица 1

Растворимость арсенатов редкоземельных элементов в воде и 0,1 н. растворах соляной, азотной и серной кислот

Арсенат	Вода		0,1 н. HCl		0,1 н. HNO_3		0,1 н. H_2SO_4	
	10^2 г/л	10^4 г-ион/л	10^2 г/л	10^4 г-ион/л	10^2 г/л	10^4 г-ион/л	10^2 г/л	10^4 г-ион/л
La	12,6	9,06	34,7	2,49	37,0	2,66	27,6	1,98
Pr	16,5	11,70	38,4	2,72	38,8	2,75	35,2	2,50
Nd	22,6	15,7	54,7	3,80	44,7	3,10	45,6	3,17
Sm	10,2	6,8	30,2	2,01	29,4	1,96	29,8	1,98
Gd	9,5	0,6	18,1	1,15	14,3	0,91	22,9	1,46
Yb	12,2	7,05	30,2	1,74	27,2	1,57	35,2	2,03

Таблица 2

Растворимость и произведение растворимости арсенатов при 25° С

Раствор	pH насыщен. раствора	$p[Me^{3+}]$, г-ион/л	$p[Me^{3+}]$	pq	$p[AsO_4^{3-}]$	$p[Me^{3+}][AsO_4^{3-}]$	Произведение растворимости
			$LaAsO_4$				
HCl	2,28	$1,09\cdot10^{-3}$	2,96	14,1	17,06	19,92	$1,2\cdot10^{-20}$
HNO_3	2,35	$1,12\cdot10^{-3}$	2,95	13,9	16,85	19,90	$1,2\cdot10^{-20}$
H_2SO_4	2,20	$1,06\cdot10^{-3}$	2,97	14,2	17,17	19,95	$1,1\cdot10^{-20}$
		Среднее значение $1,2\cdot10^{-20}$					
			$PrAsO_4$				
HCl	2,55	$1,3\cdot10^{-3}$	2,88	13,50	16,38	18,77	$1,7\cdot10^{-19}$
HNO_3	2,70	$1,3\cdot10^{-3}$	2,87	13,00	15,87	18,78	$1,7\cdot10^{-19}$
H_2SO_4	2,45	$1,25\cdot10^{-3}$	2,91	13,55	16,45	18,80	$1,6\cdot10^{-19}$
		Среднее значение $1,7\cdot10^{-19}$					
			$NdAsO_4$				
HCl	3,20	$1,90\cdot10^{-3}$	2,72	12,0	14,72	17,44	$3,6\cdot10^{-18}$
HNO_3	2,75	$1,60\cdot10^{-3}$	2,79	12,8	15,59	17,58	$2,6\cdot10^{-18}$
H_2SO_4	2,95	$1,60\cdot10^{-3}$	2,80	12,6	15,39	17,59	$2,9\cdot10^{-18}$
		Среднее значение $2,9\cdot10^{-18}$					
			$SmAsO_4$				
HCl	2,30	$1,26\cdot10^{-3}$	2,90	14,00	16,90	19,80	$1,58\cdot10^{-20}$
HNO_3	2,20	$1,22\cdot10^{-3}$	2,91	14,20	17,10	19,89	$1,48\cdot10^{-20}$
H_2SO_4	2,23	$1,24\cdot10^{-3}$	2,91	14,25	17,15	19,81	$1,53\cdot10^{-20}$

Среднее значение $1,54 \cdot 10^{-20}$

$GdAsO_4$

HCl	2,28	$6,10 \cdot 10^{-4}$	3,21	14,15	17,46	20,43	$3,7 \cdot 10^{-21}$
HNO_3	2,17	$4,80 \cdot 10^{-4}$	3,31	14,35	17,66	20,63	$2,3 \cdot 10^{-21}$
H_2SO_4	2,19	$7,70 \cdot 10^{-4}$	3,11	14,20	17,32	20,22	$5,9 \cdot 10^{-21}$

Среднее значение $3,98 \cdot 10^{-21}$

$YbAsO_4$

HCl	2,32	$0,96 \cdot 10^{-3}$	3,03	13,95	16,96	20,03	$0,90 \cdot 10^{-20}$
HNO_3	2,21	$1,10 \cdot 10^{-3}$	3,01	14,20	16,93	20,07	$0,80 \cdot 10^{-20}$
H_2SO_4	1,37	$0,92 \cdot 10^{-3}$	2,95	13,90	16,85	19,90	$1,25 \cdot 10^{-20}$

Среднее значение $0,9 \cdot 10^{-20}$

Если сопоставить изменение растворимости арсенатов редкоземельных элементов в воде и разбавленных минеральных кислотах, то можно видеть, что по ряду лантанидов от лантана до неодима она возрастает, затем падает, проходит через минимум и снова возрастает (рис. 2). Абсолютные же величины растворимости арсенатов редкоземельных элементов в воде и разбавленных минеральных кислотах отличаются на один порядок. Интересно отметить, что порядок величин растворимости арсенатов соответствует порядку величин растворимости карбонатов и иодатов [8]; растворимость арсенатов одного порядка также с растворимостью арсенитов в воде [9].

Выводы

1. Определена растворимость арсенатов лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния и иттербия в воде и 0,1 н. растворах соляной, азотной и серной кислот при 25 °С.

2. Рассчитаны произведения растворимости

$$ПР_{[La^{3+}][AsO_4^{3-}]} = 1,2 \cdot 10^{-20}$$

$$ПР_{[Pr^{3+}][AsO_4^{3-}]} = 1,7 \cdot 10^{-19}$$

$$ПР_{[Nd^{3+}][AsO_4^{3-}]} = 2,9 \cdot 10^{-18}$$

$$ПР_{[Sm^{3+}][AsO_4^{3-}]} = 1,5 \cdot 10^{-20}$$

$$ПР_{[Gd^{3+}][AsO_4^{3-}]} = 4,0 \cdot 10^{-21}$$

$$ПР_{[Yb^{3+}][AsO_4^{3-}]} = 0,9 \cdot 10^{-20}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Серебренников, Химия редкоземельных элементов, изд. Томского университета, Томск, 1959.
2. Frerichs, Smith, Lieb. Ann., **191**, 331 и 357.
3. Bourion, Ann, chim Phys., /8/ **20**, 547—73; **21**, 49—131.
4. В. Г. Чухланцев, ЖНХ, 1, вып. 9, 1976—1982, 1956.
5. Анализ минерального сырья, под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. ГНТИХЛ, Ленинград, 1956, стр. 244.
6. А. К. Бабко., Научные записки Киевского гос. ун-та, 4, 1935.
7. Ф. Г. Жаровский, Труды комиссии аналит. химии, 3, 101, 1951.
8. Г. И. Васильев и В. В. Серебренников, Этот же сборник, стр. 103.
9. Г. И. Васильев и В. В. Серебренников, ж. Неорган. химия, № 12, 2716, 1961.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. И. ВАСИЛЬЕВ и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

АРСЕНИТЫ ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА

Мышьяковистокислые соединения редкоземельных элементов совершенно не изучены. В литературе упоминается только арсенит лантана [1] состава $La_2(HAsO_3)_3$, который остается в виде кристаллического порошка при обработке водой сплава окиси лантана с мышьяковистым ангидридом. В настоящем исследовании предпринята попытка установления условий получения арсенитов лантана, церия, празеодима, неодима и исследованы некоторые их свойства.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Мышьяковистокислый натрий Na_3AsO_3, применяемый при исследовании, был получен растворением стехиометрического количества мышьяковистого ангидрида (х. ч.) в растворе едкого натрия, выпариванием раствора и кристаллизацией. Хлориды лантана, церия, празеодима, неодима были получены растворением соответствующего окисла или гидроокиси в соляной кислоте (х. ч.) с последующим выпариванием на водяной бане до полного удаления хлористого водорода.

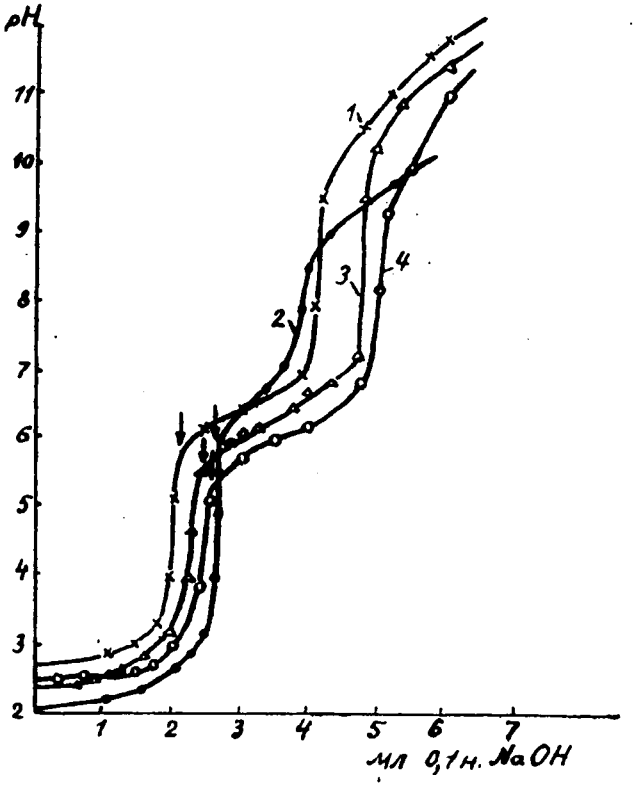
Кривые титрования кислых водно-спиртовых растворов смеси хлорида редкоземельного элемента и арсенита натрия

В стакан для титрования помещали 10 *мл* 0,1 н. раствора хлорида редкоземельного элемента и эквимолярные количества мышьяковистокислого натрия в растворе, который нейтрализован соляной кислотой до мышьяковистой кислоты. К полученной смеси растворов прибавляли равный объем 96%-ного этилового спирта и содержимое титровали 0,1 н. раствором едкого натрия при ионной силе раствора 0,2, создаваемой добавкой хлористого калия. Изменение pH раствора при титровании контролировали при помощи pH-метра ЛП-5 со стеклянным электродом и каломельным электродом сравнения.

На рисунке представлены кривые титрования смеси хлоридов лантана, церия, празеодима и неодима с арсенитом натрия при 20±0,05°С. Как видно из рисунка, ход кривых титрования для арсенита лантана, празеодима и неодима совершенно однотипен. Естественно, кривая титрования арсенита лантана лежит выше таковой арсенита празеодима, а кривая титрования арсенита празеодима —выше кривой титрования арсенита неодима. Кривая титрования арсенита церия несколько отличается от кривых титрования других редкоземельных элементов, хотя, как и другие кривые, состоит из подъема pH от 2,75 до 5,5—6, одного плато (название условно) при pH от 6 до 7,5 (для арсенитов лантана, празеодима и неодима от 5,5—6 до 7) и последующего подъема до pH 11,5 пе-

реходящего, по-видимому, в плато выше этого значения pH. Величина pH, при которой замечается выпадение осадка, показана на рисунке стрелками.

Как видно из рисунка, pH начала осаждения уменьшается по ряду: лантан, церий, празеодим, неодим, что вполне согласуется с рядом уменьшающейся основности лантанидов. Наличие второго крутого подъ-



Кривые титрования смеси $MeCl_3$ и H_3AsO_3:
1—смеси $LaCl_3$ и H_3AsO_3.
2—смеси $CeCl_3$ и H_3AsO_3.
3—смеси $PrCl_3$ и H_3AsO_3.
4—смеси $NdCl_3$ и H_3AsO_3.

ема кривой титрования свидетельствует об изменении состава осадка с повышением pH среды. Это подтвердилось анализом осадков арсенитов, полученных при различных pH среды. Осадки арсенитов, полученные при pH в области плато кривой титрования, как и следовало ожидать, содержали мышьяк и редкоземельный элемент в соотношении 1:1.

Получение арсенитов. К 0,5 н. водно-спиртовому (50%) раствору хлорида редкоземельного элемента небольшими порциями прибавляли 0,5 н. свежеприготовленный водно-спиртовый (50%) раствор арсенита натрия с pH около 6,3. Конечный pH растворов при осаждении арсенитов был равен 6,2. При этом выпадали кристаллические осадки: арсенит лантана — белый, арсенит церия — белый, арсенит празеодима — зеленый и арсенит неодима — розовый. Осадки арсенитов отфильтровывали и промывали 50%-ным спиртовым раствором с pH 6,2. Осадки арсенитов, отделенные от маточного раствора, были высушены при 50—60° до постоянного веса и их состав был определен анализом.

Арсениты трудно растворимы в воде, но легко растворяются в минеральных кислотах.

Анализ и состав осадков арсенитов. Навеска осадка арсенита 0,5—1 *г* была растворена в соляной кислоте и раствор перенесен в мерную колбу. В аликвотных частях были определены редкоземельные элементы и мышьяк. Редкоземельный элемент был определен осаждением в виде оксалата и взвешиванием окисла после прокаливания оксалата при 800—900°С. Содержание мышьяка определяли броматометрически [2].

Результаты анализа следующие.

Найдено, %: La_2O_3 51,5, As_2O_3 31,30 H_2O (по разности) 17,20.

Для $LaAsO_3 \cdot 3H_2O$. Вычислено, %: La_2O_3 51,58, As_2O_3 31,31, H_2O 17,11.

Найдено, %: Ce_2O_3 51,7, As_2O_3 31,00 H_2O (по разности) 17,30.

Для $CeAsO_3 \cdot 3H_2O$. Вычислено, %: Ce_2O_3 51,77, As_2O_3 31,19, H_2O 17,04.

Найдено, %: Pr_2O_3 51,8, As_2O_3 31,00, H_2O (по разности) 17,20.

Для $PrAsO_3 \cdot 3H_2O$. Вычислено, %: Pr_2O_3 51,88, As_2O_3 31,11 H_2O 17,01.

Найдено, %: Nd_2O_3 52,5, As_2O_3 30,7, H_2O (по разности) 16,8.

Для $NdAsO_3 \cdot 3H_2O$. Вычислено, %: Nd_2O_3 52,54, As_2O_3 30,78, H_2O 16,68.

Растворимость в воде. Для определения растворимости была использована дестиллированная вода. Навеска арсенитов вносилась в пикнометр на 25 *мл* с притертой пробкой, которая снаружи покрывалась парафином. Пикнометр помещали в термостат Вобзера и при температуре 25±0,01°С встряхивали специальным приспособлением в течение 10—12 часов. Затем от прозрачного раствора, который имел pH 5,7—5,8 отбирали две порции по 10 *мл* и содержание мышьяка определяли иодометрически [3] титрованием 0,01 н. раствором иода.

Данные по растворимости арсенитов в воде приведены в таблице.

Таблица

Растворимость арсенитов лантана, церия, празеодима и неодима в воде

Вещество	Растворимость	
	г/л	*г-мол/л*
$LaAsO_3 \cdot 3H_2O$	0,410	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$CeAsO_3 \cdot 3H_2O$	0,298	$9,5 \cdot 10^{-3}$
$PrAsO_3 \cdot 3H_2O$	0,288	$9 \cdot 10^{-4}$
$NdAsO_3 \cdot 3H_2O$	0,256	$8 \cdot 10^{-4}$

Как видно из таблицы, растворимость арсенитов в воде мала и уменьшается с возрастанием порядкового номера элемента от лантана к неодиму.

Выводы

1. Установлены условия осаждения нормальных арсенитов редкоземельных элементов цериевой группы из водно-спиртовых растворов (50%-ных).

2. Выделены арсениты лантана, церия, празеодима и неодима состава $MeAsO_3 \cdot 3H_2O$.

3. Определена растворимость арсенитов лантана, церия, празеодима и неодима в воде при 25°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серебренников. В. В., Химия редкоземельных элементов, изд. Томского ун-та, Томск, 1, 385. 1959.
2. Анализ минерального сырья. Под редакцией Ю. Н. Книпович и Ю. М. Морачевского. Изд. 2-е ГНТИХЛ, Ленинград, 1956, 492—495.
3. Алёксеев. В. Н. Количественный анализ, ГНТИХЛ, М., 1954, 337.

Поступила 15/V-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. А. КАТАЕВ и Л. Н. РОЗАНОВА

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГЕРМАНИЯ

Проблема химической активности полупроводников и, в особенности, полупроводников атомно-валентного типа имеет не только теоретическое, но и прикладное значение. Между тем, эти вопросы недостаточно изучены. Имеется ограниченное число работ, посвященных выяснению механизма электрохимических реакций, адсорбции и катализа, и очень мало исследований по выяснению механизма химических реакций на поверхности полупроводника.

В настоящей работе мы изучили взаимодействие монокристаллического германия *n*- и *p*-типов с хлором, растворенным в четыреххлористом углероде. Раствор был приготовлен насыщением четыреххлористого углерода хлором. Последний получали из перманганата и соляной кислоты. Для удаления хлористого водорода и других примесей хлор пропускали через промывную склянку с водой, а для осушки — через концентрированную серную кислоту. Пластинки германия (с поверхностью около 1,5 *см*^{2}) шлифовались и травились в СР-4. После опыта они хранились в растворе хлора в четыреххлористом углероде и перед каждым опытом промывались четыреххлористым углеродом и высушивались.

Методика опытов заключалась в следующем. Образец германия помещался в реакционную пробирку, а последняя термостатировалась (термостат ТС-15). Через определенные промежутки времени образец извлекался, промывался четыреххлористым углеродом и взвешивался. По потере в весе рассчитывалась скорость реакции. Скорость реакции была исследована в интервале температур 70°С — 98°С.

Типичные кинетические кривые представлены на рис. 1. На оси ординат обозначено количество *мг* вступившего в реакцию германия, по оси абсцисс — время в часах. Данные рис. 1 относятся к *n*-германию. Для *p*-типа получены аналогичные кривые.

Как видно из рис. 1, кинетика реакции подчиняется уравнению «нулевого порядка». Замечена во многих случаях «задержка» в реакции (сдвиг прямых по оси времени без изменения угла наклона). Эта «задержка» изменяется довольно неопределенно от опыта к опыту, не воспроизводится, а иногда отсутствует. Она связана, по-видимому, с образованием на поверхности германия тончайшего слоя продуктов реакции, для удаления которых требуется известное время. Следует отметить, что такие случаи наблюдались и ранее [1].

Следующим важным фактом является то, что *n*- и *p*-типы германия реагируют в указанных условиях примерно с одинаковой скоростью.

По температурной зависимости скорости реакции был построен график зависимости $\lg \tau - 1/T$, где τ — время, в течение которого происходит превращение одного и того же количества германия, Т — температура в шкале Кельвина. Данные рис. 2 относятся к *n*-типу. Как видно из рисунка, все точки хорошо укладываются в прямую линию. Энергия активации оказалась равной 17,0 ± 0,7 *ккал/моль* и одинаковой для *n*- и

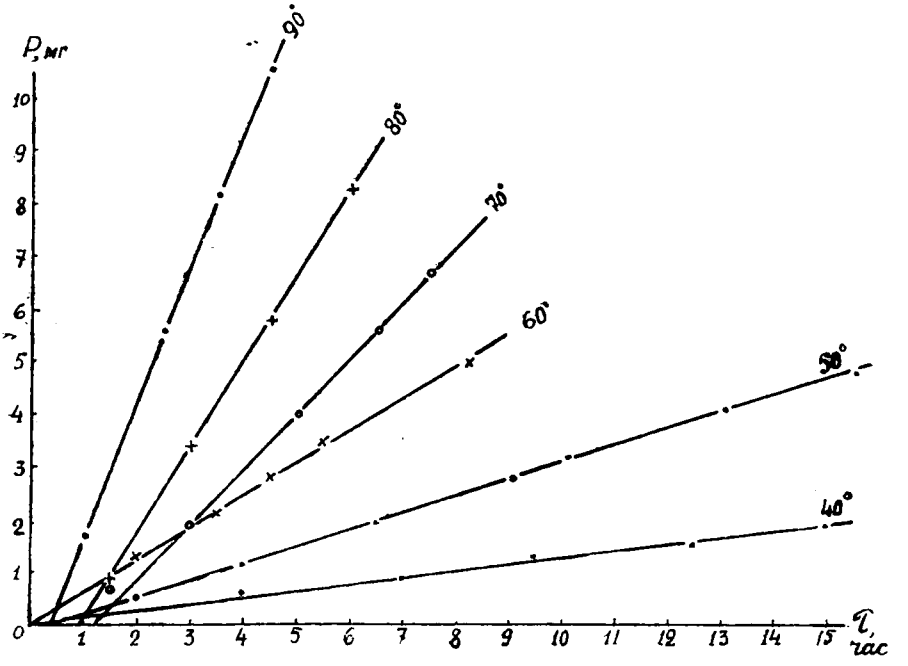


Рис. 1. Кинетические кривые реакции n-типа германия с хлором, растворенным в CCl_4.

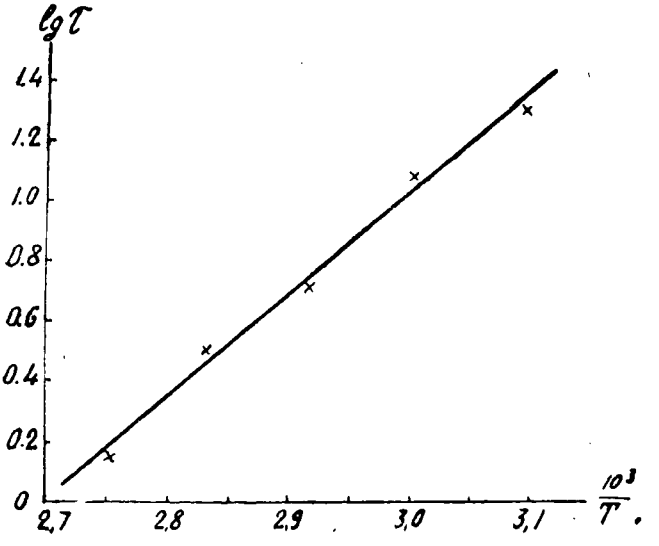


Рис. 2. Температурная зависимость скорости реакции n-типа германия с хлором, растворенным в CCl_4.

p-образцов германия. Это указывает на то, что химическая активность и дырочного, и электронного германия к хлору в указанных условиях одинакова, что, по-видимому, объясняется сравнительно невысокой шириной запрещенной зоны германия и сильными акцепторными свойствами хлора, благодаря чему последний «извлекает» электроны прямо из валентной зоны полупроводника. Следовательно, наиболее трудной в энергетическом отношении стадией в данном случае является не образование «дырок», а какая-то иная. По-видимому, этой стадией является разрушение остальных связей атома германия с решеткой.

Нами замечено также, что присутствие в растворе некоторых примесей может или уменьшать, или увеличивать энергию активации реакции. Это изменение энергии активации довольно значительно и хорошо воспроизводится.

Выводы

1. Изучена кинетика взаимодействия монокристаллического германия *n*- и *p*-типов с хлором в присутствии четыреххлористого углерода в интервале температур 70—98° С.

2. Установлено, что энергия активации и скорость реакции германия с хлором в указанных условиях одинаковы для дырочного и электронного полупроводника. Это указывает на то, что наличие или отсутствие «дырок» в полупроводнике для подобных случаев не может определять его химическую активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Walter W. Harvey and Harry C. Gatos, J. Electroch. Soc., 105, 11, 654, 1958.

Поступила 2/XI-1958 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. А. КАТАЕВ и Л. Н. РОЗАНОВА

ПОВЕДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Вопросам химической и электрохимической активности полупроводников и в особенности полупроводников атомно-валентного типа в последнее время уделяется все большее внимание. Это не случайно. Выяснение механизма гетерогенных реакций с участием полупроводников позволит, во-первых, определить их место в ряду других веществ в отношении их химической активности. Во-вторых, явления нестабильности полупроводниковых приборов, по-видимому, имеют те же причины, которые обусловливают их химическую активность. Этим определяется теоретический и практический интерес проблемы.

Нами изучено поведение монокристаллического германия *n*- и *p*-типа в щелочных растворах перекиси водорода в условиях саморастворения и анодно-катодной поляризации.

Ниже приведены и обсуждаются экспериментальные результаты по кинетике растворения германия в щелочных растворах перекиси водорода в различных условиях опыта.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты монокристаллические образцы германия *n*-и *p*-типа, вырезанные в виде пластинок с видимой поверхностью 1,5 *см*^{2} для *n*-типа и 1,0 *см*^{2} для *p*- типа. Изучению подвергалась только плоскость (111). Удельное сопротивление образца *n*-типа 7,1 *ом. см*, *p*-типа — 0,1 *ом. см*. Образцы шлифовались, а затем травились в СР-4.

Методика эксперимента сводилась к следующему. Реакционный сосуд со щелочным раствором перекиси водорода выдерживался в термостате (ТС-15) при заданной температуре в течение 15 минут. Затем в сосуд помещался образец германия. Через определенные промежутки времени отбиралась проба раствора для анализа. Содержание германия определялось полярографически с применением фона 0,05 *м* раствора трилона Б (при pH = 10) методом калибровочных кривых. Скорость саморастворения определялась по количеству германия, перешедшего в раствор за определенный промежуток времени.

Концентрация перекиси водорода во всех опытах была 4,96 вес. %.

Учитывая, что в областях низких значений концентраций растворение осложняется образованием окиси германия (при pH 4—5 и 7—8) [1], мы намеренно исследовали область более концентрированных растворов щелочи в пределах 1—10 вес. % едкого натрия. Скорость растворения исследовалась в пределах температур 20—40°С.

Для измерения стационарного потенциала пластинки германия припаивались оловом к медной фольге, а последняя закреплялась в

стеклянной трубке. За исключением небольшого участка весь образец и конец стеклянной трубки покрывались парафином для изоляции контакта от раствора. Электрод помещался в сосуд с раствором, который был обернут черной бумагой для исключения возможного влияния света. Обработка поверхности электродов была точно такая же, как описано выше. Измерения проводились на потенциометре Р 2/1.

Для снятия анодно-катодных поляризационных кривых использовалась обычная схема. Вспомогательным электродом служил насыщенный каломельный электрод. Сила тока измерялась с помощью микроамперметра М-192/2. Потенциал измерялся относительно насыщенного каломельного электрода на потенциометре Р 2/1.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Характер кинетических кривых.

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые, характеризующие скорость растворения германия при различной температуре. Как следует из графиков, скорость саморастворения германия следует «нулевому порядку»; это указывает на то, что процесс определяется скоростью реакции на поверхности. Независимость скорости реакции от перемешивания (1400 *об/мин*) подтверждает сделанный вывод. Все опыты в дальнейшем проводились без перемешивания.

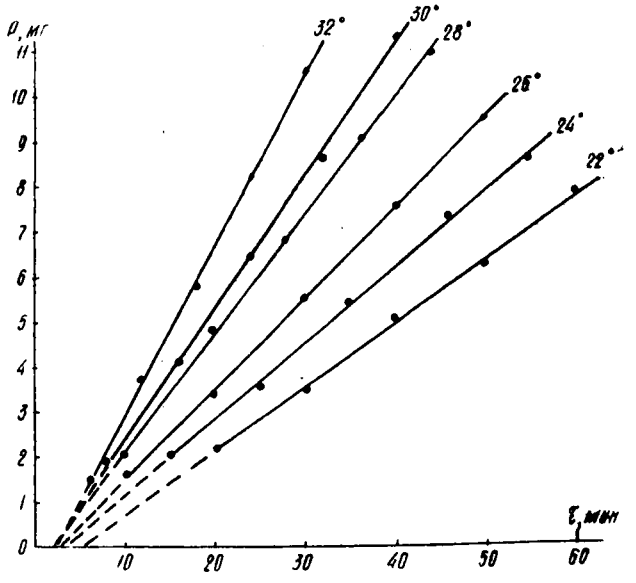


Рис. 1. Кинетические кривые растворения германия *n*-типа в растворе 3,06% по NaOH и 4,96% по H_2O_2.

Характерна для некоторых случаев «задержка» в реакции, которая наблюдалась также и другими авторами [2], хотя, по-видимому, неправильно именуется ими как индукционный период. Эта задержка изменяется довольно неопределенно от опыта к опыту и обусловлена, очевидно, различием в состоянии окисленной поверхности (или прочности поверхностного хемосорбционного слоя).

2. Влияние концентрации щелочи на скорость растворения германия.

Эта зависимость была исследована нами в диапазоне концентрации щелочи от 1 до 10%. Рис. 2 отражает результаты опытов (*V*-скорость

растворения германия в *мг/см*² час при 30° С, С — концентрация щелочи в весовых процентах).

Зависимость скорости реакции от концентрации щелочи очень четко указывает на различный характер лимитирующей стадии реакции

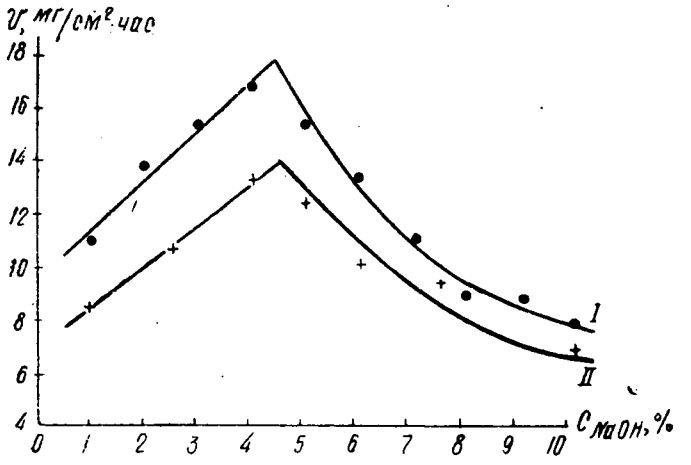


Рис. 2. Зависимость скорости растворения германия от концентрации NaOH (I—*p*—тип Ge, II—*n*—тип Ge)

при концентрации щелочи в пределах 1—4,5 и 4,5—10,0 вес. %. Кривая скорости проходит через максимум.

3. Температурная зависимость скорости реакции. Влияние температуры на скорость растворения германия было изучено при концентрации щелочи 1, 3, 6 и 10%. Из температурной зависимости скорости реакции была графически вычислена энергия активации (см. рис. 3). На оси ординат отложены lg τ, где τ — время, в течение которого растворяется одинаковое во всех случаях для данного образца количество *мг* германия; на оси абсцисс — $\frac{10^3}{T}$, где T — температура в град. Кельвина).

Энергия активации оказалась равной 17,5±0,7 *ккал/моль* на восходящей ветви кривой (1—4,5% раствор щелочи) и 13,8±0,7 *ккал/моль* на нисходящей ветви кривой рис. 2 (4,5—10% раствор щелочи).

Выяснилось также, что *n*- и *p*-тип германия не различаются в пределах ошибки измерения в значениях энергии активации. Это указывает на то, что контролирующие реакцию стадии для *n*- и *p*-типа одни и те же (в изученных условиях). Было изучено влияние температуры на скорость растворения германия в водном растворе 30% перекиси водорода. Энергия активации в этом случае оказалась равной 8,4 *ккал/моль* (для *n*-типа).

4. Стационарный потенциал германия (рис. 4) при увеличении концентрации щелочи сдвигается в область более отрицательных значений. Существенного различия в абсолютных значениях потенциалов для *p*-и *n*-типа нет.

5. Из данных по анодно-катодной поляризации, полученных в условиях щелочных растворов перекиси водорода, можно сделать следующие выводы.

а) Токи обмена, определяющие стационарный потенциал германия (и *n*- и *p*-типов), на 1—2 порядка меньше величины тока, рассчитанно-

го из скорости растворения германия, и составляют в зависимости от концентрации щелочи $5 \cdot 10^{-3}$ —10^{-4} А/см² (см. рис. 5).

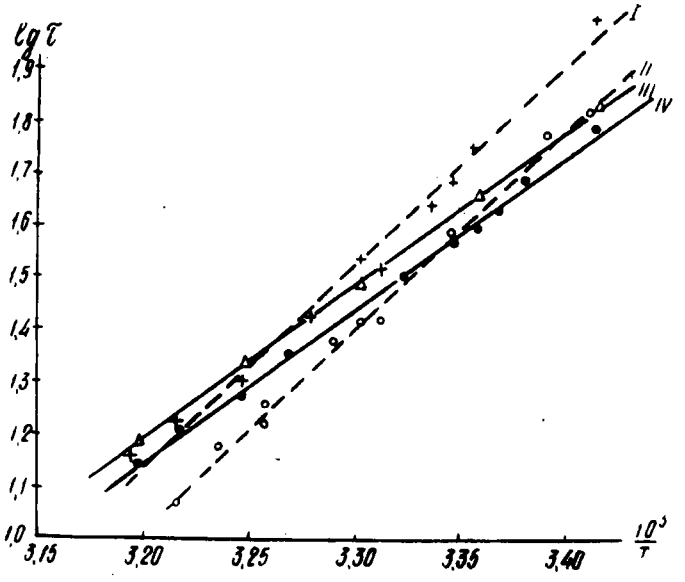


Рис. 3. Температурная зависимость скорости растворения германия
I—*n*—тип, 1,02% NaOH,
II—*p*—тип, 1,02% NaOH,
III—*n*—тип, 10,20% NaOH,
IV—*p*—тип, 10,20% NaOH,

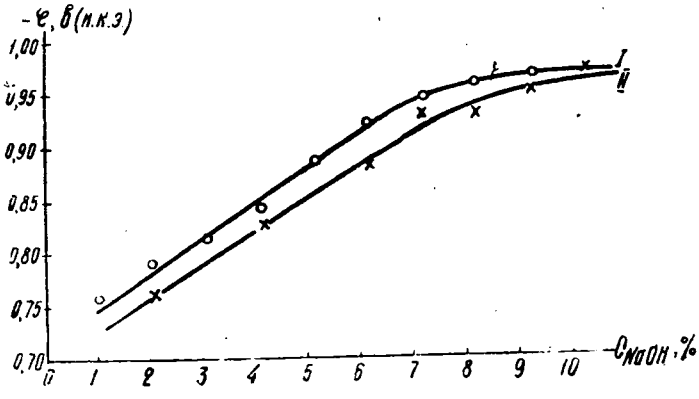


Рис. 4. Зависимость потенциала германиевого электрода от концентрации щелочи (I—*n*—тип Ge, II—*p*—тип Ge)

б) Скорость растворения германия в щелочном растворе перекиси водорода не зависит от величины приложенного потенциала и при данной концентрации перекиси водорода определяется только концентрацией щелочи.

Эти факты указывают на то, что растворение германия в щелочных растворах перекиси водорода идет по химическому механизму, что согласуется с данными других авторов [3].

Обобщая экспериментальные данные, мы приходим к следующим выводам. В изученной системе германий — перекись водорода в щелоч-

ной среде растворение германия идет по химическому механизму. Скорость реакции и энергия активации не зависят существенно от типа проводимости германия. Это указывает на то, что активные частицы на поверхности германия одни и те же (возможно, дырки). Изменение активности в изученной системе в зависимости от концентрации щелочи

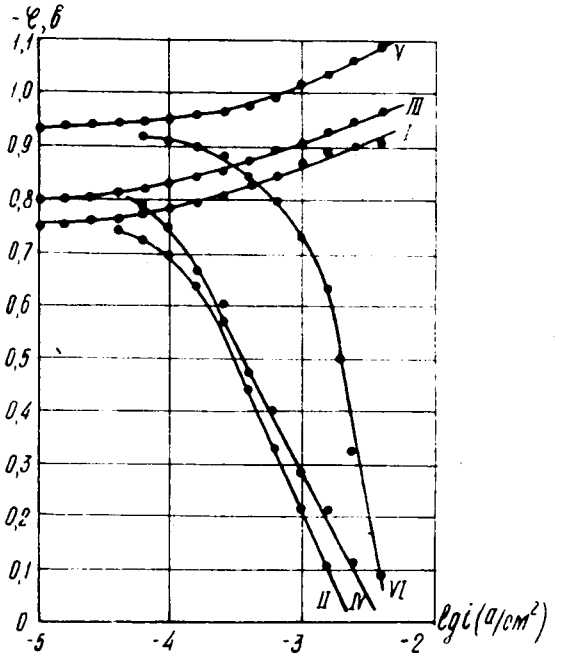


Рис. 5. Анодно-катодные поляризационные кривые для *n*—типа германия; концентрация NaOH (в %):
I, II—1,25,
III, IV—2,50,
V, VI—10,00.

(рис. 2) следует связывать с образованием и исчезновением активных частиц в системе H_2O_2 — NaOH.

Детальный механизм реакции на основании этих данных трудно высказать. Можно предполагать только, что в чистой перекиси водорода германий реагирует с перекисью водорода, находящейся в молекулярной форме, а в сильно щелочной среде с HO_2^- - ионом и возможно с O_2^-- ионом. В промежуточной области, при незначительной концентрации щелочи (восходящая ветвь кривой рис. 2) активные частицы, по-видимому, иные. Это могут быть атомы и радикалы (например, OH, OOH и др.), образующиеся в результате разложения перекиси водорода.

Выводы

1. Изучена скорость растворения германия *n*- и *p*-типа в щелочных растворах перекиси водорода в зависимости от концентрации щелочи и температуры в условиях саморастворения и анодно-катодной поляризации.

2. Установлено, что скорость растворения германия в указанных условиях определяется только свойствами системы германий — перекись водорода — щелочь и не зависит от приложенного потенциала, тем самым подтвержден химический механизм реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ступин Г. С., Журнал прикл. химии, 32, 3, 478, 1959.
2. Walter W. Hervey and Harry C. Gatos, J. Electroch. Soc. 105, 11, 654, 1958.
3. Мюллер Р. Л., Данилов А. В., Маркова Т. П., Мельников В. Н., Никольский А. Б., Репинский С. М., Вестник ЛГУ, сер. физ. и хим., № 4, с. 80, 1960.

Поступила 19/II-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

С. И. ГРОМОВ и Г. А. КАТАЕВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦИНКА СО СМЕСЬЮ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА И МЕТАНОЛА

Реакция цинка с полигалоидными соединениями в спиртовой среде применяется для восстановления полигалоидных соединений в углеводороды. Зининым и Сабанеевым были установлены некоторые общие закономерности этого процесса [1, 2].

В работе [3] было замечено, что цинк в смеси четыреххлористого углерода и метанола проявляет очень большую активность после некоторого индукционного периода.

В настоящей работе эта реакция была исследована более подробно.

Экспериментальная часть

Абсолютный метанол, а также четыреххлористый углерод готовился по Юрьеву [4]. В опытах использовался цинк в виде стружек.

Опыты проводились в приборе, состоящем из конической колбы, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником. Холодильник с газометром соединялся через хлоркальциевую трубку и трехходовой кран. Газы собирались в газометре над насыщенным раствором поваренной соли. К капельной воронке присоединялась хлоркальциевая трубка, а к последней груша, посредством которой подавалась смесь в реакционную колбу.

Во всех опытах соотношение реагирующих веществ было одинаковым. Четыреххлористого углерода 19,3 *мл* (0,2 моля), метанола 28, 34 *мл* (0,7 моля) и 13,076 г (0,2 *г* — атома) цинка. В реакционную колбу помещалось 13,076 *г* цинка, в капельную воронку смесь, состоящую из 19,3 *мл* четыреххлористого углерода и 28,3 *мл* метанола. С помощью трехходового крана реакционный сосуд сообщался с воздухом. Посредством груши подавалось в колбу количество смеси, чтобы покрыть всю поверхность цинковых стружек. Через 15—20 *мин.* при комнатной температуре начинается реакция, которая протекает очень бурно с большим выделением тепла и пузырьков газа. После вытеснения воздуха из прибора реакционный сосуд соединялся с газометром, затем приливалась небольшими порциями остальная смесь. По окончании реакции газометр отключался от реакционного сосуда и анализировались состав газа и продукты реакции в колбе. Газ имел эфирный запах, горюч. Анализ газа показал, что он состоит из хлористого метила и углерода. Содержимое в реакционной колбе представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, легко гидролизуемую на воздухе. В результате гидролиза образуется белое вещество — основной хлорид

цинка. Маслянистая жидкость отделялась от окиси цинка фильтрованием в токе сухого воздуха и подвергалась фракционной перегонке. Основная часть жидкости отгонялась при 62—64,5° (при нагревании глицериновой бани 90—100°). Остальное незначительное количество отгонялось при той же температуре (при нагревании глицериновой бани до 180—190°), но в этом случае в холодильнике кристаллизуется немного твердого вещества с камфарным запахом. В запаянном капилляре вещество плавилось при 187°. Такую температуру плавления имеет гексахлорэтан. Нагревание глицериновой бани до 180—190° вызвано тем, что метанол с хлоридом цинка образует комплексное соединение, которое разлагается лишь при указанной температуре [5]. Остаток в перегонной колбе представляет собой белый рыхлый порошок с некоторым содержанием основного хлорида цинка. Данное вещество хорошо растворимо в смеси четыреххлористого углерода и метанола, в метаноле и этиловом спирте, нерастворимо в бензоле, толуоле и петролейном эфире.

Определение формальдегида в дестилате с температурой кипения 62—64,5° проводилось, как указано в работе Разуваева [6]. Полученный формальдимедон плавился при 188° без депрессии смешанной пробы. Нерастворимую тяжелую жидкость в воде после омыления метилаля нагревали в запаянной трубке при 150—160° в течение 10 часов. Трубка вскрывалась, водный кислый раствор, образующийся в этом случае отделялся от тяжелой жидкости. Из кислого раствора димедоном осаждался формальдегид. Полученный формальдимедон плавился при 188,5°, без депрессии смешанной пробы. Следовательно, в тяжелой жидкости содержался хлористый метилен. Жидкость после омыления хлористого метилена сушилась над поташом. Качественной реакцией с β-нафтолом доказано присутствие хлороформа в ней.

Для отделения хлороформа от четыреххлористого углерода жидкость разгонялась на ректификационной колонке. Однако это не дало положительного результата. По-видимому, в жидкости, кроме хлороформа и четыреххлористого углерода, содержатся другие вещества, которые с четыреххлористым углеродом и хлороформом дают азеотропные смеси. Белый рыхлый порошок состоял из алкоголята и хлорида цинка. Количество алкоголята в смеси определялось по Бутлерову [7] (метанол идентифицировали переводом его в метиловый эфир β-нафтола). Остаток после разложения смеси хлорида и алкоголята цинка водой — белая спекшаяся масса основного хлорида цинка. Для количественной оценки каждого из продуктов реакции, образующихся при взаимодействии цинка со смесью четыреххлористого углерода и метанола было проведено несколько опытов. По некоторым продуктам хорошего совпадения результатов в опытах получить не удалось.

В табл. 1 приведены данные анализа по трем опытам.

Для выделения чистого гексахлорэтана было проведено три опыта по вышеуказанной методике и с тем же соотношением реагирующих веществ. После окончания реакции цинка со смесью четыреххлористого углерода и метанола, летучие компоненты из колбы отгонялись на водяной бане. К остатку в колбе прибавляли 30 *мл* толуола и нагревали на водяной бане 2 час.

Толуол фильтрованием отделялся от осадка и сушился над хлористым кальцием. Из трех опытов толуоловые вытяжки объединялись вместе и отгонялась бо́льшая часть толуола. Остаток толуола в перегонной колбе составил 12 *мл*. Вымораживание толуоловой вытяжки в охладительной смеси хлористый кальций — лед дало 0,0561 *г* белого кристаллического вещества с камфарным запахом. В запаянном капилляре вещество плавилось при 186,5°. В пересчете на один опыт выход состав[illegible] 0,0187 *г*.

Таблица 1

Результаты анализа трех опытов

Продукты реакции	Опыты		
Количество хлористого метила	1	2	3
	550 *мл*	100 *мл*	150 *мл*
Количество углеводорода	230 *мл*	500 *мл*	450 *мл*
Количество органических галогенидов	14 *мл*	15 *мл*	13,10 *мл*
Отогналось метанола	19 *мл*	20 *мл*	21,4 *мл*
Количество формальдегида	0,01367 *г*	0,01423 *г*	0,01807 *г*
Количество хлористого метилена	0,02115 *г*	0,02725 *г*	0,02912 *г*
Вес твердого остатка после отгонки растворителя	25,9116 *г*	25 *г*	25,6536 *г*
Количество хлора в 25,9116 *г* твердого остатка	7,13 *г*	8,2332	7,9666 *г*
Количество метанола при разложении 25, 4116 *г* смеси алкоголята и хлорида цинка	6 *мл*	—	—
Количество метанола при разложении 23,75 *г* смеси алкоголята и хлорида цинка	—	5 *мл*	—
Количество метанола при разложении 25,3042 *г* смеси алкоголята и хлорида цинка	—		5,2 *мл*

Обсуждение результатов работы

Поскольку при взаимодействии цинка со смесью четыреххлористого углерода и метанола не образуется водород, а также хлористый водород, можно считать, что образование хлороформа, хлористого метилена, хлористого метила, углеводорода, алкоголята и хлорида цинка протекает по схеме:

$$\left.\begin{array}{l} CCl_4 + Zn \rightarrow CCl_3 - Zn - Cl \\ CCl_3 - Zn - Cl + CH_3OH \rightarrow CHCl_3 + CH_3OZnCl \\ CH_3OZnCl + CCl_3ZnCl \rightarrow ZnCl_2 + CH_3OZnCCl_3 \\ CH_3OZnCCl_3 + CH_3OH \rightarrow CHCl_3 + Zn(OCH_3)_2 \end{array}\right| \quad I$$

Аналогичным образом реагируют с цинком хлороформ, хлористый метилен и хлористый метил.

Восстановление четыреххлористого углерода до метана протекает через четыре последовательных стадии, заключительная из которых, по-видимому, такая:

$$CH_3OZnCH_3 + CH_3OH \rightarrow CH_3OZnOCH_3 + CH_4$$

Образование гексахлорэтана и метилаля связано с возникновением в системе трихлорметильного радикала. По-видимому в системе идут реакции:

$$\left.\begin{array}{c} CCl_4 + Zn \rightarrow \cdot CCl_3 + \cdot ZnCl \\ 2 \cdot CCl_3 + CH_3OH \rightarrow 2\,CHCl_3 + H_2C = O \\ CCl_4 + \cdot ZnCl \rightarrow \cdot CCl_3 + ZnCl_2 \\ 2 \cdot CCl_3 = C_2Cl_6 \end{array}\right\} \quad II$$

Затем идет вторичный процесс, образование метилаля из формальдегида и метанола:

$$H_2C = O + 2\,CH_3OH = CH_2\ (OCH_3)_2 + H_2O$$

Данные проведенного анализа показывают, что выход гексахлорэтана и формальдегида (омыление метилаля) очень низкий. Это указывает на то, что из всех предполагаемых направлений преобладающей является реакция (I). По данным анализа из 0,2 *г-ат* цинка почти половина (0,1 *г-ат*) связалось с хлором и 0,1 *г-ат* расходуется на образование алкоголята цинка. Это также согласуется с механизмом реакции по схеме (I). Для окончательного решения вопроса о механизме необходимо детально изучить ее кинетику.

Разуваев с сотрудниками довольно подробно изучили влияние температуры, света [5, 6], действие инициатора [8] на смесь четыреххлористого углерода и метанола. Изучено и действие γ -лучей [9]. Авторами этих работ было установлено, что все четыре типа вышеуказанных реакций относятся к свободнорадикальным, хотя механизм их различен.

В изученной нами системе образование ряда продуктов возможно объяснить также, исходя из свободнорадикального механизма. На это же указывает, кроме того, исключительно большая скорость реакции после некоторого индукционного периода. Интересно, что скорость реакции в этой системе зависит от соотношения метилового спирта и четыреххлористого углерода. Максимальная скорость наблюдается при соотношении их 1 : 3.

Выводы

1. Изучена реакция цинка со смесью четыреххлористого углерода и метилового спирта. Выделены и идентифицированы все основные продукты реакции.
2. Обсуждается возможный механизм реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зинин Н. ЖРХО, **3**, 4, 95, 1871.
2. Сабанеев А. П., ЖРХО, **9**, 1, 32, 1877.
3. Катаев Г. А., Труды ТГУ, т. **145**, с. 25—32, 1957.
4. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии, вып. 2, 1957.
5. Кучкаров А. Б. ЖОХ, **22**, 1127, 1957.
6. Разуваев Г. А., Василевская, Н. С., ДАН СССР, **80**, 69, 1951.
7. Бутлеров А. М., Сочинения, том **1**, 139, 1953.
8. Разуваев Г. А. Морычанов, Б. Н. Степушкина, В. А., ЖОХ, **32**, 1376, 1953.
9. Hannerz K., Research, **9**, 1956.

Поступила 11/XII-1961 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. А. КАТАЕВ, Р. А. ПЛАТОНОВА и В. С. МИТРОШИНА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

РЕАКЦИИ КОНТАКТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Изучение влияния температуры на скорость гетерогенных процессов позволяет во многих случаях решить вопрос о характере лимитирующих стадий процесса по величине энергии активации, что дает, в свою очередь, ценные указания относительно механизма процесса в целом.

Интересным и важным типом гетерогенных реакций являются реакции контактного осаждения (цементации) в присутствии различной жидкой фазы. Реакции эти в зависимости от условий могут протекать по электрохимическому и химическому механизмам. Существенными факторами, могущими направить такие реакции по тому или иному типу, являются характер среды (природа соли и растворитель) и температура. Саркисовым [1] было показано, что при электрокристаллизации число возникающих кристаллических центров зависит от природы растворителя и возрастает при уменьшении диэлектрической постоянной последнего. При этом осадок выделяется в более мелкокристаллическом виде. Автором [2] было изучено влияние природы растворителя на процесс контактного осаждения меди, причем было установлено также изменение структуры осадка меди в зависимости от характера растворителя; растворитель изменяет соотношения отдельных процессов, что сказывается как на скорости процесса в целом, так и на характере образующегося осадка.

В настоящей работе приводятся данные, характеризующие влияние температуры на скорость контактного осаждения меди из растворов хлорида и бромида меди. В качестве растворителей были использованы вода, абсолютные метиловый и этиловый спирты.

Опыты проводились при температурах 20, 36, 66, 85° С. Термостатирование осуществлялось или в специально сконструированном приборе [3] или с помощью термостата ТС-15 с точностью 005—001°. Методика опыта описана ранее [2, 3].

Для опытов был использован химически чистый цинк, гранулированный. Гранулы прокатывались в пластинки; поверхность пластинки была равной 5×3 *см*². Пластинки вначале полировались наждачной бумагой, затем подвергались химической полировке в соляной кислоте до зеркальной поверхности. Соли меди хлорид и бромид были получены и предварительно обезвожены по соответствующим методикам [4].

Метиловый и этиловый спирты были обезвожены над окисью кальция или над медным купоросом [5].

В табл. 1 приводятся данные, характеризующие влияние температуры на скорость реакций контактного охлаждения в зависимости от природы соли и растворителя.

Реакция цинка с галогенидами меди идет в две стадии: первая характеризуется выделением металлической меди, вторая — образованием полугалогенида меди. Некоторые особенности этой реакции в водных и неводных растворах были отмечены в работе [2]. Существенный интерес представляет характер образующегося осадка меди в присутствии различной среды. В водных растворах, а также в растворах метилового спирта хлорида и бромида меди образуется медь в виде черного мелкого порошка, сравнительно долго не переходящая при обыкновенной температуре в красную форму. В растворах этилового спирта и в особенности в случае реакции цинка с бромной медью образуется медь в красной

Таблица 1

№ опыта	Система и условия опыта	Время в мин. t	Прореагировало в *мг* $CuГ_2$ ко времени t	% превращения $CuГ_2$
1	$Zn + CuCl_2$	0	0	0
	(метиловый спирт)	15	117,0	16,9
	Концентрация $CuCl_2$— 0,2 *M*	45	177,3	25,5
	Температура 24°C	105	296,3	42,6
		225	342,9	48,5
2	$Zn + CuCl_2$	0	0	0
	(метиловый спирт)	15	140,5	20,2
	Концентрация —0,2 *M*	45	234,5	33,7
	Температура —34,5°C	105	336,5	48,3
3	$Zn + CuCl_2$	0	0	0
	(этиловый спирт)	15	17,8	2,5
	Концентрация —0,2 *M*	45	34,5	4,9
	Температура —24°C	105	56,4	7,9
		225	73,9	10,4
4	$Zn + CuCl_2$	0	0	0
	(этиловый спирт)	15	53,4	7,5
	Концентрация —0,2 *M*	45	70,1	9,9
	Температура —34,5°C	105	101,5	14,3
		225	130,7	18,4
5	$Zn + CuCl_2$	0	0	0
	(этиловый спирт)	15	101,0	14,9
	Концентрация —0,2 *M*	45	148,4	22,1
	Температура —64,7°C	105	236,9	35,2
		165	305,9	45,5
6	$Zn + CuBr_2$	0	0	0
	(этиловый спирт)	30	5,6	1,9
	Концентрация —0,05 *M*	90	11,0	3,9
	Температура —22°C	210	16,2	5,6
		390	21,2	7,4
7	$Zn + CuBr_2$	0	0	0
	Концентрация —0,05 *M*	15	11,2	3,9
	Температура —34,5°C	45	16,6	5,6
		105	21,8	7,4
		195	28,6	9,5
8	$Zn + CuBr_2$	0	0	0
	(этиловый спирт)	30	5,6	3,8
	Концентрация —0,025 *M*	90	11,0	7,5
	Температура —22°C	210	13,6	9,3
		390	18,6	12,7

Продолжение таблицы 1

№ опыта	Система и условия опыта	Время в мин. t	Прореагировало в мг $CuBr_2$ ко времени t	% превращения $CuBr_2$
		0	0	0
		15	5,6	4,2
9	$Zn+CuBr_2$	45	11,0	7,5
	(этиловый спирт)	105	18,6	13,7
	Концентрация — 0,025 *М*	195	30,8	22,7
	Температура —34,5°С			
		0	0	0
		75	3,5	10,9
10	$Zn+CuBr_2$	175	7,8	24,1
	(этиловый спирт)	300	12,8	39,5
	Концентрация —0,0058 *М*			
	Температура —21°С	0	0	0
		21	1,4	4,4
11	$Zn+CuBr_2$	60	4,4	13,6
	(этиловый спирт)	200	11,8	36,4
	Концентрация —0,0058 *М*	265	13,2	40,7
	Температура —34,5°	272	14,5	44,8
12	$Zn+CuBr_2$	0	0	0
	(этиловый спирт	20	12,7	39,2
	Концентрация —0,0058 *М*	65	23,5	72,7
	Температура —85°С	91	24,9	77,0

форме. В первый момент после погружения пластинки в раствор она покрывается черным мелкокристаллическим осадком меди. Через некоторое время на ребрах и углах пластинки начинают расти красные кристаллики меди в виде иголок; количество их со временем увеличивается. При комнатной температуре рост таких иголочек наблюдается, главным образом, на ребрах и углах. При повышенных температурах в первый момент наблюдается аналогичная картина, но в дальнейшем образование таких кристаллов-иголок распространяется и на поверхность, так что вся пластинка оказывается в виде друзы.

Образование красных игольчатых кристаллов меди в первую очередь на ребрах и углах пластинки можно, по-видимому, объяснить с учетом электрохимического механизма реакции следующим образом. Эти участки пластинки являются наиболее активными, обладающими большим запасом энергии и в особенности в первый момент реакции. Количество ионов цинка, переходящих в раствор на единицу поверхности, с этих участков будет гораздо больше, чем с граней, а количество катодных участков — соответственно меньше, в связи с чем число зародышей будет возникать меньше и они будут крупнее. Высокий запас свободной энергии этих активных участков, кроме того, облегчает образование красной формы (это подтверждается тем, что при высокой температуре образование красной меди идет быстрее). В дальнейшем у ребер создается неравномерное распределение микротоков, в особенности в связи с большим омическим сопротивлением раствора, а катодное выделение

меди облегчается ориентирующим влиянием зародышей по принципу соответствия [6], что и приводит к образованию длинных иголок — кристалликов меди по ребрам и углам.

После образования достаточно плотного и толстого слоя меди на всей поверхности пластинки большое значение начинают играть условия диффузии цинка в раствор (и диффузии меди внутрь металла). Это приводит к тому, что «активность» атомов цинка на рабрах и гранях несколько сравнивается и при благоприятных условиях, например при повышенных температурах, на гранях могут создаваться ориентирующие катодные участки такого же характера, как описанные выше. Во всех случаях их, однако, наблюдается меньше, чем по ребрам или вблизи ребер.

Кинетика реакции почти во всех случаях может быть описана уравнением, предложенным для диффузионных процессов [7, 8]:

$$K = \frac{2.3}{\sqrt{t}} \lg \frac{Co}{Cs}$$

Постоянство констант не удовлетворяется строго на всем протяжении реакции, что объясняется различным характером лимитирующих стадий процесса. Тем не менее, оказалось возможным оценить кажущееся значение энергии активации для описанных процессов. Данные характерны. Для случая реакции цинка с хлорной медью в метиловом спирте энергия активации составляет около 4,9 *ккал*, а в этиловом спирте — 8,8 *ккал*.

Влияние среды на кажущееся значение энергии активации определяется влиянием растворителя на характер — структуру, плотность — образующегося осадка меди. Так как в этиловом спирте осадки получаются более плотные, то и условия диффузии цинка через образовавшуюся пленку меди более энергетически затруднены, в связи с чем и наблюдается повышенное значение энергии активации.

Для реакции цинка с бромной медью значения кажущейся энергии активации следующие: для раствора бромной меди 0,0058 М — 9,0 *ккал*; 0,025 М — 9,6 *ккал*, 0,05 М — 10,0 *ккал*. Вообще, во всех случаях при реакции цинка с бромной медью в этиловом спирте получаются более плотные осадки, что сказывается и на величине энергии активации, которая оказывается несколько выше, чем в случае реакции с хлорной медью в том же растворителе.

Интересно отметить, что даже самое большое значение энергии активации (10,0 *ккал*) раза в три меньше энергии активации процессов самодиффузии и диффузии в указанных металлах и в системе цинк — медь. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что образующийся поликристаллический агрегат меди обладает большим числом макро- и микротрещин, которыми могут являться и границы зерен, в которых диффузия будет проходить значительно легче, чем в монокристалле. Факты влияния величины зерна на скорость диффузии в поликристалле и на температурную зависимость коэффициента диффузии описаны в литературе [9].

Выводы

1. Изучено влияние температуры на скорость контактного осаждения меди на цинке в присутствии метилового и этилового спиртов из растворов хлорной и бромной меди.

2. В изученных растворителях процесс носит электрохимический характер; после образования слоя меди на поверхности цинка процесс лимитируется диффузией ионов цинка через слой осадка меди, что подтверждается температурной зависимостью реакции.

3. Установлено, что кажущаяся энергия активации процесса зависит от характера примененного растворителя и природы соли; зависимость эта определяется влиянием этих факторов на характер образующегося в процессе реакции осадка меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саркисов Э. С. ДАН СССР, т. 23, № 7, 1939.
2. Катаев Г. А. Труды ТГУ, 145, 1956.
3. Катаев Г. А. Ученые записки ТГУ, т. 29, 32, 1959.
4. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы, Госхимтехиздат, 1947, М.-Л.
5. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии, ИИЛ. М., 1951.
6. Данков П. Д. ДАН СССР, т. 24, 1939.
7. Гапон Е. Н. Труды V Менделеевского съезда, С. 27, 1928, г. Казань.
8. Ерофеев Б. В. ДАН СССР, 52, № 6, 1946.
9. Бугаков В. З. Диффузия в металлах и сплавах, ГИТТЛ, М.-Л. 1949.
10. Бэррер Р., Диффузия в твердых телах, ИИЛ, М., 1948.

Поступила 2/X-1956 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ, Т. А. ПАНОВА, Л. Г. САКОВИЧ и В. С. ЛОПАТИНА

ОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ И ВОССТАНОВЛЕНИИ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕРИЯ*)

Электролитическое окисление трехвалентного церия предложено в начале двадцатого столетия и начинает широко использоваться при приготовлении растворов церисульфата, употребляемых при оксидиметрических определениях в аналитической химии.

Расширение сети электростанций и строительство крупных гидроэлектростанций в нашей стране с каждым годом уменьшает стоимость электроэнергии и расширяет возможности ее использования, поэтому изучение вопроса электролитического окисления и восстановления соединений церия для промышленности, получающей церий и его соединения, приобретает актуальное значение.

В настоящей работе мы делаем попытку:

1) установить влияние различных факторов на электроокисление трехвалентных соединений церия и определить оптимальные условия проведения этого процесса в электролитных ваннах;

2) выяснить оптимальные условия катодного восстановления четырехвалентных в трехвалентные соединения церия.

Разрешение этих основных вопросов может сказаться положительно на развитии гидроэлектролитических препаративных или промышленных методов получения соединений церия из смеси редкоземельных элементов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. В работе были использованы: 1) карбонат церия, чистый, 2) азотная кислота, химически чистая;

3) серная кислота, химически чистая; 4) фосфат четырехвалентного церия, полученный из раствора карбоната в азотной кислоте при прибавлении фосфата натрия; 5) монацитовый концентрат.

1. Выяснение условий проведения анодного окисления соединений трехвалентного церия

Для опытов была использована установка, собранная по схеме рис. 1.

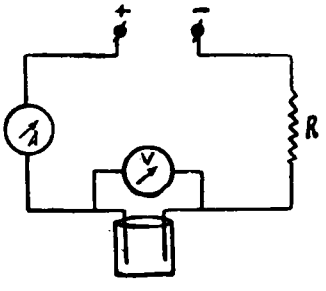


Рис. 1. Схема установки.

В качестве электролитной ванны служил стакан емкостью 100 *мл*, в необходимых случаях помещаемый в термостат. Электроды: анод — платиновая пластинка, пло-

*) Работа выполнялась в 1949—1953 годах.

щадь которой значительно больше площади катода; катод — платиновая проволока, помещенная с поверхности раствора в катодное пространство — раствор серной или азотной кислоты в тигле с пористым дном № 4 с отрезанными нижними кромками. В некоторых опытах электролитной ванной служила платиновая чашка, которая одновременно была анодом.

а) Анодное окисление сернокислых растворов

Для опытов был использован сернокислый раствор сульфатов редкоземельных элементов, выделенных из монацитового концентрата. Наряду с другими редкоземельными элементами 50 *мл* раствора, подвергнутого электролизу, содержали: 2,52 или 0,6168 *г* CeO_2 и 3,5% свободной серной кислоты.

Так как процесс анодного окисления сернокислых растворов церосульфата зависит от многих факторов, то перейдем прежде всего к рассмотрению влияния этих факторов на протекание процесса.

Плотность тока при анодном окислении церосульфата заметно отражается на скорости окисления. Как видно из рис. 2, увеличение плотности тока на аноде ведет к снижению выхода церисульфата в тече-

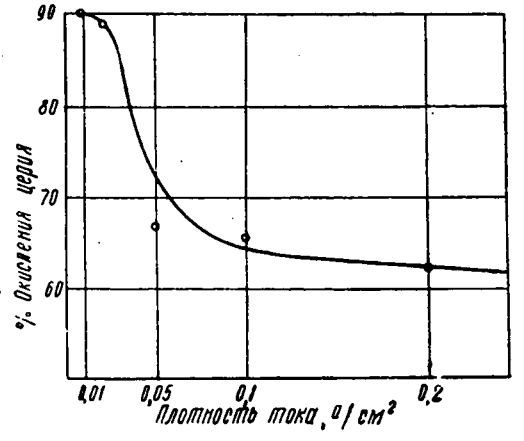


Рис. 2. Влияние плотности тока на скорость анодного окисления церосульфата.

ние двухчасового окисления. Максимум окисления соответствует плотности тока 0,01—0,02 *а/см*² и совпадает с условиями окисления, описанными в литературе. Наиболее резкий спад кривой изохроны окисления церосульфата в зависимости от плотности тока на аноде наблюдается при увеличении плотности тока от 0,02 до 0,05 *а/см*² и при дальнейшем ее увеличении — постепенный спад этой кривой в пределах нескольких процентов окисления.

Концентрация раствора церосульфата и присутствие фосфорной кислоты в значительной степени отражаются на скорости анодного окисления церия. Сопоставление данных по скорости анодного окисления церосульфата, сведенных в табл. 1, 2, 3 и графически представленных на рис. 3, показывает, что наличие фосфорной кислоты в растворе тормозит процесс. Анодное окисление церосульфата протекает в этом случае значительно медленнее, чем в отсутствии фосфорной кислоты: кривая *а* (рис. 3) лежит ниже кривой *в* и *с*, в течение 6 часов окисления достигает 87 %; в растворах, в которых фосфорная кислота отсутствует, такой процент окисления церосульфата наблюдается за 1—3 часа.

Анодное окисление значительно энергичнее при большой концентрации церосульфата в растворе (кривая *с* рис. 3 и табл. 2), чем при относительно малом его содержании (кривая *в* рис. 3 и табл. 3). Однако

при достижении окисления на 89 %, как и следовало ожидать при окислении без изоляции катодного пространства, дальнейшее окисление прекращается за счет одновременно протекаемого катодного восстанов-

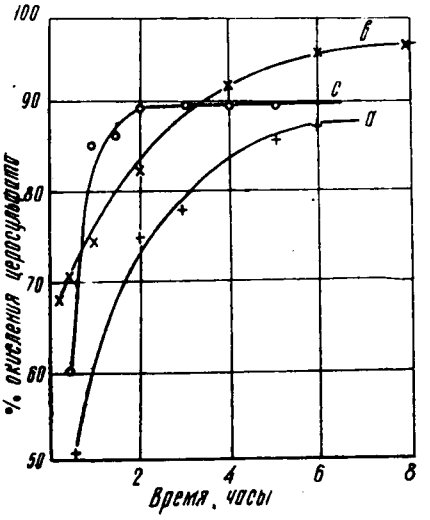


Рис. 3. Изменение процента окисления церосульфата во времени.

ления; для растворов с небольшой концентрацией церосульфата это явление практически незаметно.

Таблица 1

Скорость анодного окисления церосульфата в присутствии фосфорной кислоты

Сумма окислов редкоземельных элементов — 0,7 *г* в 50 *мл* раствора и в том числе 0,57 *г* CeO_2, кислотность раствора 16%, анодная плотность тока 0,02 *а/см*², в 50 *мл* раствора 2,05 *г* H_3PO_4

Время анодного окисления, в часах	Количество окисленного церосульфата в CeO_2	Окислено церосульфата, %
1/2	0,2900	50,9
2	0,4250	74,5
3	0,4420	77,5
5	0,4900	85,7
6	0,4960	87

Опыты по окислению при отделении катодного от анодного пространства были осуществлены следующим образом. Катод — платиновая спираль — был помещен в тигель с пористым дном № 4 с обрезанными нижними краями, который заполнялся на 2/3 по высоте 20 %-ной серной кислотой, и вставлен в платиновую чашку с анодной жидкостью. Платиновая чашка при этом была одновременно анодом и электролитной ванной.

Данные этой серии опытов сведены в табл. 4, сопоставление которой с табл. 3 указывает, что окисление в некоторой мере ускоряется, но резкого увеличения выхода церисульфата при малых концентрациях раствора не происходит. Возможно, что наблюдаемое явление в некоторой степени зависит от плотности тока, которая при этих опытах соответствовала 0,01 *а/см*².

Небольшое влияние на окисление церосульфата оказывает присутствие в растворе ионов серебра. В то время как при анодном окислении

Таблица 2

Скорость анодного окисления церосульфата

Сумма окислов редкоземельных элементов равна 5,5 *г* в 50 *мл* раствора, в том числе 2,52 *г* CeO_2, кислотность раствора 3,5%, анодная плотность тока 0,02 *а/см*²

Время анодного окисления, в часах	Количество окисленного церия, в *г* CeO_2	Окислено церосульфата, %
1/2	1,5130	60
1	2,1420	85
1½	2,1760	86,3
2	2,2440	89
3	2,2450	89
4	2,2460	89,1
5	2,2460	89,1

Таблица 3

Скорость анодного окисления церосульфата

Содержание CeO_2 13,8 *г/л*, кислотность раствора 3,5%, анодная плотность тока 0,09 *а/см*², количество раствора 50 *мл*.

Время анодного окисления, в часах	Количество окисленного церосульфата, в *г* CeO_2	Окислено церосульфата, %
1/6	0,4250	68,6
1/2	0,4350	70,4
1	0,4600	74,3
2	0,5100	82,4
3	0,5600	89,6
4	0,5700	92,1
6	0,5890	95,6
8	0,5980	96,6

в отсутствии ионов серебра за 30 минут мы наблюдали окисление церосульфата на 70,4%, в присутствии их — на 74,3%; в течение 3-х часов в первом случае окислялось 89,6%, во втором — 95,2%.

В присутствии фосфорной кислоты огромное влияние на скорость окисления оказывает кислотность раствора. В 20 %-ных сернокислых растворах разложенного монацитового концентрата окисление протекает очень медленно и неполно даже в течение 6 часов. Но уже в 30 %-ных сернокислых растворах за это время оно достигает 96 % и при дальнейшем увеличении кислотности не интенсифицируется.

б) Анодное окисление азотнокислых растворов

Для опытов был использован азотнокислый раствор, полученный также растворением карбоната церия (чистого) в азотной кислоте.

В этом случае, как и при окислении сернокислых растворов, скорость окисления зависит от анодной плотности тока. Проведенные нами опыты полностью подтвердили литературные данные, согласно которым оптимальной анодной плотностью тока является плотность тока на аноде в 0,01 *а/см*². Поэтому все опыты по выяснению

других факторов, оказывающих влияние на анодное окисление в азотнокислых растворах, нами были проведены при этой плотности тока на аноде.

Концентрация азотной кислоты оказывает такое же влияние на скорость окисления церонитрата, которое наблюдается для сернокислых растворов. Наиболее благоприятной средой для окисления оказались 30% -ные азотнокислые растворы. Эта же среда наиболее удобна при экстрагировании церинитрата эфиром, что имеет существенное практическое значение.

Для проведения анодного окисления практически важным является выяснение зависимости процента окисления церонитрата от площади анода при неизолированном катоде с очень малой площадью. Поэтому прежде всего остановимся на этом вопросе.

Для опытов по выяснению влияния площади анода на процент окисления церонитрата было взято 100 *мл* раствора 30 %-ной азотной кислоты, содержащей 5,136 *г* церия в виде нитрата. Результаты этого опыта сведены в табл. 5.

Таблица 4

Скорость анодного окисления церосульфата при изоляции катодного пространства

Содержание CeO_2 13,8 *г/л*, кислотность 3,5%, количество раствора 50 *мл*, анодная плотность тока 0,01 *а/см²*

Время анодного окисления, в часах	Количество окисленного церосульфата, в *г* CeO_2	Окислено церосульфата, %
1/2	0,4630	75
1	0,4800	77,3
3	0,5900	95,2

Таблица 5

Влияние площади анода на процент окисления церонитрата

Площадь катода около 0,1 *см²*

№ пробы	Площадь анода, *см²*	Напряжение на электродах, *в*	Сила тока, *а*	Время от начала опыта, в часах	Количество CeO_2, *г*	Окислено церия, %
1	12	34	0,12	2	1,4	27
2	12	34	0,12	4	1,68	32,7
3	12	34	0,12	6	1,68	32,7
4	42	24	0,42	8	3,359	65,4
5	42	24	0,42	10	4,718	91,8
6	42	24	0,42	12	4,718	91,8
7	49	24	0,49	14	4,718	91,8
8	49	24	0,49	16	4,718	91,8

Из данных табл. 5 видно, что с увеличением площади анода от 12 до 42 *см²* процент окисления церонитрата возрастает с 32,7 до 91,8. Однако при дальнейшем увеличении площади анода полного окисления не достигается за счет наличия равновесных процессов между продуктами, образующимися на неизолированных друг от друга аноде и катоде. При увеличении площади анода происходит сдвиг этого равновесия в сторону увеличения выхода анодных продуктов. Сравнивая данные равновесных количеств, следует отметить, что они колеблются в преде-

лах от 0,1 до 0,2 *г* Се на 1 *см*² поверхности платинового анода при плотности тока на аноде 0,01 *а/см*² и катодной плотности тока до 4,2 *а/см*², как видно из табл. 6.

Анодное окисление разбавленных растворов церонитрата без изоляции катода (табл. 7), как и при анодном окислении церосульфата, протекает практически полностью. Скорость анодного окисления при этом пропорциональна концентрации церонитрата и с уменьшением ее она падает.

Таблица 6

Равновесные количества окисленного на аноде церия при неизолированном с малой площадью катоде и высокой катодной плотностью тока (до 4,2 а/см²)

Площадь анода, *см*²	Общее количество церия, *г*	Равновесное количество Ce^{4+}, *г*	Процент равновесного окисления церия	Равновесные количества окисленного церия в *г* на 1 *см*² анода
12	5,136	1,68	32,7	0,14
42	5,136	4,718	91,8	0,11
32	5,304	3,978	75	0,12
32	6,838	5,95	87	0,19
40	8,06	6,44	80	0,16
42	8,2176	6,65	81	0,16
42	10,419	9,52	91	0,22

Таблица 7

Окисление 0,6024 г Ce^{3+} в Ce^{4+}.

Площадь анода 42 *см*², площадь катода около 0,1 *см*², плотность тока на аноде 0,01 и на катоде 4,2 *а/см*², напряжение 10 *в*.

Время (t) от начала опыта, в часах	Δt	Количество окисленного церия (x) *г*	Δx	Окислено церия, %	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0,5	0,5	0,2800	0,2800	47,0	0,56
1	0,5	0,4000	0,1200	66,6	0,24
2	1	0,6024	0,1976	100	0,20

При концентрации раствора 50 *г/л* Се, однако, равновесная концентрация, т. е. такая концентрация, при которой в растворе не увеличивается содержание четырехвалентного церия, появляется около 80—90 % окисленного церия от его общего количества (см. табл. 8, 9, 10, 11, 12). Максимальная величина скорости окисления в большинстве случаев достигается через два часа и затем имеется спад скорости. Кривые изменения скорости анодного окисления во времени имеют S-образный характер (рис. 4 и 5), вероятно, в связи с наличием в первый период окисления побочных процессов, уменьшающих скорость основного процесса.

Характер кривой изменения скорости анодного окисления во времени не меняется при непрерывном перемешивании раствора, так как оно в достаточной мере осуществляется за счет барботажа выделяющегося газа (ср. кривую *а*, *в* и *с*, рис. 4).

Таблица 8

Окисление 5,304 г Ce^{3+} в Ce^{4+}

Площадь анода 32 *см*², площадь катода около 0,1 *см*², площадь тока на аноде 0,01 *а/см*² и на катоде 3,2 *а/см*², напряжение 10 *в*.

Время (t) от начала опыта, в часах	Δt	Количество окисленного церия (x), *г*	Δx	Окислено церия, %	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
1	1	0,7001	0,7001	13,2	0,70
2	1	1,9625	1,2624	37	1,26
3	1	2,9117	0,9492	55	0,95
4,5	1,5	3,7685	0,8568	71	0,566
5,5	1	3,9250	0,1565	74	0,16
6,5	1	3,9780	0,0530	75	0,053

Таблица 9

Окисление 6,838 г Ce^{3+} в Ce^{4+}

Площадь анода 32 *см*², площадь катода около 0,1 *см*², плотность тока на аноде 0,01 *а/см*², на катоде—3,2 *а/см*², напряжение 10 *в*.

Время (t) от начала опыта, в часах	Δt	Количество окисленного церия (x), *г*	Δx	Окислено церия %	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
1	1	1,68	1,68	24,5	1,68
2	1	3,76	2,08	55	2,08
3	1	5,04	1,28	73	1,28
4	1	5,46	0,38	80	0,38
5	1	5,95	0,49	87	0,49
6	1	5,95	0	87	0

Таблица 10

Окисление 7,95 г Ce^{3+} в Ce^{4+} *при постоянном перемешивании раствора*

Площадь анода 30 *см*², площадь катода около 0,1 *см*², плотность тока на аноде 0,01 *а/см*² и на катоде 3 *а/см*², напряжение 10 *в*.

Время (t) от начала опыта, в часах	Δt	Количество окисленного церия (x), *г*	Δx	Окислено церия, %	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
1	1	1,05	1,05	13,2	1,05
2	1	2,94	1,89	37	1,89
3	1	4,41	1,47	55	1,47
3,5	0,5	4,83	0,84	60	0,84
4,5	1	5,67	0,84	71	0,84
5,5	1	5,88	0,21	74	0,21
6,5	1	5,98	0,10	75	0,10

Увеличение концентрации раствора приводит к повышению скорости окисления (ср. кривую *а* и *в*, рис. 4) и равновесного выхода окисленного церия на единицу площади анода (табл. 6). Перемешивание раствора приводит, вероятно, к увеличению побочных процессов и снижает скорость окисления: максимум кривой *с* на рис. 4 ниже максимума кривой *в*.

Увеличение напряжения на электродах (ср. кривые *а* и *в*, рис. 5)

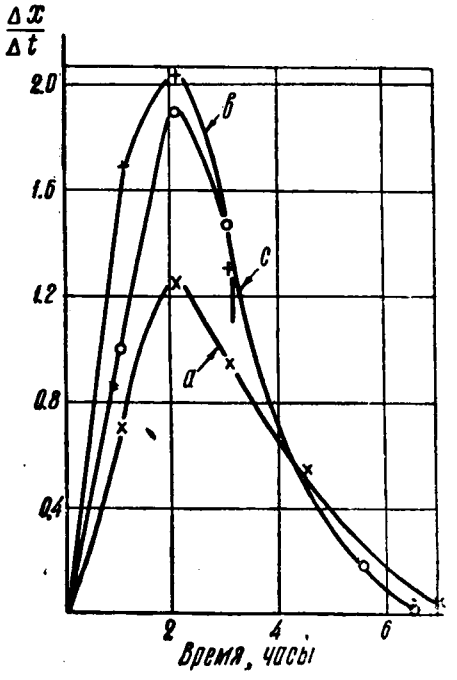


Рис. 4. Изменение скорости анодного окисления.
Кривая *а*—концентрация раствора 5,3 *г/л* Се; кривая *в* — концентрация раствора 6,84 *г/л* Се; кривая *с*—концентрация раствора 7,95 *г/л* Се.

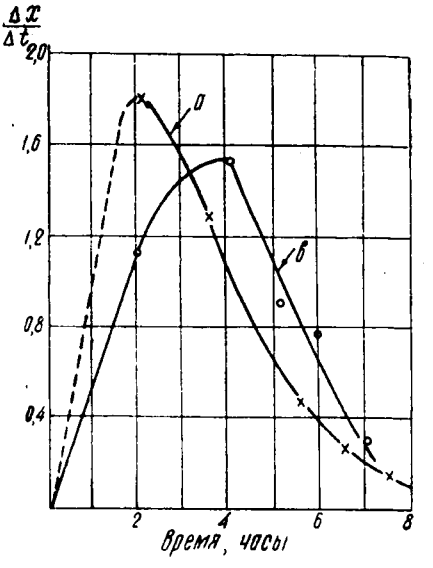


Рис. 5. Изменение скорости анодного окисления.
Кривая *а*—напряжение 10 *в*, концентрация раствора 8,06 *г/л* Се; кривая *в*—напряжение 30 *в*, концентрация раствора 8,22 *г/л* Се.

Таблица 11

Окисление 8,06 г Ce^{3+} в Ce^{4+}

Площадь анода 40 *см*², площадь катода около 0,1 *см*², плотность тока на аноде 0,01 и на катоде 4 *а/см*², напряжение 10 *в*.

Время (t) от начала опыта, в часах	Δt	Количество окисленного церия (x), *г*	Δx	Окислено церия, %	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
2	2	3,36	3,36	41,6	1,68
3,5	1,5	5,18	1,82	64,0	1,26
5,5	2	6,02	0,84	71,6	0,42
6,5	1	6,30	0,28	78	0,28
7,5	1	6,44	0,14	80	0,14

Таблица 12

Окисление 8,2176 г Ce^{3+} в Ce^{4+}

Площадь анода 42 *см*², площадь катода около 0,1 *см*², плотность тока на аноде 0,01 и на катоде 4,2 *а/см*², напряжение 30 *в*.

Время (t) от начала опыта, в часах	Δt	Количество окисленного церия (x), *г*	Δx	Окислено церия, %	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
1	1	1,078	1,078	13,1	1,08
2	1	2,198	1,12	25,3	1,12
3	1	3,360	1,17	40,8	1,17
4	1	4,900	1,54	59,5	1,54
5	1	5,796	0,89	75,0	0,896
6	1	6,38	0,78	80,0	0,78
7	1	6,65	0,27	81	0,27

Таблица 13

Окисление 10,419 г Ce^{3+} в Ce^{4+}.

Площадь анода 42 *см*², площадь катода около 0,1 *см*², плотность тока на аноде 0,01 и на катоде 4,2 *а/см*², напряжение 10 *в*.

Время (t) от начала опыта в часах	Δt	Количество окисленного церия (x), *г*	Δx	Окислено церия, %	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
	Без изоляции катодного пространства				
3	3	4,62	4,62	44,4	1,54
6	3	7,56	2,94	72,0	0,98
8	2	9,52	1,96	91,0	0,98
	С изоляцией катодного пространства				
1	1	3,54	3,54	35	3,54
2	1	6,16	2,62	59	2,62
4	2	9,10	2,94	87	1,47
5	1	10,08	0,92	96	0,92
6	1	10,08	0,00	96	0

приводит к сдвигу максимума скорости окисления на 4 часа, по-видимому, тоже за счет увеличения побочных процессов, наблюдаемых при электролизе.

При изоляции катода (ср. данные табл. 13) скорость окисления резко возрастает и после 1 часа электролиза имеет постепенный спад за счет уменьшения концентрации церонитрата. В этом случае, как при разбавленных растворах, скорость реакции пропорциональна концентрации церонитрата.

2. Катодное и анодное электровосстановление

Как нами показано, увеличение анодной плотности тока, с одной стороны, и наличие неизолированного катода, с другой, являются следствием замедления анодного электроокисления или установления равновесного состояния продуктов катодного и анодного процессов. Наличие этого равновесного состояния обусловливает неполное анодное окисление церия. Основываясь на этих наблюдениях, мы в данном разделе показываем принципиальную возможность катодного электровосстановления и восстановления анодным элекроокислением при большой плотности тока.

Для проведения опытов была использована прежняя электросхема (рис. 1). В качестве электродов при катодном восстановлении служили: катод-платиновая пластинка с поверхностью в 39 *см*². и анод-платиновая проволока с поверхностью 0,12 *см*²; при восстановлении анодным окислением катодом и анодом были платиновые пластинки с поверхностью 0,8 *см*².

Опыты по электровосстановлению проведены с азотнокислыми и сернокислыми растворами нитрата, сульфата и фосфата четырехвалентного церия.

Растворы церифосфата в 10, 20, 30, 40 и 60 %-ной азотной и серной кислоте были приготовлены следующим образом. Раствор церонитрата или церосульфата анодным окислением был переведен в соответствующую церисоль. Затем к этому раствору было прибавлено рассчитанное количество фосфата натрия. Перед добавлением фосфата натрия титр раствора по церию устанавливался осаждением аммиаком и взвешиванием после прокаливания гидроокиси в виде двуокиси церия.

О конце электровосстановления судили по обесцвечиванию раствора.

Предварительными опытами было установлено, что изоляция анода при катодном восстановлении и катода при восстановлении анодным окислением не отражается на электровосстановлении четырехвалентного церия, напротив, этот процесс ускоряется совмещением катодного и анодного процесса в электролите. Поэтому все опыты проведены при совмещении катода и анода в одном электролите — растворе соответствующей церисоли.

Для электролиза 100 *мл* раствора церисоли были помещены в стакане на 100—110 *мл*. Электроды располагались друг над другом: один — у поверхности раствора, другой — на дне стакана.

а) Катодное восстановление в сернокислых и азотнокислых растворах

Прежде всего была выяснена, как наиболее практически важная, зависимость средней скорости электровосстановления от кислотности раствора и плотности тока на катоде.

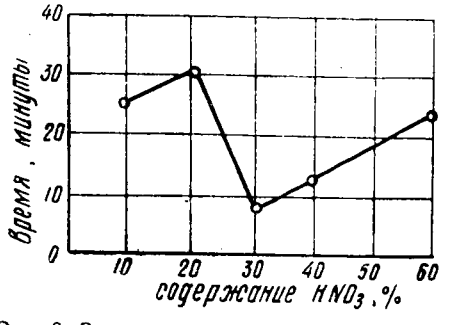


Рис. 6. Зависимость скорости восстановления азотнокислых растворов церинитрата от кислотности раствора.

Было исследовано восстановление 10, 20, 30, 40 и 60%-ных азотнокислых растворов. Плотность тока на катоде устанавливалась от 0,001 до 0,1 *а/см*².

Результаты опытов по выяснению зависимости скорости восстановления от кислотности азотнокислого раствора сведены в табл. 14 и 15 и представлены графически на рис. 6 и 7.

Из данных табл. 14 и рис. 6 следует, что наиболее быстро восстановление протекает в 30%-ных азотнокислых растворах; при увеличении плотности тока на катоде (см. табл. 15 и рис. 7) происходит сокра-

щение времени восстановления. В то же время, сопоставляя данные табл. 14 и 15, становится совершенно ясно, что время восстановления увеличивается с ростом содержания церия в растворе.

В среднем скорость восстановления при плотности тока на катоде 0,04—0,09 *а/см²* составляет 3—5. 10^{-4} *г/мин. см²* для 30%-ных азотнокислых растворов и несколько меньше для 10%-ных азотнокислых растворов.

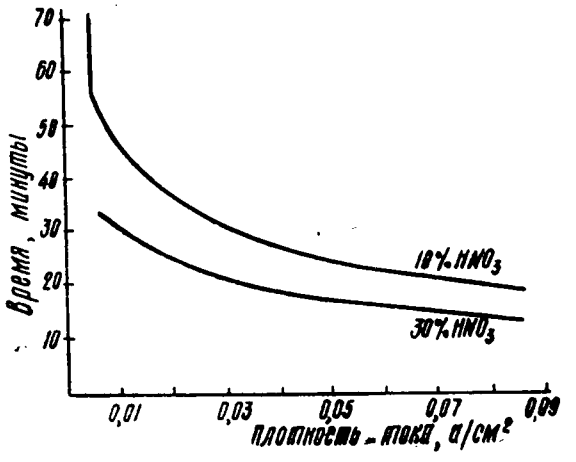


Рис. 7. Зависимость скорости восстановления церинитрата в 10 и 30%-ных азотнокислых растворах от плотности тока на катоде.

Таблица 14

Зависимость времени восстановления от кислотности раствора

Катодная плотность тока 0,0057 *а/см²*

№ опыта	Концентрация церия (4), *г/мл*	Содержание азотной кислоты, %	Время в минутах от начала опыта	Восстановлено церия, %
1	0,0011	10	25	100
2	0,0011	20	30	100
3	0,0011	30	10	100
4	0,0011	40	15	100
5	0,0011	60	25	100
6	0,0066	20	60	70
7	0,0066	30	60	100

Результаты опытов по катодному восстановлению 10 и 30%-ных сернокислых растворов церифосфата при различных плотностях тока на катоде приведены в табл. 16 и графически представлены на рис. 8.

Данные табл. 16 и рис. 8 показывают, что для 10%-ных сернокислых растворов время восстановления уменьшается с ростом плотности тока на катоде. Эта закономерность несколько нарушается в случае 30%-ных сернокислых растворов. Следует отметить, что в 10%-ных сернокислых растворах восстановление протекает быстрее, чем в 30%-ных сернокислых растворах.

Опыты, проведенные с 58%-ми сернокислыми растворами при плотности тока на катоде 0,01, 0,037 и 0,09 *а/см²*, показали, что при этом

Таблица 15

Зависимость времени восстановления от плотности тока на катоде

№ опыта	Плотность тока на катоде, *а/см²*	Концентрация церия (4), *г/мл*	Содержание азотной кислоты, %	Время в минутах от начала опыта	Восстановлено церия, %
1	0,005	0,0033	10	>60	—
2	0,037	0,0033	10	30	100
3	0,089	0,0033	10	20	100
4	0,005	0,0033	30	35	100
5	0,037	0,0033	30	20	100
6	0,089	0,0033	30	15	100
7	0,005	0,0066	30	60	100
8	0,037	0,0066	30	50	100

обычно происходит выделение осадка и раствор обесцвечивается через 30—40 минут; однако выделение осадка не позволяет установить какой-либо зависимости между скоростью восстановления и плотностью тока.

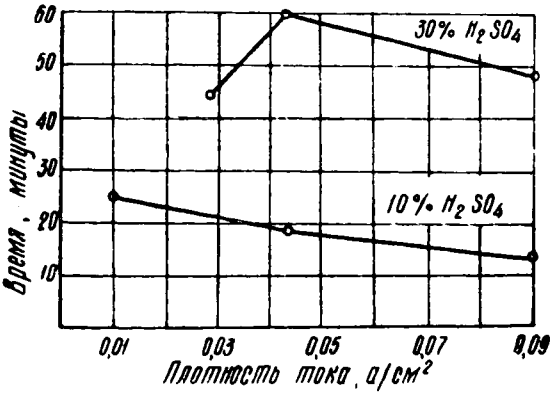


Рис. 8. Зависимость скорости восстановления церисульфата в 10 и 30%-ных сернокислых растворах от плотности тока на катоде.

Отсутствие фосфат-иона в растворе приводит к снижению скорости восстановления в азотнокислых растворах, что видно из сопоставления данных табл. 14, 15 и 17.

Наконец, следует заметить, что при катодном восстановлении существенное значение приобретает перемешивание раствора (особенно при наличии суспензии церифосфата), которое значительно снижает затрату времени на восстановление.

Таблица 16

Зависимость времени катодного восстановления церия от процента содержания серной кислоты и плотности тока на катоде

№ опыта	Плотность тока на катоде в *а/см²*	Концентрация церия (4) в *г/мл*	Содержание серной кислоты, %	Время в минутах от начала опыта	Восстановлено церия, %
1	0,01	0,0011	10	35	100
2	0,037	0,0011	10	20	100
3	0,089	0,0011	10	15	100
4	0,01	0,0011	30	45	100
5	0,037	0,0011	30	60	100
6	0,089	0,0011	30	50	100

Таблица 17

Восстановление четырехвалентного церия в отсутствии фосфат-иона

№ опыта	Плотность тока на катоде, *а/см²*	Концентрация церия (4), *г/мл*	Концентрация азотной кислоты, %	Время от начала опыта, в часах	Восстановлено церия, %
1	0,04	0,0683	30	1,5	100
2	0,04	0,1042	30	1	67
3	0,04	0,1012	30	2	91

б) Восстановление анодным окислением

При проведении анодного окисления церонитрата в азотнокислых растворах при повышенных плотностях тока на аноде зачастую наблюдается обесцвечивание окрашенного раствора церинитрата. Следовательно, при определенных условиях проведения электролиза могут протекать процессы, сопровождающиеся образованием перкислот, которые, накапливаясь, обусловливают обесцвечивание раствора церинитрата.

При электролизе азотнокислых растворов с большой плотностью тока на аноде можно предполагать образование надазотной кислоты $H-O-O-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ (HNO_4). Последняя, обладая свойствами перекисей, должна восстанавливать цери-ион до церо-иона.

Выяснение влияния кислотности на анодное электровосстановление церифосфата было проведено на 10, 20, 30 и 60 %-ных азотнокислых растворах. Результаты этих опытов представлены в табл. 18.

Зависимость скорости восстановления цери-иона при анодном электровосстановлении от анодной плотности тока представлена рис. 9, который показывает, что повышение анодной плотности тока естественно приводит к уменьшению времени восстановления. Наименьшее время восстановления цери-иона в 30 %-ных азотнокислых растворах имеет место при анодной плотности тока 1 *а/см²*.

Для выявления оптимальных условий электровосстановления были проведены опыты по установлению максимальной концентрации взвеси церифосфата, восстанавливаемой при определенной анодной плотности

тока за единицу времени на единицу поверхности анода. С этой целью были приготовлены растворы, содержащие церия I—16 *г/л*, II—100 *г/л* и III—200 *г/л*. В качестве растворителя была использована 30 %-ная азотная кислота, так как азотная кислота этой концентрации широко используется при очистке соединений церия от тория и циркония. Для опытов было взято по 50 *мл* этих растворов. Их результаты приведены в табл. 18 и дают возможность рассчитать максимальную концентрацию

Таблица 18

Восстановление анодным окислением различной концентрации взвесей церифосфата

Концентрация взвеси церифосфата, *г/л* Се	Время восстановления, *мин.*	Восстановлено, %
16	35	100
100	20	14
100	50	87,6
200	75	50,4

взвеси церифосфата, которая соответствует 1,1.10^{-2} *г/мин см*^{2}, т. е. 0,011 *г* Се в минуту на 1 *см*^{2} площади анода при анодной плотности 1 *а/см*^{2}.

Сделанная нами попытка провести восстановление цери-иона анодным окислением сернокислых растворов различной кислотности при анодной плотности тока 1 *а/см*^{2} в течение 30—40 минут не привела к положительным результатам. Можно полагать, что образующаяся при этом кислота Каро или надсерная кислота достаточно устойчивы, и восстановление ими цери-иона протекает очень медленно. Добавка фосфата натрия, равным образом и добавка азотной кислоты не при-

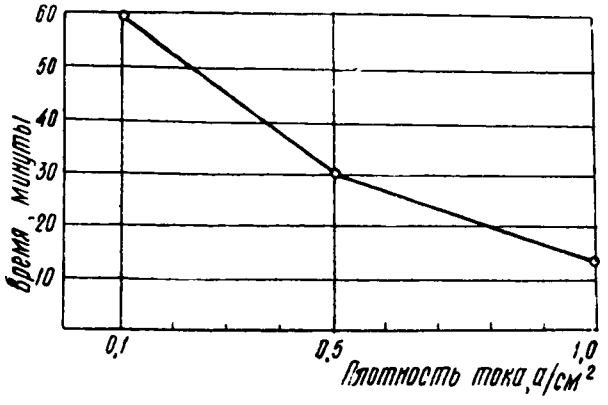


Рис. 9. Зависимость скорости восстановления цери-соединений (0,0011 *г/мл* Се) от плотности тока на аноде.

вели к заметному восстановлению. Последнее подтверждает, что восстановление анодным окислением в азотнокислых растворах протекает за счет малоустойчивой надазотной кислоты, образующейся при достаточной концентрации азотной кислоты. В сернокислых растворах благодаря связыванию азотной кислоты в комплексное соединение серной кислотой образование надазотной кислоты не происходит.

3. Об оптимальных условиях работы электролитных ванн

Опыты по выяснению оптимальных условий работы электролитных ванн с проточным электролитом при анодном окислении церонитрата были поставлены с включением в схему рис. 1 электролитных колонн, устройство которых изображено на рис. 10 и 11.

Через краны *3* и *4* (рис. 11) из уравнительной трубки *a*, поддерживая постоянство уровня с помощью слива *c*, с определенной скоростью подавался 30 %-ный азотнокислый раствор церонитрата в толстостенный капилляр длиною от 80 до 120 *см*.

Электроды колонн: анод — платиновая проволока (*d* — 0,05 *мм*), опущенная на определенную высоту (рис. 10 и 11) с включением к источнику тока вверху или впаян-

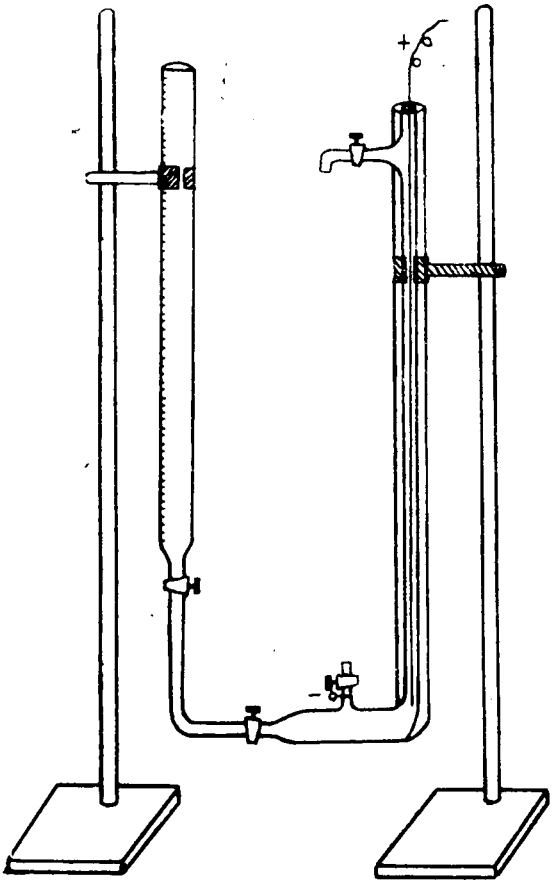


Рис. 10. Схема одноэлектродной электролитной колонны.

ная в нижней части капилляра, образует второй контакт (рис. 14); катоды — платиновые проволочки, впаянные в трубки ниже кранов *2*, *5* и *6* и выступающие в электролит на 30 *мм*. Анодная плотность тока — 0,01 *а/см*². Краны *2*, *5* и *6* использовались для выпуска водорода. Через кран *1* выливался раствор, прошедший через капилляр. Опыты проводились с капиллярами, имеющими диаметр 0,27, 0,22, 0,103 и 0,075 *см*.

Применяемый в работе раствор трехвалентного церия в 30%-ной азотной кислоте имел концентрацию по церию: 8,7; 2,6 и 0,87 *г/л*.

Результаты опытов по выяснению зависимости интенсивности окисления церия от скорости подачи раствора в капилляр снизу вверх и площади анода в динамических условиях сведены в табл. 19, 20 и 21.

Из табл. 19 видно, что при одной и той же скорости потока (сравните опыты 1 и 3, 2 и 4, 5 и 6) интенсивность окисления тем больше, чем

больше площадь анода. Эта закономерность сохраняется также для опытов, результаты которых представлены в табл. 20 и 21 (сравните опыты 3 и 4 табл. 20, опыты 3, 5 и 6, 1 и 7, 4 и 8 табл. 21). Однако из данных тех же таблиц следует, что при одной и той же площади анода степень окисления тем больше, чем меньше скорость потока.

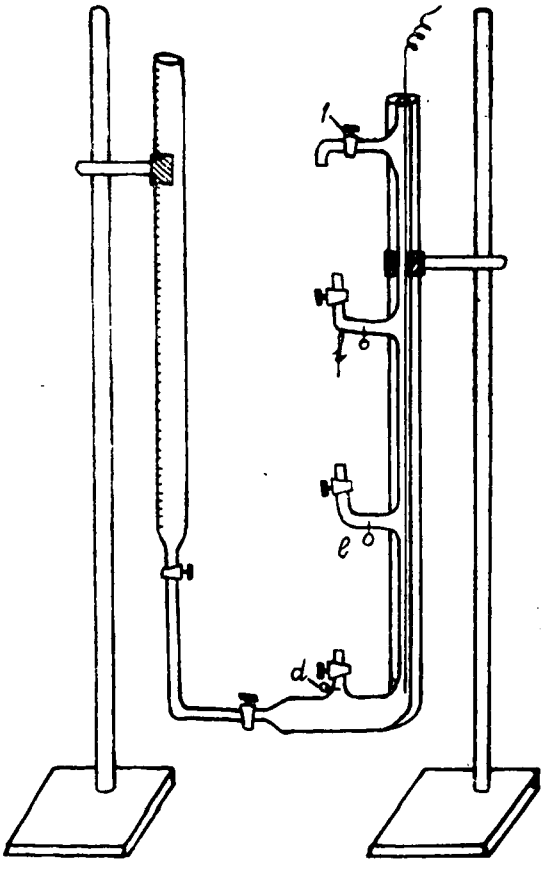


Рис. 11. Схема многокатодной односторонней электролитной колонны.

Таблица 19

Влияние площади анода и скорости потока на окисление церосоединений в капилляре с диаметром 0,22 см.

Концентрация раствора 8,7 г/л церия

№ опыта	Площадь анода, *см*²	Напряжение на электродах, *в*	Расход раствора (объемная скорость), *мл/мин.*	Средняя (линейная) скорость, *см/мин.*	Количество церия (4), *мг/л*
1	1,75	2,8	0,70	19	8,3
2	1,75	2,8	1,83	50	2,3
3	1,31	2,8	0,70	19	4,2
4	1,31	2,8	1,80	50	1,4
5	0,87	2,8	1,00	26	4,1
6	0,43	3,3	0,92	24	2,8

Таблица 20

Влияние площади анода и скорости потока на окисление церосоединений в капилляре с диаметром 0,103 см.

Концентрация раствора 8,7 *г/л* церия

№ опыта	Площадь анода, *см*²	Напряжение на электродах, *в*	Расход раствора (объемная скорость), *мл/мин*	Средняя (линейная) скорость, *см/мин.*	Количество церия (4) *мг/л.*
1	1,75	2,80	0,70	84	3,1
2	1,31	4,20	0,73	88	3,2
3	0,87	30	1,00	120	3,4
4	0,43	25	1,00	120	2,7

Таблица 21

Влияние площади анода и скорости потока на окисление церосоединений в капилляре с диаметром 0,075 см.

Концентрация раствора 8,7 *г/л* церия

№ опыта	Площадь анода, *см*²	Напряжение на электродах, *в*	Расход раствора (объемная скорость), *мл/мин.*	Средняя (линейная) скорость, *см/мин.*	Количество церия (4) *мг/л*
1	1,75	2,8	0,21	50	7,0
2	1,75	2,8	0,66	158	2,1
3	1,75	2,8	0,90	218	2,0
4	1,31	3,3	0,53	127	1,9
5	1,31	3,3	0,83	200	1,8
6	0,87	4,2	0,82	197	0,8
7	0,43	7,3	0,23	54	5,3
8	0,43	7,3	0,53	126	1,4

Правда, эти закономерности иногда нарушаются для колонн с диаметром капилляра 0,103 и 0,075 *см* (сравните табл. 20 и 21), но эти нарушения могут быть довольно легко объяснены следующим образом. При условиях опытов табл. 20 и 21 на аноде поддерживается напряжение, при котором происходит энергичное выделение кислорода, поступающего вверх по капилляру в виде больших пузырей. Это создает неравномерное использование площади анода и уменьшает его полезную площадь.

Далее, сравнивая данные опытов 1, 3 табл. 19 и опыта 3 табл. 21, опыта 3 табл. 19 и опыта 2 табл. 20, а также опыта 5 табл. 19, опыта 3 табл. 20 и опыта 6 табл. 21, видно, что при одной и той же объемной скорости потока и одинаковой площади анода интенсивность окисления возрастает с увеличением диаметра капилляра. Следовательно, окисление зависит, главным образом, от времени соприкосновения раствора с анодом: количество окисленного церонитрата возрастает при уменьшении линейной скорости потока.

Наблюдение за ходом процесса в колонне (рис. 10) показало, что наиболее интенсивное окисление имеет место в нижней части капилля-

ра, т. е. там, где анод находится сравнительно недалеко от катода. Поэтому были проведены опыты по выяснению влияния расположения катода по отношению к аноду с помощью колонны (рис. 11) с несколькими катодами (*d*, *e* и *f*). Катод *f* этой колонны находится на расстоянии 40 *см* от крана 1 и катода *e*.

Так как диаметр капилляра этой колонны (0,27 *см*) был отличен от предыдущих, то для сравнения опыты были проведены с одним нижним катодом *d*, с катодами *d* и *e* и с катодами *d*, *e* и *f* при аноде во всю длину капилляра. Результаты этих опытов сведены в табл. 22. Они показывают, что приключение дополнительных катодов *e* и *f* увеличивает интенсивность окисления.

Более интенсивно окисление протекало около катодов *e* и *f*. На нижнем конце анода выделения газа не наблюдалось, и раствор при движении по капилляру, казалось, оставался бесцветным на расстоянии 10 *см* ниже катода *f*. Однако, будучи оставленным в покое, бесцветный раствор возле нижней части анода становился окрашенным, хотя газ по-прежнему не выделялся. Очевидно, в этом месте анода имело место окисление без газовыделения. Окисление этого характера совершенно условно и в дальнейшем изложении мы будем называть его бескислородным окислением.

Чтобы выявить роль нижнего катода, была проведена серия опытов с катодами *e* и *f* и с одним катодом *f*. Увеличение интенсивности окисления с тремя катодами могло быть следствием уменьшения напряжения на отдельных электродах, поэтому при выяснении значения нижнего катода *d* одновременно устанавливалось влияние изменения напряжения на электродах.

Результаты этой серии опытов помещены в табл. 22.

Данные табл. 22 показывают, что отключение нижнего катода существенно не отражается на процессе окисления. Кроме того, из этих данных следует, что при окислении некоторую роль играет напряжение на электродах.

Зависимость интенсивности окисления от напряжения на электродах в одном капилляре при одной и той же скорости потока и одинаковой площади анода представлена графически на рис. 12, где наглядно показано наличие оптимального напряжения при проведении электролиза. Наибольшая интенсивность окисления достигается в пределах от 1,43 до 0,86 *в*; при 0,71 *в* окисление протекает несколько хуже, а при 0,57 *в* не идет вовсе.

Эти данные подтверждаются также экспериментальными данными по определению напряжения разложения растворов церонитрата в азотной кислоте.

В соответствии с рис. 13 увеличение кислотности раствора приводит к более раннему скачку тока в процессе электроокисления при меньшем напряжении (курсовая работа студ. Э. Д. Витебской). Для растворов азотной кислоты на кривой сила тока — напряжение появляется подъем при 0,5—0,6 *в* и потенциал разложения соответствует 1,3—1,4 *в*, причем на резком подъеме кривой при 1,35 *в* наблюдается выделение газа.

Кроме вышеуказанных опытов были проведены также опыты с колонной, у которой один катод располагался на расстоянии 10 *см* от верхнего конца капилляра, т. е. от ввода тока.

Сравнение этих опытов (табл. 23) с опытами табл. 21 дает возможность отметить, что интенсивность окисления в последнем опыте значительно больше, чем в случае, когда катод расположен внизу. Такое явление прежде всего связано с напряжением тока на электродах: в первом случае оно равно 0,71 *в*, в другом — 2,8 *в*. В то время как при 0,71 *в* электролиз протекает почти без газовыделения, при напряжении 2,8 *в*

Таблица 22

Влияние скорости потока и положения катода на окисление церонитрата в капилляре с диаметром 0, 27 см.

Концентрация раствора 8,7 г/л Се.

№ опыта	Площадь анода, *см*²	Напряжение на электродах, *в*	Расход раствора (объемная скорость), *мл/мин.*	Средняя (линейная) скорость, *см/мин.*	Количество церия (4), *мг/л*
	При включенном катоде *d*				
1	1,6	4,2	0,38	7,1	9,6
2	1,6	4,2	0,46	8,7	5,0
3	1,6	4,2	1,50	28,3	5,5
4	1,6	4,2	1,60	30,2	4,2
	При включенных катодах *d* и *e*				
6	1,6	2,8	0,40	7,5	29,1
6	1,6	2,8	0,60	11,3	18,9
7	1,6	2,8	1,00	19,0	11,9
	При включенных катодах *d*, *e* и *f*				
8	1,6	1,43	0,50	9,4	47,[illegible]
9	1,6	1,43	0,66	12,4	31,[illegible]
10	1,6	1,43	0,77	14,5	29,[illegible]
	При включенных катодах *e* и *f*				
11	1,6	1,43	0,70	13,2	44,8
12	1,6	0,86	0,75	14,1	60,9
13	1,6	0,86	1,20	22,6	30,5
14	1,6	0,71	0,46	8,6	46,6
15	1,6	0,71	0,60	11,3	38,8
16	1,6	0,71	0,66	12,4	38,8
17	1,6	0,57	0,80	15,1	0
	При включенном катоде *f*				
18	1,75	1,43	0,66	12,4	25,2
19	1,6	0,86	0,75	14,1	63,0
20	1,75	0,71	0,60	11,3	50,8
21	1,6	0,71	0,80	15,1	33,3
	При включении катодов *d*, *e*, и *f* и анода вверху и внизу колонны				
22	1,75		0,40	7,5	92,4
23	1,75		0,59	11,0	53,2

происходит значительное выделение кислорода, образующего большие пузыри, которые уменьшают полезную поверхность анода, увеличивают электросопротивление системы и тем самым, вероятно, снижают выход на току.

Значительное по эффективности действие наблюдается при присоединении анода к источнику тока с обоих концов (рис. 14), как видно из сопоставления опытов 8, 9, 10 с опытами 22, 23 (табл. 22).

Это приводит к выводу, что присоединение анода в нескольких местах к источнику тока по длине электрода, особенно при малых напряжениях, должно привести к заметному ускорению процесса анодного окисления церосоединений.

Результаты опытов по выяснению влияния расположения катода в колонне относительно анода, присоединенного с обоих концов к источнику тока (рис. 14), приведены в табл. 24. В этих опытах наблюдаемая картина однотипна таковой вышеописанных опытов.

Увеличение расхода раствора (объемной скорости), т. е. скорости протекания жидкости в капилляре (рис. 15) при однократном прохождении

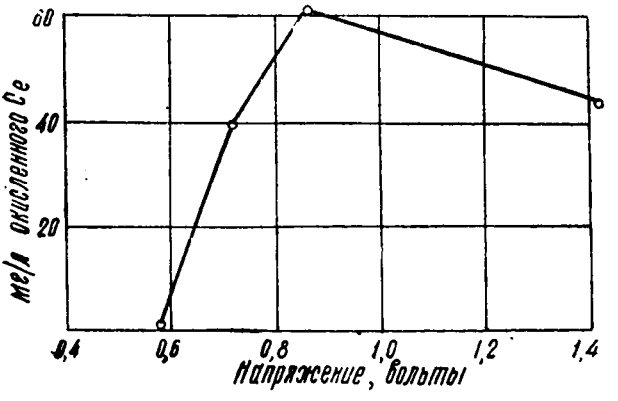


Рис. 12. Зависимость окисления церосоединений от напряжения тока на электродах.

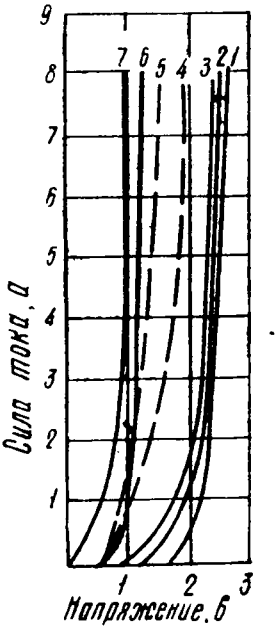


Рис. 13. Кривые: сила тока—напряжение азотнокислых растворов церинитрата. Раствор церинитрата (0,1N): Кривая 1—1N HNO_3. Кривая 2—2N HNO_3. Кривая 3—4N HNO_3. Кривая 4—6N HNO_3. (чистая кривая 5—12N HNO_3 (чистая). Кривая 6—6N HNO_3 и кривая 7—12N HNO_3.

Таблица 23

Влияние скорости потока на окисление церосоединений в капилляре с диаметром 0,075 см при катоде, расположенном на расстоянии 10 см от верхнего конца капилляра.

Концентрация раствора 8,7 *г/л* Ce.

№ опыта	Площадь анода, *см*²	Напряжение на электродах, *в*	Расход раствора (объемная скорость), *мл/мин*	Средняя (линейная) скорость, *см/мин*	Количество церия (4), *мг/л*
1	1,6	0,86	0,6	143	56,0
2	1,6	0,71	0,5	120	28,0
3	1,6	0,71	0,56	135	21,0

через колонну значительно снижает содержание церинитрата в растворе. Однако обратной пропорциональности между расходом раствора и содержанием в нем церинитрата нет.

Таблица 24

Данные по окислению церосоединений при различном расположении катодов в колонне диаметром 0,103 см и расходе раствора 0,3 мл/мин, площади анода 1,75 см², концентрации раствора 2,6 г/л Ce.

Наименование присоединенного катода	Окислено церия *мг/л*
1. Катоды *a*, *b*, *c* и *d*	65,5
2. Катоды *a*, *b*, *c* и *d*	63,5
3. Катоды *b*, *c* и *d*	60,0
4. Катоды *c* и *d*	35,5
5. Катоды *c* и *b*	56,5
6. Катод *c*	24,0
7. Катод *b*	36,0

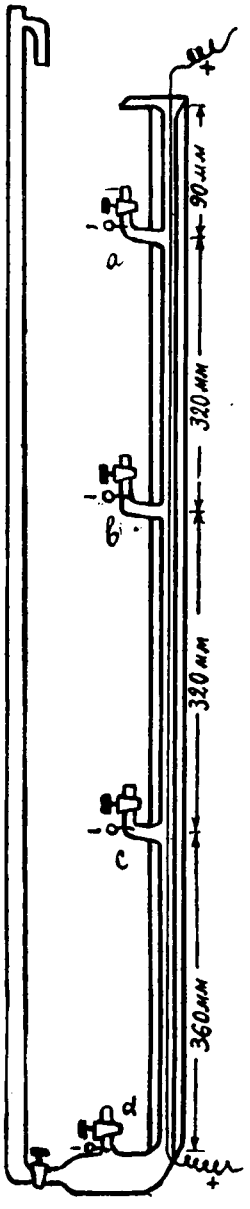


Рис. 14. Схема многокатодной односторонней электролитной колонны с присоединением анода к источнику тока с обоих концов

Уменьшение содержания церинитрата замедляется при значительном росте объемной скорости; причем при объемной скорости более 0,8 *мл/мин* в опытах с колонной диаметром 0,103 *см* оно становится малозаметным.

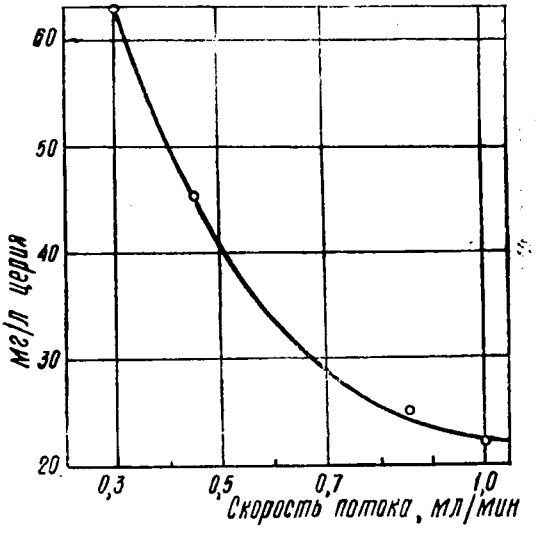


Рис. 15. Зависимость скорости окисления церосоединений от объемного расхода раствора (объемной скорости). Колонна с d—0,103 *см*, площадь анода 1,75 *см*², концентрация раствора 2,6 *г/л* Ce. напряжение 0,8 *в*.

Можно полагать, что процесс электроокисления лимитируется скоростью диффузии церонитратных комплексов к аноду, и возрастание температуры должно увеличить скорость процесса электроокисления. Действительно, определение скорости анодного окисления церонитрата

при 20 и 50°С подтверждает это предположение. Кроме того, на основании экспериментального выяснения зависимости скорости анодного окисления церонитрата от температуры (опытные данные студ. Эповой) при использовании уравнения для энергии активации:

$$E = 2{,}3\ R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

где T_1 и T_2 — абсолютная температура, τ_1 и τ_2 — время, через которое содержание Ce^{+4} в растворе после окисления при 20 и 50°С одинаково, рассчитанная энергия активации оказалась равной 2374 *кал*. Такая величина энергии активации, как правило, характерна для процессов, скорость которых определяется скоростью диффузии.

Таким образом, с ростом объемной скорости заметно увеличивается выход по току и тем самым снижается расход энергии на окисление. Поэтому бескислородное электроокисление церонитрата необходимо проводить при скоростях выше 1 *мл/мин*, не обращая внимания на снижение концентрации церинитрата на выходе из колонны. Увеличение скорости движения жидкости по капилляру, с нашей точки зрения, приводит к более интенсивному перемешиванию жидкости за счет перехода ламинарного движения в турбулентное движение жидкости и усиления последнего. Наличие турбулентного движения жидкости приводит к более интенсивному снятию поверхностной пленки с анода и тем самым интенсифицирует процесс окисления. Практически подбор оптимальной скорости движения раствора в той или иной колонне или ванне может быть осуществлен по наблюдению прекращения газовыделения при напряжении на электродах 0,8—0,9 *в* (или более высокого напряжения за счет внутреннего сопротивления ванны).

Опыты по выяснению влияния положения катодов относительно друг друга и анода поставлены на колонне с диаметром 0,25 *см*, устройство которой понятно из рис. 16. Движение раствора с концентрацией 2,6 *г/л* Се осуществлялось сверху вниз со скоростью 1 *мл/мин*. Напряжение на электродах поддерживалось в 0,8 *в*. Площадь анода 1,75 *см*^{2}.

Данные этих опытов сведены в табл. 25. Они показывают, что при расположении катодов с одной стороны относительно анода окисление церинитрата протекает более энергично по сравнению с расположением их друг против друга; причем противоположное расположение катодов приводит даже к значительному снижению интенсивности окисления. Следовательно, расположение катодов по отношению к аноду должно быть односторонним и по возможности с более частым подсоединением по всей его длине к источнику тока. Лучше всего, чтобы катод располагался параллельно по всей длине анода или имелись более частые его выходы с дистанций, по крайней мере, не более 30—40 *см* (лучше 10 *см*) по всей длине колонны.

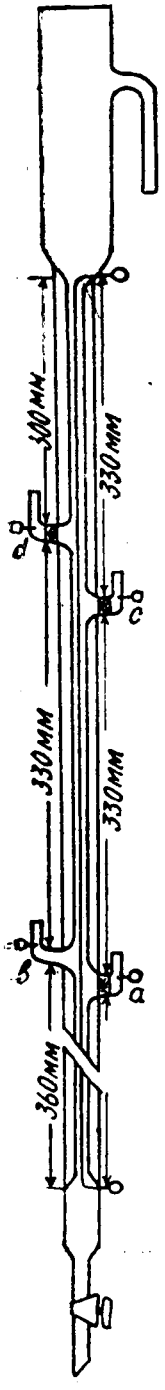


Рис. 16. Схема многокатодной двухсторонней электролитной колонны

На рис. 17 показана зависимость окисления церонитрата от условий его проведения при многократном прохож-

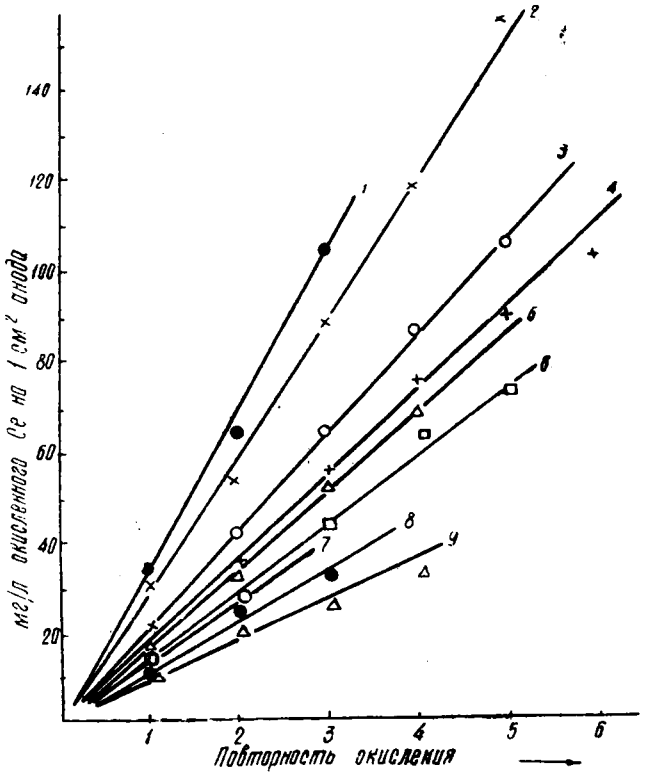


Рис. 17. Окисление церонитрата при многократном прохождении раствора через колонну.

Кривая 1 — Окисление 65 *мл* раствора с концентрацией 8,7 *г/л* Се. Расход жидкости 6 *мл/мин*. Площадь анода 1,75 *см*². Напряжение 0,8 *в*. Колонна (рис. 14) с *d* — 0,103 *см*. Движение жидкости снизу вверх, при 4 включенных катодах.

Кривая 2 — Окисление 30 *мл* раствора с концентрацией 2,6 *г/л* Се. Расход жидкости 1 *мл/мин*. Площадь анода 1,5 *см*². Напряжение 0,8 *в*. Колонна (рис. 16) с *d* — 0,25 *см*, при 4 включенных катодах. Движение жидкости сверху вниз.

Кривая 3 — Окисление 100 *мл* раствора с концентрацией 8,7 *г/л* Се. Расход жидкости 1,2 *мл/мин*. Остальные характеристики одинаковы с кривой 1.

Кривая 4 — Те же характеристики, что и для кривой 2, исключая концентрацию раствора, которая составляет 0,87 *г/л* Се.

Кривая 5 — Окисление 60 *мл* раствора с концентрацией 2,6 *г/л* Се. Расход жидкости 1 *мл/мин*. Площадь анода 1,75 *см*². Напряжение 0,8 *в*. Колонна (рис. 14) с *d* — 0,103 *см*, при 4 включенных катодах. Движение жидкости снизу вверх.

Кривая 6 — Окисление 60 *мл* раствора с концентрацией 2,6 *г/л* Се. Расход жидкости 1,2 *мл/мин*. Площадь анода 1,75 *см*². Напряжение 0,8 *в*. Колонна (рис. 14) с *d* — 0,103 *см*, при включенных катодах *в* и *с*. Движение жидкости снизу вверх.

Кривая 7 — Окисление 25 *мл* раствора с концентрацией 2,6 *г/л* Се. Расход жидкости 1 *мл/мин*. Напряжение 0,8 *в*. Колонна (рис. 16) с *d* — 0,1 *см*, при односторонних двух катодах. Движение жидкости сверху вниз.

Кривая 8 — Характеристики те же, что и для кривой 6, исключая концентрацию раствора, которая соответствует 0,87 *г/л* Се.

Кривая 9 — Характеристики те же, что и для кривой 7, исключая концентрацию раствора, которая соответствует 0,87 *г/л* Се.

Таблица 25

Данные по окислению церонитрата при различном расположении катодов относительно друг друга и анода в колонне диаметром 0,25 см

Наименование присоединенного катода	Окислено церия, *мл·г*
1. Катоды *b* и *c*	33,5
2. Катоды *a* и *d*	29,0
3. Катоды *a* и *c*	52,0
4. Катоды *a*, *b*, *c* и *d*	52,0

дении раствора через колонну. Все подмеченные выше закономерности могут быть обнаружены при сравнении кривых рис. 17. Кроме того, из рис. 17 следует, что зависимость между повторяемостью окисления и количеством окисленного церонитрата в довольно широком диапазоне концентраций растворов по церию и скорости потока жидкости имеет прямолинейный характер. Угол наклона прямой зависимости окисления церонитрата от повторности окисления к оси абсцисс, как и следовало ожидать, тем больше, чем выше концентрация раствора по церию и чем меньше минутный расход жидкости (объемная скорость *мл/мин*). Увеличение средней скорости протекания жидкости (в *м/мин*) приводит к уменьшению угла наклона прямой к оси абсцисс (сравни кривые 2 и 5 рис. 17) при прочих равных условиях.

Прямолинейный характер зависимости окисления церонитрата от повторяемости окисления значительно упрощает расчет электролитных ванн, который мы надеемся дать в следующем сообщении.

Поступила 12/VII-1958 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Э. И. ПЕРОВ и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ЕВРОПИЯ НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЦИТРАТНО-АЦЕТАТНОЙ СРЕДЕ

В практике разделения смеси редкоземельных элементов хорошо зарекомендовал себя метод электролитического выделения Eu, Sm и Yb на ртутном катоде из цитратно-ацетатной среды. Имеется ряд работ по изучению химизма и условий выделения редкоземельных элементов на ртути [1—5]. Однако, как указывают на это некоторые авторы [4], электрохимическая сторона процесса остается невыясненной. Онстотт [2] считает, что вначале идет электролиз преимущественно щелочного металла и концентрация его в амальгаме повышается до тех пор, пока не будет достигнут потенциал выделения европия. Шведов и Фу И-бей [5], используя радиоактивный цезий, показали, что образующаяся амальгама цезия восстанавливает затем европий, как более электроположительный металл. В то же время некоторые данные этих авторов, а также ряда других [2, 5, 6, 10], заставляют предполагать, что европий восстанавливается на ртути при более положительном потенциале, чем щелочные металлы.

В порядке развития этих предположений нами было предпринято полярографическое исследование поведения европия на ртутном капельном катоде в условиях, близких к тем, при которых проводится выделение этого элемента из суммы редких земель.

Экспериментальная часть

Для работы был использован полярограф LP-55 (с фотографической записью), а также визуальный поляpометр ПВМ-1 завода „Геологоразведка". Электролизер обычной конструкции имел рабочий объем 10—20 мл. Измерения катодного потенциала производились непосредственно с помощью высокоомного потенциометра постоянного тока типа ППТВ-1. Силу тока контролировали высокочувствительным микроамперметром. В работе были использованы изотопы европий—152, 154, активность образцов замерялась на установке Б-2 с торцовым счетчиком типа Т-25-БФЛ. Статистические ошибки при измерении радиоактивности составляли не более $\pm 2\%$.

Подготовка растворов и результаты измерений

Навеску окиси европия растворяли при нагревании в 20%-ной уксусной кислоте, взятой с небольшим избытком. Раствор выпаривали досуха для удаления избытка кислоты и растворяли в дважды перегнанной воде. К аликвотной части раствора ацетата европия добавляли раствор лимонной кислоты и гидроокиси лития, калия или кальция до определенного pH. Концентрация ионов водорода измерялась с помощью лампового потенциометра ЛП-5. Водород, применявшийся для удаления кислорода из исследуемого раствора, был получен в аппарате Киппа и очищался щелочным раствором пирогаллола

и дважды перегнанной водой. Характеристики капилляра: $t = 1{,}5$ *сек*, $m = 1{,}87$ *мг/сек*, $m^{2/3}\,t^{1/6} = 1{,}62$ *мг*$^{2/3}$ *сек*$^{-1/2}$.

На рис. 1 приведены некоторые полученные нами полярограммы растворов европия. На всех полярограммах мы наблюдали двухступенчатое восстановление европия, соответствующее следующим реакциям:

$$Me^{3+} + e \rightarrow Me^{2+} \text{ (первая волна)}$$

$$Me^{2+} + 2e \rightarrow Me\,(Hg) \text{ (вторая волна).}$$

Кольтгоф [8] указывает, что волны восстановления двухвалентного иона европия до металла не получено. Крюкова, Синякова, Арефьева [7] приводят всего два примера восстановления Eu^{2+} до Eu^{0} на фоне хлоридов тетераметиламмония и лития при потенциале —2,14 в относительно донной ртути. Противоречивые литературные данные можно объяснить тем, что при отрицательных потенциалах порядка двух вольт и особенно в присутствии других редкоземельных элементов происходит увеличение pH в диффузионной области, образование гидроокиси или основных солей и, как следствие, уменьшение концентрации европия ниже полярографируемых пределов.

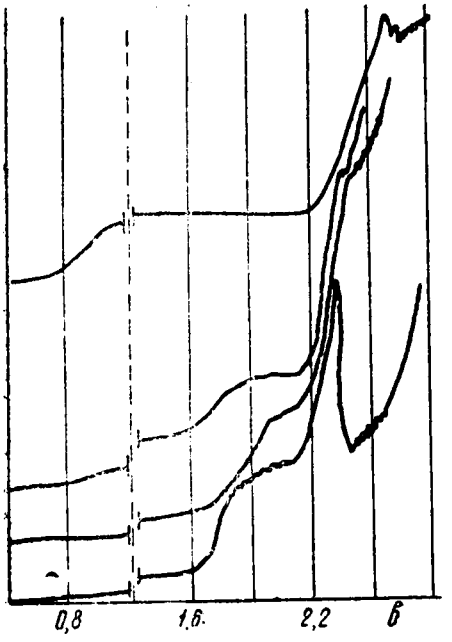


Рис. 1. Полярограммы растворов комплексных солей европия.
1—полярограмма раствора 5,3 *ммол/л* $Eu(CH_3COO)_3$ в присутствии лимонной кислоты и LiOH, [Eu]:[Cit]=1:1, pH=7,7, чувствительность гальванометра 1/100.
2—полярограмма раствора 5,0 *ммол/л* $Eu(CH_3COO)_3$ в присутствии лимонной кислоты и $Ca(OH)_2$, [Eu]:[Cit]=1:1, pH=7,7, чувствительность гальванометра 1/100.
3—полярограмма раствора 4,2 *ммол/л* $Eu(CH_3COO)_3$ в присутствии лимонной кислоты и KOH, [Eu]:[Cit]=1:1, pH=6,9, чувствительность гальванометра 1/100.
4—полярограмма раствора 8,0 *ммол/л* $Eu(CH_3COO)_3$ в присутствии ацетата лития, [Eu]:[Ac]=1:6, pH=7,3, чувствительность гальванометра 1/300.

Приведенные полярограммы (рис. 1) получены при восстановлении цитратных или ацетатных комплексов европия, устойчивых в нейтральной и щелочной среде, поэтому вторые волны выражены довольно отчетливо. Во всех случаях вторая волна европия в присутствии ионов лития дает максимум, который не устраняется при добавлении желатины, агар-агара и других поверхностноактивных веществ.

В табл. 1 приведены значения диффузионных токов и потенциалов полуволн для некоторых растворов, содержащих европий. Потенциалы полуволн простых ионов равны соответственно—0,69 и—2,04 *в* относительно насыщенного каломельного электрода (н. к. э.)

Найденные значения диффузионных токов не очень сильно отличаются от теоретических, вычисленных по уравнению Ильковича. Если принять коэффициент диффузии иона европия равным $0{,}45 \cdot 10^{-5}$ *см*$^2 \cdot$ *сек*$^{-1}$; то $i_{d_1} = 11{,}7$ *мка* и $i_{d_2} = 23{,}4$ *мка*.

При сравнении этих данных с данными для комплексных ионов можно сделать следующие выводы. В присутствии ацетата лития (от-

ношение [Eu] : [Ac] = 1 : 6) образуется малоустойчивый комплекс и потенциал полуволны, соответствующий процессу $Eu^{3+} + e \rightarrow Eu^{2+}$, лишь незначительно сдвинут в отрицательную сторону, $\Delta E_{1/2} = -0{,}14$ *в* н. к. э.). В присутствии же цитрата лития при соотношении концентраций европия и цитрат иона, равном 1:1, потенциал полуволны комплексного иона резко смещен в отрицательную сторону, $\Delta E_{1/2} = -1{,}04$ в (н. к. э.).

Большой сдвиг потенциала полуволны может указывать на большую прочность комплекса Eu^{3+} с цитрат-ионом и на резкое уменьшение прочности комплекса Eu^{2+} с этим аддендом [9]. Предельные диффузионные токи таких комплексных волн гораздо меньше теоретически вычисленных.

Точки на графике в координатах $\lg \frac{i}{i_d - i} - E_d$ укладываются на прямые, обратные тангенсы угла наклона (0,1—0,13) которых больше теоретических примерно в два раза, что является косвенным указанием на необратимость процесса восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} на ртутном капельном электроде как для простых, так и для комплексных ионов европия. Более строго это было показано Влчеком [11], при снятии катодных и анодных волн. Такая необратимость характерна для многих соединений европия. Единственное, пока, исключение составляет этилендиаминтетрауксусная кислота.

Необратимость процесса окисления—восстановления $Eu^{3+} \rightleftarrows Eu^{2+}$ может быть связана с особенностью электронных структур этих ионов, так как при реакции происходит транспортировка электрона с глубинного 4-*f*-слоя. В этой связи интересно отметить то обстоятельство, что потенциал полуволны $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{0}$ в присутствии аддендообразователей цитрат- или ацетат-иона, в среднем равный—2,07 в, почти не смещен по сравнению с волной простого иона. Это можно объяснить тем, что образуется непрочный комплекс двухвалентного европия с цитрат-ионом или этот комплекс из-за необратимости перехода $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ не успевает образовываться и на электроде происходит разряд простого иона. Так как обратный тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg \frac{i}{i_d - i} - E_d$ довольно близок к теоретической величине, равной 0,03, можно полагать возможность обратимости процесса $Eu^{2+} \rightleftarrows Eu^{0}$ в некоторых средах, учитывая, что в этом случае участвуют электроны внешней оболочки—6s-электроны. Высказанное предположение, однако, требует тщательной проверки на большом фактическом материале.

Для подтверждения второй волны, соответствующей восстановлению двухвалентного иона европия до металла, нами был проведен электролиз на капельном ртутном катоде при различных потенциалах. К 10 *мл* 0,008 *м* раствора по отношению к ацетату европия и цитрату калия с pH 7,3 после снятия полярограммы был добавлен радиоактивный изотоп европий—152, 154 в количестве 0,1 мкюри. Электролиз проводили в течение 100 *мин*. После электролиза ртуть собирали и для удаления адсорбированной пленки электролита пропускали через слой бидистиллированной воды. Полученную амальгаму встряхивали в делительной воронке с 5%-ной азотной кислотой и раствор переносили в стандартную чашечку для измерения радиоактивности. Результаты опытов сведены в табл. 2.

При потенциале—2,076 в, который соответствует потенциалу полуволны $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{0}$ и несколько ранее начинается резкое возрастание

радиоактивности в амальгаме. Это подтверждает восстановление европия до металла и переход его в амальгаму.

Следует подчеркнуть, что образующаяся амальгама европия очень разбавлена (0,0005%) и довольно быстро разлагается водой см. рис. 2). Поэтому количество выделившегося европия, как мы наблюдали, было всегда меньше теоретически вычисленного по высоте диффузионного тока второй волны. Однако сам факт большого увеличения количества европия в амальгаме при потенциалах—2,05—2,15 в подтверждает наличие второй волны на полярограмме европия, полученной в присутствии цитрат-иона.

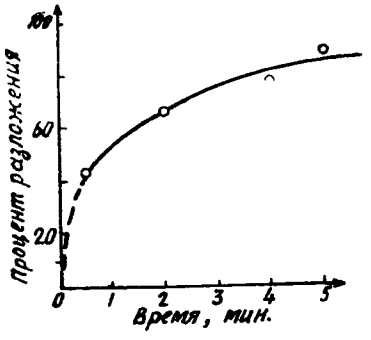


Рис. 2. Разложение амальгамы европия водой в зависимости от времени контакта.

Таким образом, можно полагать, что поляризационная кривая восстановления европия начинается при более положительном потенциале, чем кривые для лития, калия и кальция в цитратноацетатной среде.

Выводы

1. Обнаружена вторая полярографическая волна европия в растворах в присутствии цитрат-и ацетат-ионов. Потенциал полуволны перехода $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{\circ}$ равен—2,07 в (н. к. э.).

2. Наличие второй волны европия подтверждено электролизом на ртутном капельном катоде при разных потенциалах с применением радиоактивного изотопа Eu—152, 154.

3. Сделана попытка объяснить причину отсутствия сдвига второй волны европия в присутствии аддендообразователей—цитрат- и ацетат-ионов.

Таблица 1

Значения диффузионных токов и потенциалов полуволн

Состав раствора	i_d, мка		$E_{1/2}$, в (н. к. э.)		Обратный тангенс угла наклона кривой $\lg \frac{i}{i_d - i}$ от E_d	
	первая волна	вторая волна	первая волна	вторая волна	первая волна	вторая волна
0,005 М/л $EuCl_3$ 0,05 М/л LiCl	16	28	0,69	2,04	0,1	0,041
0,008 М/л $Eu(CH_3COO)_3$ 0,008 М/л H_3Cit, LiOH [Eu]:[Cit]=1 : 1, pH=6,2	2,4	3,0	1,73	2,02	0,12	—
0,016 М/л $Eu(CH_3COO)_3$ 0,016 М/л H_3Cit, LiOH, [Eu]:[Cit]=1 : 1, pH=7,3	4,6	8,0	1,73	2,10	0,13	0,046
0,008 М/л $Eu(CH_3COO)_3$ 0,024 М/л $Li(CH_3COO)$ [Eu]:[Ac]=1:6, pH=7,3	—	—	0,83	2,11	0,12	0,096

Таблица 2

Восстановление европия на ртутном капельном катоде

Потенциал катода при электролизе, *в* (н. к. э).	Активность Eu в амальгаме, *имп/мин*
0	12
1,982	100
2,058	292
2,076	815
2,156	7088
2,225	9300

ЛИТЕРАТУРА

1. Mc Coy., H. N. J. Am. Chem. Soc., 63, 3432, 1941.
2. Onstott E. J. J. Am. Chem. Soc., 77, 2129—2132, 1955.
3. Рябчиков Д. И., Скляренко Ю. С. и Строганова Н. С. ЖНХ 1, вып. 9, 1954, 1956.
4. Скляренко С. И., Краузе И. Э. и Морозова В. А. Редкоземельные элементы, Сб. статей под редакцией Д. И. Рябчикова, М., 143, 1958.
5. Шведов В. П., Фу И-бей, Радиохимия, 2, вып. 1, 57, 1960.
6. Шведов В. П. и Фу И-бей, Радиохимия, 2, вып. 2, 231, 1960.
7. Крюкова Т. А., Синякова С. И. и Арефьева Т. В. Полярографический анализ, М., 1959.
8. Kolthoff I. M., Lingane I. I. Polarography, Vol. II., 2 ad ed., N. Y., 1952.
9. Костромина Н. А. и Якобсон С. И. ЖНХ 3, вып. 11, 2506, 1958.
10. Полуэктов Н. С. и Никонова М. П. Редкоземельные элементы, сб. статей под редакцией Д. И. Рябчикова, М. 208, 1958.
11. Влчек, Coll, Czech. Chem. Common 20, № 6, 1507, 1955.

Поступила 7/X-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ, Л. Н. КУРИНА, П. И. КАУШАНСКАЯ

ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА НА СМЕШАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Механизм окисления спиртов на окислах металлов и металлах, в том числе и на серебре, рассматривается разными авторами по-разному [1, 2, 3, 4, 5].

В более ранних работах по получению формальдегида [5, 6] для реакции окисления спиртов использовали серебро, нанесенное на асбест, силикагель, пемзу. Нами также исследовалось в этой реакции серебро, нанесенное на силикагель, асбест [7, 8]. В настоящей работе в качестве подкладки для серебра мы применили окись магния.

Окись магния — один из наиболее активных катализаторов в реакциях дегидрогенизации и кислотно-основного катализа [10]. В работах Разоук и Микшел [11] исследовалось изменение адсорбции водяных паров окисью магния после термической обработки ее при разных температурах. Они нашли, что окись магния при термической обработке меняет свою кристаллическую структуру. При 1100° окись магния теряет способность поглощать воду.

Г. К. Боресков, В. А. Дзисько и М. С. Борисова [12] установили, что при прокаливании гидроокиси магния в вакууме фазовое превращение бруцита в окись магния (периклаз) происходит при температуре около 290°, однако, даже при 370° образец удерживает значительное количество воды.

Л. Г. Майдановской и Н. И. Ломовым [9] было изучено влияние адсорбированного водорода на восстановление или разложение солей таких тяжелых металлов, как серебро и ртуть, из водных и спиртовых растворов. Это дало нам повод использовать этот факт как метод получения высокодисперсного серебряного катализатора, нанесенного на окись магния, испытать его активность при окислении метилового спирта кислородом воздуха до формальдегида.

Экспериментальная часть

Окись магния была получена термическим разложением основного карбоната магния состава $5MgO \cdot 4CO_2$, полученного из химически чистого $5MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Раствор $MgSO_4$ нагревался до 60°С и осаждался раствором Na_2CO_3. Получившийся белый осадок (состава $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$) прокаливался в тигле в муфельной печи в течение трех часов при температуре 500°С. Приготовленная таким образом окись магния представляла снежно-белый рыхлый порошок. Серебро на окись магния наносилось двумя способами. В первом случае поверхность окиси маг-

ния очищалась обезгаживанием в вакуумной установке в течение 40—45 часов при давлении в системе $1 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. при температуре 400°С. Затем проводилась на MgO активированная адсорбция водорода. Водород находился в соприкосновении с MgO в вакуумной установке в течение 34 часов при 400°С. В результате мы получили окись магния с адсорбированным на ней водородом в количестве 10, 38. 10^{-5} *мМ*. Окись магния с адсорбированным на ней водородом извлекалась из вакуумной установки, делилась на две порции, одна из которых заливалась водным раствором нитрата серебра 1 *N* (назовем его катализатором № 1), другая — концентрацией 0,1 *N* (катализатор № 2). Обе порции окиси магния, залитые растворами нитрата серебра, встряхивались в течение четырех часов на шюттельт аппарате. Колбочки с раствором были обернуты в темную фотобумагу во избежание фотохимической реакции разложения $AgNO_3$. Следует отметить, что при приливании раствора нитрата серебра к окиси магния последняя моментально чернела, т. е. покрывалась налетом серебра, а колбочка нагревалась. Количество осевшего серебра определялось титрованием до и после адсорбции по методу Фольгарда [13]. После этого образец промывался дистиллированной водой до исчезновения нитрат-ионов и просушивался в сушильном шкафу при температуре 120°.

Во втором случае были взяты навески приготовленной нами окиси магния и заливались растворами нитрата серебра концентрации 1 *N*; 0,1 *N* и 0,01 *N* (катализаторы 3, 4, 5). В этом случае после встряхивания образцы также чернели. Определение осевшего серебра (или окиси серебра) проводилось так же, как и в случае катализаторов 1 и 2.

Характеристика полученных катализаторов представлена в табл. 1.

Таблица 1

Содержание серебра на окиси магния

№ катализатора	Количество серебра, осевшего на 1 *г* MgO, в миллимолях	Количество Ag_2O, осевшего на 1 *г* MgO, в миллимолях
1	7,88	17,09
2	0,865	1,85
3	7,85	16,85
4	0,865	1,85
5	0,028	0,26

Кроме того, в опытах нами использовался образец чистой окиси магния, прокаленной на воздухе при 400°С (катализатор № 6), и силикагель (№ 7)

Все эти катализаторы были спрессованы в таблетки на механическом прессе Амслера под давлением 5000 *кг* на 1,2 *см*² площади. Полученные таблетки дробились в агатовой ступке и отбиралась фракция размером 2—3 *мм*.

Для проведения реакции окисления метилового спирта в присутствии катализаторов была собрана установка, схема которой представлена на рис. 1.

Воздух, используемый для окисления паров метилового спирта, просасывался воздуходувкой со скоростью 0,8 *л/мин*.

Пройдя колонки 2, 5, 6, 7, воздух поступал в гусек *9*, где насыщался парами метилового спирта. Гусек помещался в термостат с темпера-

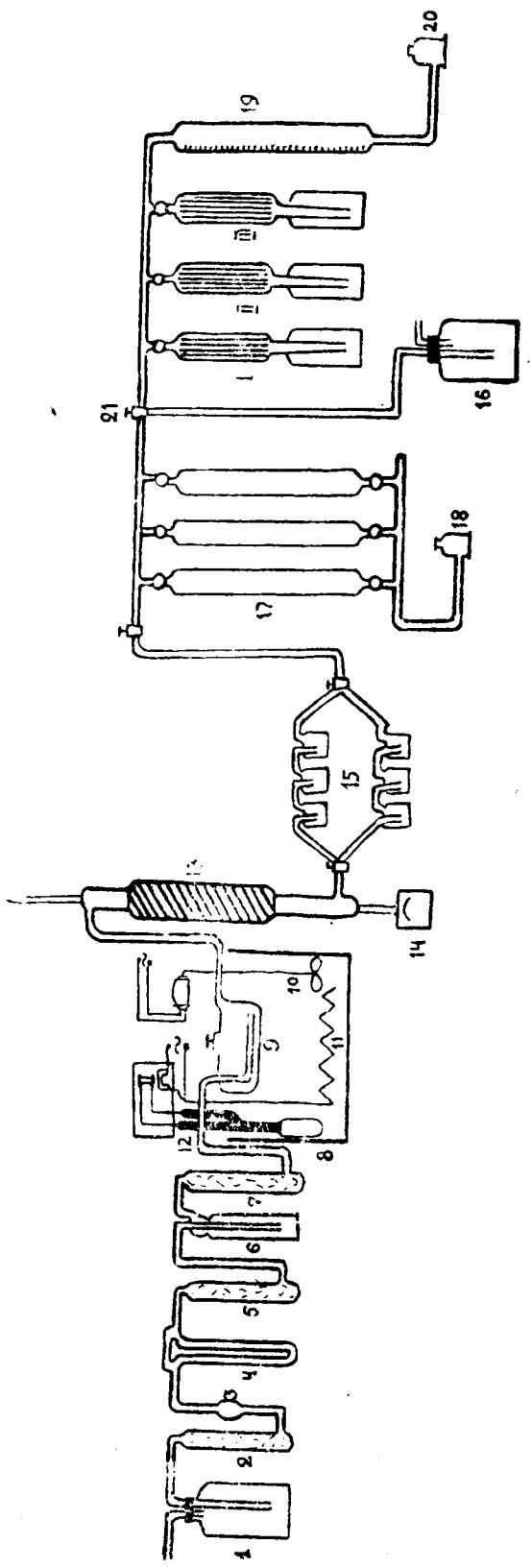


Рис. 1. Схема каталитической установки.

1 — буферная склянка, *2* — колонка с активированным углем, *3* — шарик с ватой для улавливания пыли, *4* — реометр, *5* — колонка с КОН, *6* — дрексельная склянка с серной кислотой, *7* — колонка с хлористым кальцием, *8* — термостат, *9* — гусек, *10* — мешалка с моторчиком, *11* — электрическая спираль, *12* — терморегулятор, *13* — реакционная трубка, *14* — пирометр, *15* — поглотительные склянки, *16* — буферная склянка, *17* — гребенчатый аспиратор (газосборник), нижняя часть которого соединена с уравнительной склянкой *18* (газосборник и уравнительные склянки наполнялись водным раствором хлористого натрия). Верхняя часть газосборника через трехходовой кран *21* сообщалась с газоанализатором ГХ (Орса), имеющим поглотительные пипетки I (для поглощения CO_2), II (для поглощения кислорода), III (для поглощения CO), *19* — бюретка, 20 — уравнительная склянка.

турой 40°С. Из гуська воздушно-спиртовая смесь поступала в реакционную трубку *3*, где происходила реакция окисления метилового спирта в присутствии катализатора. Реакционная трубка имеет следующий вид (рис. 2).

Реакционная трубка через тройной кран соединена на шлифах с двумя системами поглотительных склянок, благодаря чему можно было вести опыт непрерывно. Поглотительные склянки, наполненные дистиллированной водой, помещались в снег.

Подогрев для начала реакции производился нагреванием реакционной трубки, на которую была намотана нихромовая проволока. К реакционной трубке подведена термопара, соединенная с пирометром. Для создания ровного тока воздуха в начале и в конце системы ставились буферные склянки.

Окисление метилового спирта кислородом воздуха проводилось при температурах 300 и 400°С.

Определение формальдегида проводилось по Ромейну и сульфитным методом [14]. Все опыты проводились два раза. В каждом опыте температура термостата равнялась 40°С, скорость потока воздуха 0,8 *л/мин*, расход спирта 5,12 *г*, продолжительность опыта 15 мин. Результаты опытов сведены в табл. 2.

Как показывает табл. 2, адсорбированный водород не дает положительных результатов на выход формальдегида при данных условиях опыта. Мы провели тщательный газовый анализ продуктов реакции для катализатора № 1 при времени пропускания реагентов через катализатор 5,15 и 30 мин., температуре реакции 300°, которая возрастала до 550° без внешнего подогрева, а затем значительно снижалась. Определения по каждому газу велись не

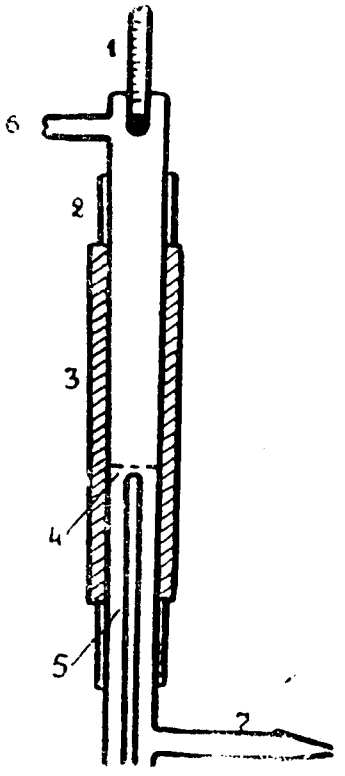


Рис. 2. Схема реакционной трубки.
1 — термометр, *2* — асбест, *3* — трубчатая печь, *4* — сетка для катализатора, *5* — карман для термопары, *6* — ввод для спирто-воздушной смеси, *7* — отвод продуктов реакции.

Таблица 2

Результаты опытов по окислению метилового спирта

№ катализатора	Температура печи	Температура печи во время реакции	% выхода CH_2O	Характеристика катализатора
1	300 400	500 600	0 0	MgO с нанесенным H_2 и серебром 7,88 *мм/г*
4	400	500	0	MgO с Ag 0.865 *ммиллимоль/г*
5	300 400	400 500	0,9 1,2	
6	300 400	400 500	1,68 1,68	Чистая MgO
7	400	400	7,5	Силикагель

менее трех раз. Результаты газового анализа сведены в табл. 3 и представлены на рис. 3 как зависимость % выхода соответствующего газа от времени пропускания газовой смеси через катализатор.

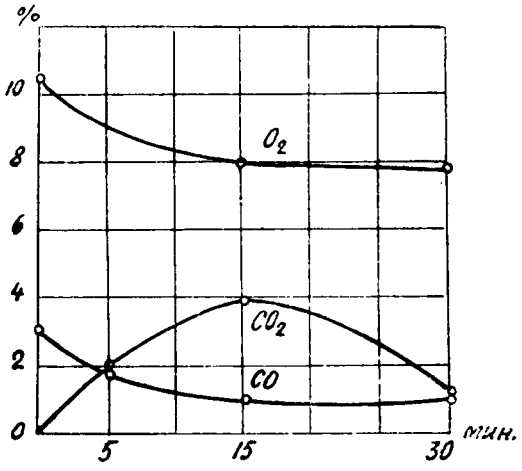


Рис. 3. Зависимость процента выхода газов от времени пропускания реагирующей смеси через катализатор.

Таблица 3

Результаты газового анализа реакций окисления метилового спирта на катализаторе № 1

Время пропускания газовой смеси через катализатор	% газа		
	CO_2	O_2	CO
Первый момент реакции	—	10,7	3,2
5 мин.	2	9	1,8
15 мин.	4	8	1
30 мин.	1,2	7,8	1

Обсуждение результатов

Чтобы выяснить, как меняется поверхность и структура катализатора в ходе реакции, нами были сняты рентгенограммы до и после проведения реакции. Сравнение рентгенограмм чистой окиси магния и окиси магния с адсорбированным на нем водородом показывает, что число основных линий остается тем же, но линии (рис. 6) расходятся, то есть параметры кристаллической решетки уменьшаются. На рентгенограмме для катализатора, снятого после реакции, появляются характеристические линии водорода. Следовательно, при проведении реакции (она проводилась при температуре 400°С, которая отвечает температуре активированной адсорбции водорода) в кристаллическую решетку окиси магния внедряется водород и образует раствор типа внедрения, сжимая при этом кристаллическую решетку окиси магния. Вероятно, поглощенный окисью магния водород отдает свой электрон окиси магния, который переходит в зону проводимости, а протон входит в кристаллическую решетку MgO и за счет большой избыточной энергии сжимает кристаллическую решетку MgO.

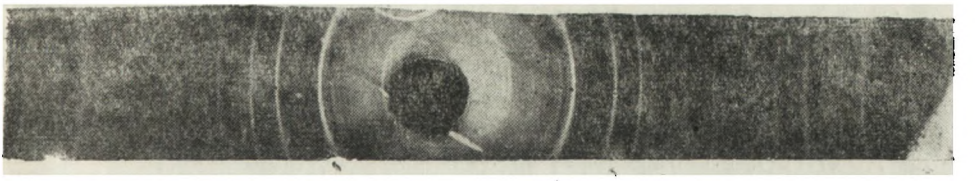


Рис. 4. Рентгенограмма чистой окиси магния (катализатор № 6).

Рис. 5. Рентгенограмма окиси магния после использования ее в реакции.

Рис. 6. Рентгенограмма окиси магния с адсорбированным на ней водородом при температуре 400°С

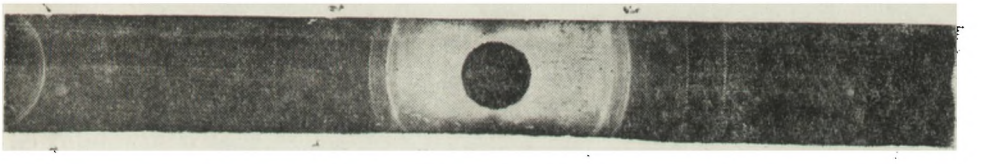


Рис. 7. Рентгенограмма катализатора № 1

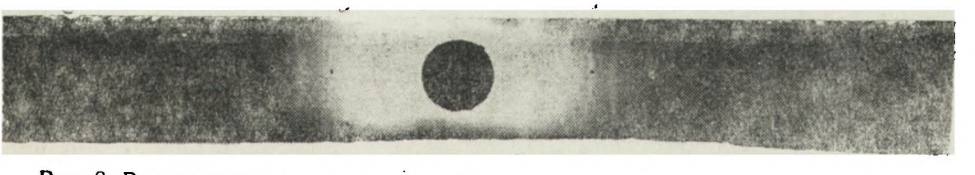


Рис. 8. Рентгенограмма катализатора № 1 после использования его в редакции

Рис. 9. Рентгенограмма катализатора № 1 после прокаливания его при температуре 400°С, но не участвовавшего в реакции.

Сравнение рентгенограмм (рис. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11) катализатора № 1, не использованного в реакции (рис. 7) и после реакции (рис. 8), а также прокаленного, но не использованного в реакции (рис. 9), показывает, что на рентгенограмме катализатора № 1, не использованного в реакции, имеются линии, сходные с рентгенограммой Ag_2O (15), но с несколько измененными параметрами. Это подтверждает известный факт взаимодействия MgO с $AgNO_3$ с образованием Ag_2O. Водород, адсорбированный окисью магния, не участвует в восстановлении серебра, а остается внедренным в кристаллическую решетку MgO. При простом прокаливании катализатора № 1 Ag_2O восстанавливается, и линии рентгенограммы такого образца (рис. 9) совпадают с линиями рентгенограммы чистого серебра (15). Характеристические линии водорода сохраняются. Рентгенограмма с образца № 1, побывавшего в реакции, показывает наличие линий серебра с несколько измененными параметрами, что, вероятно, повлекло к изменению (снижению) его каталитических свойств; характеристические линии водорода остаются и здесь.

С учетом картины, полученной от рентгенограмм катализаторов и газового анализа продуктов реакции при разном времени пропускания реагирующей смеси через катализатор, механизм процесса можно описать следующими уравнениями реакций:

$$CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow HCOH + H_2O + 38 \text{ ккал}, \quad (1)$$

$$HCHO \rightarrow CO + H_2, \quad (2)$$

$$CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O, \quad (3)$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \quad \frac{1}{2} O. \quad (4)$$

Вероятно, в первый момент процесса идет первая реакция, сопровождающаяся, как известно, большим выделением тепла. Получившийся формальдегид при температуре 400° сразу же [4, 5] разлагается до CO и H_2. Возможна и параллельно идущая реакция 3.

Получившийся водород поглощается окисью магния, внедряясь в кристаллическую решетку последнего. При этих условиях Ag_2O на MgO восстанавливается, и этот процесс усиливает реакцию 3 (за счет освободившегося кислорода).

Рис. 3 показывает падение содержания CO с увеличением времени пропускания через катализатор спиртово-воздушной смеси, что, возможно, происходит за счет изменения в условиях опыта свойств серебра. Частично кислород может идти на взаимодействие с водородом, появившимся в результате реакции 2, вследствие чего со временем в газовой смеси содержание CO_2 падает.

Выводы

1. На полученных смешанных катализаторах из MgO и Ag проведена реакция окисления метилового спирта кислородом воздуха.

2. С учетом картины рентгенограмм катализаторов и газового анализа продуктов реакции сделаны предположения об ее механизме.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Пшежецкий, С. А. Каменецкая, сб. „Гетерогенный катализ в химической промышленности", 1955, Госхимиздат, стр. 406.
2. И. Н. Владавец, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, т. 25, в. 5, стр. 612 1951.
3. Дж. Уокер, Формальдегид, 1957, ИЛ, Москва.
4. В. Н. Ипатьев, Каталитическое окисление органических соединений.
5. Е. И. Орлов, Формальдегид, 1935.
6. С. А. Фокин, ЖРФХО, т. 40, стр. 276, 1906; ЖРФХО, т. 41, стр. 286, 1906.
7. Л. Г. Майдановская, Л. А. Кайгородов, А. С. Колосов, „Ученые записки ТГУ", 1955, т. 26, стр. 67.
8. Л. Г. Майдановская, В. Д. Рябцева, Л. Н. Курина, „Доклады VII научной конференции ТГУ, посвященной 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции", вып. 2, изд ТГУ, стр. 178, 1957.
9. Л. Г. Майдановская, Н. И. Ломов, „Третья научная конференция Томского государственного университета. Вопросы химии", 1954, изд. ТГУ, стр. 151.
10. С. Беркман, Д. Моррелл и Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, кн. I и II, М.-Л, 1949.
11. R. J. Razouk and R. Sn. Mikhall, J. of Phys. chem,, 7, 59 1955.
12. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова, ЖФХ, т. 27, в. 8, стр. 1176—1181, 1953.
13. Н. А. Тананаев, Объемный анализ, ГОНТИ 1939.
14. Дж. Торп и М. Уайтли, Практическое руководство по органическому анализу, ОНТИ, 1937.

Поступила 18/XI-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ, Т. П. ЧЕРМЕНИНА и Н. П. БЕЗРУКОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ОКИСИ МАГНИЯ НА АДСОРБЦИЮ НА НЕЙ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Поскольку окись магния в водных растворах является поставщиком гидроксильных групп, изучение окиси магния, строение поверхности ее при различной обработке имеет значение для кислотно-основного катализа.

В работе Г. К. Борескова, В. А. Дзисько и М. С. Борисовой [1] было определено количество воды, удерживаемое окисью магния при прокаливании последнего в вакууме. Для выяснения связи процесса отдачи воды с рекристаллизацией окисей параллельно с определением содержания воды измерялись величины поверхности окиси магния. В результате оказалось, что с ростом температуры прокаливания в вакууме резко уменьшалась величина поверхности окиси, а также и содержание воды в ней. Г. К. Боресков делает заключение, что при разложении гидроокиси образуются твердые растворы гидроокиси в окиси.

Согласно данным Л. Г. Майдановской и Н. И. Ломова [2], при 500°С наблюдается максимальная величина адсорбции водорода на окиси магния. По Г. К. Борескову [1], при прокаливании MgO при 500°С последняя содержит незначительное количество воды, порядка 0,62%, величина поверхности 167 $м^2/г$, в то время как при 400°С окись имеет поверхность 347 $м^2/г$.

В данной работе нами было исследовано влияние температурной обработки окиси магния и адсорбированного водорода на ней на адсорбцию ионов из водных растворов электролитов, аналогично исследованиям, проведенным школой академика А. Н. Фрумнина с активированным углем.

Окись магния была получена термическим разложением основного карбоната магния.

В первой серии опытов на окиси магния адсорбировали водород в вакуумной установке при температурах 400 и 500°, образцы окиси магния каждый раз обезгаживались в вакуумной установке в течение 24 часов до давления $1 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст., а начальное давление водорода равнялось 106 *мм* рт. ст. В результате величина адсорбции водорода на окиси магния, как указывает табл. 1, была порядка $20-30 \cdot 10^{-2}$ *грамм. экв* на 1 *г*.

После адсорбции препарат охлаждался, вынимался из реакционной колбы вакуумной установки и на нем проводилась адсорбция электролита. Изучение адсорбции электролита проводилось на определенной навеске окиси (0,5 *г*), которая заливалась раствором электролита (10 *мл*) и взбалтывалась в колбочке с притертой пробкой в течение трех часов. Такую же операцию проделывали с окисью магния, неадсорбировавшей водород, но предварительно прогретой в

Таблица 1

Результаты адсорбции водорода на окиси магния при разных температурах

Температура, при которой проводилась адсорбция водорода, в °С	А 10^{-5} *г-экв/г* — величина адсорбции
400	32,25
500	29,90

вакууме при соответствующей температуре. Адсорбция определялась по изменению электропроводности и pH электролита до и после опыта. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Величины адсорбции ионов калия и бария на окиси магния

Концентрация электролита (*N*)	А. 10^5 *г-экв/г* — величина адсорбции хлористого калия на MgO, прогретого при температурах:		А. 10^5 *г-экв/г* — величина адсорбции хлористого бария на MgO, прогретого при температурах:	
	400°С	500°С	400°С	500°С
0,5	6,4	5,2	22,9	12,0
0,25	5,6	3,8	10,1	5,2
0,125	0,8	2,6	5,1	3,0

Данные результаты показывают, что чем выше температура прогрева образца, тем хуже идет гидролитическая адсорбция, вероятно, за счет уменьшения поверхности. Это может быть связано с изменением заряда поверхности, которое может происходить либо за счет водорода на поверхности окиси магния, либо за счет недостатка кислорода в решетке окиси магния, возникшего при прокаливании последнего в водороде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С. ЖФХ, 27, в. 8, 1176, 1953.
2. Майдановская Л. Г., Ломов Н. И. „Третья научная конференция Томского государственного университета. Вопросы химии" изд. ТГУ, 151, 1954.

Поступила 20/XI-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ и Л. А. ШАПОВАЛОВА

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В наших прежних работах было предложено ряд методов обезфеноливания водных растворов [1, 2]. В данной работе предлагаются некоторые дополнительные методы извлечения малых количеств фенола (200 *мг/л*) из водных растворов. Мы применили методы адсорбции, экстракции и химические методы.

В первой серии опытов применялась методика, предложенная Л. Г. Майдановской [2]. В качестве адсорбентов использовался шлак (от газогенератора смешанного газа) и шлак с добавкой древесных опилок. Раствор последовательно пропускался через ряд воронок (воронки диаметром в 2 *см*, высота слоя в каждой воронке 4—5 *см*), наполненных адсорбентом со скоростью 0,8 *мл* в минуту. Добавки древесных опилок помещались по 0,5 *см* через каждые 2 *см* шлака. Зерна шлака имели диаметр 1—2 *мм*. После того, как раствор проходил через соответствующий слой сорбента, отбиралась проба через 10—15 минут после появления каждой капли за слоем сорбента и проводился ее анализ на фенол с *п*-нитроанилином на фотоэлектроколориметре. Следующие пробы отбирались через определенные промежутки времени. Скорость потока во время опыта была постоянной. В качестве примера приводим результаты исследований в табл. 1 по адсорбции фенола шлаком и шлаком с добавкой древесных опилок, когда раствор протекал через 5 воронок (высота сорбента в этом случае составляла 20 *см*).

Подобные результаты мы получали про пропускании раствора через слой сорбента разной высоты.

Таблица 1

Данные по адсорбции фенола при непрерывном потоке раствора через сорбент

Шлак			Шлак с добавкой древесных опилок		
t—время в *мин*, через которое отбиралась проба	Процент адсорбции	С—концентрация фенола в фильтрате	*t.мин.*	% адсорбции	Сг/л
0	—	0,226	0	—	0,200
15	97,7	0,005	16	94,8	0,0104
35	96,4	0,0083	35	94,5	0,0110
55	94,2	0,012	60	91,0	0,0180
75	91,4	0,0173	90	89,1	0,022
90	89	0,025			

На основании опытных данных были построены кривые зависимости процента адсорбции фенола из водного раствора от времени прохождения последнего через слой сорбента. Кривые отвечали следующим уравнениям:

$y = 99 - 0{,}1 \cdot x$ для слоя шлака высотой в 20 *см*. (1)

$y = 93{,}7 - 0{,}1 \cdot x - 0{,}001\, x^2$ для шлака высотой в 10 *см*. (2)

$y = 84{,}6 - 0{,}015 \cdot x - 0{,}004\, x^2$ для шлака высотой в 5 *см*. (3)

$y = 94 + 0{,}1 \cdot x - 0{,}001\, x^2$ для шлака с добавкой древесных опилок высотой в 20 *см*. (4)

$y = 86 + 0{,}063 \cdot x - 0{,}003\, x^2$ для того же сорбента высотою в 10 *см*. (5)

$y = 80 + 0{,}05 \cdot x - 0{,}03\, x^2$ для слоя предыдущего сорбента высотой в 5 *см*. В уравнениях: y — процент адсорбции, x — время в минутах. Указанные уравнения справедливы в пределах выполненных опытов (6).

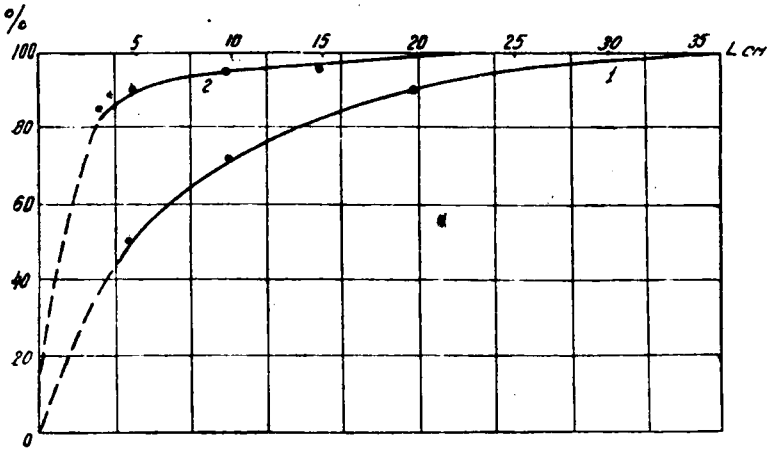


Рис. 1. Кривые зависимости процента адсорбции фенола из водного раствора от высоты слоя сорбентов. 1 — шлак с добавкой древесных опилок, 2 — шлак с добавкой карбоната магния.

Если все кривые экстраполировать до момента, отвечающего полному извлечению фенола (100%) из водного раствора, то можно получить для каждого сорта сорбента высоту «мертвого слоя». Эти данные представлены на рис. 1 (где на оси ординат — процент адсорбции, а на оси абсцисс — высота слоя) и табл. 2.

Таблица 2

Высота слоя сорбента при 100 %-м извлечении фенола из раствора

№	Адсорбент	*L см*—высота слоя
1	Шлак от газогенератора смешанного газа	32
2	Шлак с добавкой древесных опилок	35
3	Шлак с добавкой карбоната магния	22

На основании результатов, представленных в табл. 2, можно сделать вывод о том, что наиболее активным адсорбентом является (в условиях наших опытов) шлак с добавкой карбоната магния.

При дальнейших исследованиях, мы изменили методику проведения опытов следующим образом [1]. Раствор объемом в 100 *мл* пропускали из бюретки через адсорбент и во всем фильтрате определяли содержа-

ние фенола. В качестве адсорбентов использовались: кокс, кокс с добавкой древесных опилок, кокс с добавкой окиси магния, шлак с добавкой карбоната магния. Результаты исследования сведены в табл. 3.

Таблица 3

Данные по адсорбции фенола при различной высоте слоя сорбентов

L — высота слоя сорбента, в *см*	Кокс		Кокс с добавкой древесных опилок		Кокс с добавкой окиси магния		Шлак с добавкой карбоната магния	
	% адсорбций	*Сг/л* — конц. фенола в растворе	% адсорбции	*Сг/л*	% адс.	*Сг/л*	% адс.	*Сг/л*
0		0,208		0,208		0,208		0,233
5	38,1	0,129	34,6	0,136	48,0	0,108	91,8	0,019
10	51,5	0,101	41,0	0,128	62,0	0,079	95,5	0,011
15	60,1	0,083	50,1	0,1008	69,0	0,065	99,1	0,002
20	68,9	0,065	59,8	0,084				

При построении кривых зависимости процента адсорбции от высоты слоя сорбента, на основании данных табл. 3 и экстраполяции последних можно определить высоту слоя при полном поглощении (100% адсорбции) фенола для каждого сорбента. Результаты таких определений представлены в табл. 4.

Таблица 4

Высота слоя сорбента при полном поглощении фенола из раствора

№	Адсорбент	*L* — *см*
1	Кокс с добавкой древесных опилок	64
2	Кокс	53
3	Кокс с добавкой окиси магния	44
4	Шлак с добавкой карбоната магния	18,5

Чтобы определить зависимость процента адсорбции от объема раствора, прошедшего через адсорбент, нами было пропущено 300 *мл* раствора фенола через 5 *см* шлака и определена концентрация фенола после пропускания через шлак последовательно 100 *мл* раствора. Эти данные представлены в табл. 5.

Так как в надсмольных водах, кроме фенола, содержится также и формальдегид, то нами была сделана попытка провести извлечение формальдегида из раствора, содержащего фенол и формальдегид. Однако оказалось, что формальдегид из такого раствора (на 100 *мл* раствора 0,2 *г* фенола и 6,4 *г* формальдегида) плохо извлекается как шлаком, так и шлаком с добавками окиси магния и карбоната магния.

Кроме исследований на извлечение фенола из водных растворов адсорбентами в динамических условиях, нами проводились исследования

и в статических условиях. Адсорбент, масса которого соответственно равнялась высоте слоя сорбента в 5, 10, 15 *см*, помещался в мерные кол-

Таблица 5

Изменение концентрации 100 мл раствора при трехкратном пропускании подобного раствора через шлак. Начальная концентрация раствора 0,180 г/л

№	% адсорбции	Концентр. фенола в фильтрате в *г/л*
1	81	0,0342
2	39,4	0,1091
3	28,5	0,1290

бы, заливался 100 *мл* раствора, содержащего фенол, и встряхивался на аппарате Шюттеля в течение 2 часов. После отстаивания раствора определялась концентрация фенола. В качестве адсорбентов использовали кокс и шлак. Результаты исследований сведены в табл. 6.

Таблица 6

Данные по адсорбции фенола коксом и шлаком в статических условиях

Шлак		Кокс	
масса адсорбента в *г*	% адсорбции	масса адсорбента в *г*	% адсорбции
25,2	89,4	15,35	27,9
50,4	94,0	30,7	39,5
75,6	97,3	46,05	48,6

Сопоставление этих данных с данными по адсорбции фенола коксом и шлаком в динамических условиях показывает, что шлак при проведении опытов в статических условиях лучше адсорбирует фенол, а кокс — хуже.

Нами также была сделана попытка регенерации шлака, поглотившего фенол в количестве 80 и более процентов. Оказалось, что шлак возможно регенерировать, пропуская через него водяной пар. Из наших опытов можно привести такой пример. После того, как шлак поглотил 82% фенола, через него пропускался водяной пар в течение 2-х часов; шлак высушивался на воздухе и при последующем использовании его, как адсорбента, он был способен из водного раствора извлекать более 75% фенола.

Применение методов экстракции дало следующие результаты. В качестве растворителя для фенола был применен бутиловый эфир пропионовой кислоты и малоновый эфир. Экстракция велась в делительной воронке. При однократной экстракции фенол из 25 *мл* водного раствора экстрагировали 25 *мл* бутиловым эфиром пропионовой кислоты или малоновым эфиром. Смесь встряхивали в течение 5 минут, после чего ее

оставляли отстаиваться до полного разделения слоев. В отделенном слое определяли фенол (в случае применения экстрагента бутилового эфира пропионовой кислоты фенол определяли фотоэлектроколориметром с *п*-нитроанилином, в случае малонового эфира — броматометрическим методом). После трехкратной экстракции фенола из 25 *мл* водного раствора экстрагировали соответственно: 25, 15 и 15 *мл* раствора экстрагента и затем снова определяли содержание фенола. Результаты данных исследований сведены в табл. 7.

Таблица 7

Данные по экстракции фенола из водного раствора различными экстрагентами. Начальная концентрация фенола (Сг) л—160 мг/л

Экстрагент	При однократной экстракции			При трехкратной экстракции		
	объем в мл.	% экстракции	*Сг/л*	объем	% экстракции	*Сг/л*
Бутиловый эфир пропионовой кислоты	25	91,2	0,014	55	97,4	0,004
Малоновый эфир	25	47,6	0,083	55	61,8	0,061

Нами были проведены также исследования по окислению водных растворов фенола озоном и двуокисью хлора. Озон получался в озонаторе из воздуха при напряжении 13000 вольт. Из водного раствора фенола с определенным pH среды отбирали 4 пробы по 100 *мл*. Через каждую из проб, помещенных в прибор, пропускали озон в течение определенного времени. Содержание озона в токе воздуха определяли при пропускании его через раствор иодистого калия. Выделившийся иод оттитровывали раствором $Na_2S_2O_3$. Результаты исследований сведены в табл. 8.

Таблица 8

Данные по окислению водного раствора фенола озоном. Начальная концентрация фенола 200 мг/л; pH среды 6,2

Время в минутах	Содержание озона в токе воздуха в *г*	% извлечения фенола	Конечное содержание фенола в растворе в *г/л*
2,5	0,098	76,4	0,47
5	0,196	92,15	0,0157
7,5	0,294	100	0
10,0	0,392	100	0

Окисление фенола в водном растворе двуокисью хлора определяли следующим образом. Двуокись хлора получали в колбе Вюрца, в которую помещали 1 *г* бертолетовой соли, 25 *г* щавелевой кислоты и 15 *мл* воды. Выделяющаяся при этом двуокись углерода разбавляет двуокись хлора и предохраняет от взрыва. Смесь газов пропускалась через сосуд, содержащий 500 *мл* водного раствора фенола. Опыт велся до прекращения выделения газа. В результате при начальной концентрации фенола 180 *мг/л* содержание фенола падало на 50%. Раствор с оставшимся в нем фенолом (90,7 *мг/л*) пропускали через слой шлака высотой в 5 *см* (диаметр зерен 1—2 *мм*), после чего в растворе концентрация фенола падала до 19,8 *мг/л*.

Обсуждение результатов

Как показывают результаты исследований, из опробованных адсорбентов для извлечения фенола из водного раствора заслуживают внимания шлак с добавкой карбоната магния, а также чистый шлак (от углей Араличевского месторождения). Высота слоя при 100%-м извлечении фенола из водного раствора для шлака равна 32 *см*, а для шлака с добавкой карбоната магния—22—18,5 *см*. Лучшие адсорбционные свойства шлака, по сравнению с коксом, объясняются, вероятно, большим содержанием в нем минеральных примесей, обладающих большим сродством к фенолу и адсорбционными свойствами самого шлака. На основании данных анализа шлак Черемховского месторождения содержит следующие минеральные примеси:

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	
21,56	73,08	3,032	0,6	0,53	0,41	%

Состав шлака Араличевского месторождения подобен этому составу.

Повышение адсорбционной способности шлака с добавкой карбоната магния, по сравнению с чистым шлаком, можно объяснить химическим взаимодействием карбоната магния с фенолом до образования фенолята магния, который задерживается в динамической трубке. Наряду с химическим взаимодействием повышение адсорбционной способности шлака с добавкой можно объяснить замедлением скорости прохождения раствора через адсорбент, что увеличивает время соприкосновения раствора с адсорбентом.

Исследования показали, что из раствора фенол удобнее адсорбировать при пропускании его через ряд трубок с сорбентом определенной длины со свободными просветами. Этим достигается уменьшение сопротивления при протекании раствора через адсорбент и меньшая затрата времени при поглощении фенола сорбентом.

Построенные нами кривые зависимости процента адсорбции фенола из водного раствора от высоты слоя сорбента описываются уравнениями параболического типа, но порядок уравнения определяется адсорбционными свойствами сорбента; для шлака — парабола: $y \propto \sqrt[3]{x}$, для кокса: $y \propto \sqrt{x}$

Из исследованных растворителей лучшим оказался бутиловый эфир пропионовой кислоты, применяя который при трехкратной экстракции извлекалось 97,4% фенола из водного раствора. Использовать в качестве экстрагента малоновый эфир создает неудобство в том, что его трудно отделить от водного слоя. Остатки растворителя в водном растворе фенола снижают точность проведения анализов на содержание фенола в последнем. При экстракции фенола из водного раствора бутиловым эфиром пропионовой кислоты, а также малоновым эфиром происходит «физическое распределение» фенола между водным слоем и слоем эфира.

При окислении водного раствора фенола озоном или двуокисью хлора возможными продуктами реакции будут малеиновая кислота и малеиновый ангидрид, хорошо растворимые в воде [3]. При пропускании озона в течение 7,5 минут (содержание озона в токе воздуха 0,294 *г*) при pH среды 6,2 фенол в 100 *мл* раствора полностью окисляется (броматометрическим методом фенол в пробе не обнаруживается).

Выводы

1. Исследована адсорбция фенола из водного раствора в статических и динамических условиях чистым шлаком и коксом с добавками. Показано, что из опробованных сорбентов наиболее эффективным является шлак и шлак с добавкой карбоната магния.

2. Предложен способ регенерации шлака при помощи водяного пара.

3. Для практического использования по извлечению малых количеств фенола из водного раствора может быть предложен чистый шлак и шлак с добавкой карбоната магния (на практике его можно заменить доломитом), а также озон для окисления малых количеств фенола в водном растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майдановская Л. Г. и Глумов И. Л. Ученые записки ТГУ, № 26, 1955 г
2. Майдановская Л. Г. и Найденова Е. А., Биологические основы рыбного хозяйства, Издательство ТГУ, 1959.
3. Краткий справочник химика, М., 1956.

Поступила 11/I-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Я. И. ИВАШЕНЦЕВ и Н. А. АХМАЗОВА

РАЗЛОЖЕНИЕ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ТОКЕ ДИССОЦИИРОВАННОГО ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

В практике хлорирования окисных соединений в качестве хлорирующих средств могут быть применены не только газообразные вещества (Cl_2, HCl, $COCl_2$), но и некоторые соли, например, NH_4Cl, $CaCl_2$ и др. В ряде случаев применение указанных веществ для хлорирования может благоприятно сказаться на стоимости продукта. Это имеет особое значение при выделении титана из руд.

Цель предстоящей работы заключалась в том, чтобы изучить возможность разложения ильменита под действием хлористого аммония.

Методика исследования и установка, применяемые нами, были такими же, как и в прежних работах [1—2]. Однако вместо хлористого водорода в реакционный сосуд подавался диссоциированный хлористый аммоний. Для этой цели хлористый аммоний загружался в кварцевую трубку (отдельно от смеси ильменита с битым кварцевым стеклом), которая помещалась в специальную электропечь.

Чистый хлористый аммоний обладает следующей упругостью пара при разных температурах [3]:

t °C	Давл. в *мм* рт. ст.
200	13,7
260	68,7
300	159,5
340	778,1

Поэтому для получения равномерного тока парообразного хлористого аммония приходилось поддерживать температуру этой печи равной 350—360°. Хлористый аммоний, в виде пара, направлялся в реакционный сосуд посредством слабого тока азота. В данных условиях испарение хлористого аммония составляло 8 *г/час*, что соответствует образованию 3,4 *л/час* хлористого водорода.

Следует иметь в виду, что в парообразном состоянии хлористого аммония как такового при атмосферном давлении и $t = 350°$ не существует, так как он полностью диссоциирует на аммиак и хлористый водород [4]:

$$NHCl_4 \rightleftarrows NH_3 + HCl.$$

Образующийся при этом хлористый водород и действует как хлорирующий реагент. При охлаждении газовой смеси происходит обратный про-

цесс, т. е. ассоциация, сопровождающаяся выделением белого дыма (NH_4Cl).

В связи с этим, для нас представляло также интерес — выявить влияние аммиака на ход процесса взаимодействия хлористого водорода с ильменитовым концентратом.

Для проведения исследования были взяты два образца ильменитового концентрата разных месторождений (Украинского — № 1 и Сибирского — № 2). Тот и другой концентрат получался электромагнитной сепарацией. Состав их был уже описан [2, 3]. Подчеркнем, что первый из них (№ 1) включал TiO_2 — 57,40% и Fe_2O_3 (FeO) — 39,56%, второй (№ 2) — TiO_2 — 64,13 % и Fe_2O_3(FeO) — 24,26 %. Для ильменитового концентрата № 2 изучение проводилось в основном на природном материале (песок с дисперсностью частиц равной 0,05—0,10 *мм*²). Ильменит украинского месторождения перед исследованием дробился до размерности, равной 0,10 *мм*² и меньше. Для сравнения проводилось хлорирование природного минерала (№ 1), величина частиц которого составляла 1—2 *мм*².

Навеска во всех случаях бралась постоянной равной 0,5 *г* (хлорировалась также навеска в 1 *г* — для сравнения) и включала TiO_2 — 0,2870 *г* (№ 1), 0,3206 *г* (№ 2) и Fe_2O_3 (FeO) — 0,1978 *г* (№ 1), 0,1204 *г* (№ 2). Содержание воды в минерале включалось в состав навески и удалялось при температуре опыта током азота в течение 5—10 *мин*.

Опыты проводились при пяти разных температурах с интервалом в 100°.

Изучение действия парообразного хлористого аммония на ильменитовый концентрат (№ 1, № 2) при нагревании, позволило установить следующие результаты (см. табл. № 1, рис. 1).

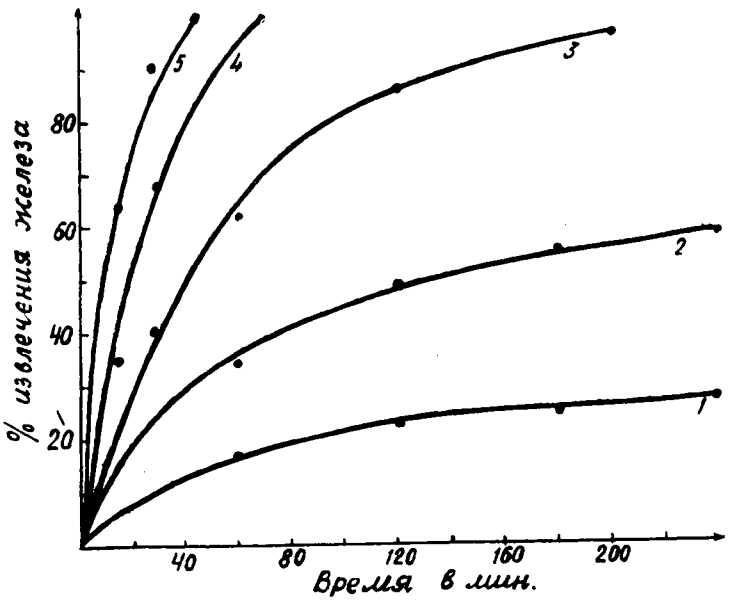


Рис. 1. Извлечение железа из ильмена (№ 1) под действием диссоциированного NH_4Cl. Кривые для 400° (1), 500° (2), 600 (3), 700 (4) и 800 (5).

Как показывают экспериментальные данные (табл. 1), разложение ильменитового концентрата (№ 1, № 2) в токе диссоциированного хлористого аммония сопровождается в основном удалением железа (в виде

возгоняющегося хлорида). Отгонка железа для того и другого концентрата с достаточной скоростью идет уже при 400°С. При повышении температуры скорость удаления железа возрастает. Например, при 400° за 4 часа железо отгоняется из ильменита № 1 (и № 2) на 27,60% (и 25,70%) при 500 и 600°, за то же самое время — соответственно на 60,02 % (и 63,88%) и 99,10% (и 98,92 %). При 700° и, особенно 800°, время процесса значительно сокращается, при одновременном практически полном удалении железа (табл. 1). Следует иметь в виду, что до 93 %, железо при 700° и 800° отгоняется в начальные 30 и 20 минут, соответственно.

Раствор хлорида железа в воде подкисленной HCl при 500° и 600° был окрашен в желтый цвет, при 700° и особенно 800° — бесцветен. Это свидетельствует о том, что в первом случае железо, в основном, отгоняется в виде $FeCl_3$, во втором — в виде $FeCl_2$. По-видимому, это можно объяснить влиянием не только температуры, но и повышением восстановительной активности аммиака с ростом температуры.

Остаток после отгона железа представляет собой, в основном, TiO_2. При анализе остатка установлено наличие хлора в пределах 0,0020 *г* — при 700 и 800°, и до 0,0070 *г* при 500° и 600°, а также обнаружены ионы Mg и Mn. По-видимому, не только MgO и MnO, но и окислы других металлов, входящие в состав ильменита в качестве примесей, в этих условиях также превращаются в хлориды. Хлориды Mg и Mn остаются вместе с TiO_2. Содержание железа в остатке (при 600—800°) обычно не превышало 0,6% (от всего количества железа в навеске).

Интересно отметить, что в атмосфере аммиака и хлористого водорода при 400°—600° титан частично (до 15—17 % от исходного количества) отгоняется вместе с железом. Особенно это наблюдалось в период 3 и 4-го часа хлорирования, т. е. после отгона основной массы железа (рис. 1). Конденсация же титана в приемной трубке происходит отдельно, в зоне более близкой к реакционному сосуду, чем для хлорида железа.

Вообще говоря, двуокись титана при взаимодействии с хлористым водородом может давать тетрахлорид титана. Но последний не отгоняется, так как гидролизуется до двуокиси титана, которая и накапливается в реакционном сосуде. В присутствии же аммиака, по-видимому, частично образуется хлорокись титана ($TiOCl_2$), которая и отгоняется вместе с хлоридом железа. Но даже и в этом случае титан легко может быть освобожден от железа обычным растворением смеси (возгона) в воде подкисленной соляной кислотой.

При 700 и 800°, при полной отгонке железа титан (TiO_2) количественно остается в реакционном сосуде. Примешанные к TiO_2 хлориды магния и марганца легко удаляются выщелачиванием.

При хлорировании навесок в 1 *г* при 600° и одинаковых других условиях, для того и другого концентрата получены, по существу, те же результаты (табл. 1), только несколько ниже процент отгона железа. Аналогичная картина наблюдалась и при хлорировании укрупненного ильменита № 1. При 700°, за то же самое время, извлечение железа достигает 79 %.

Таким образом, нагревание (400°—800°) ильменитового концентрата в токе диссоциированного хлористого аммония приводит к разложению его, сопровождающемуся выделением TiO_2 и $FeCl_3$ ($FeCl_2$) в виде сравнительно чистых веществ. Невступивший при этом во взаимодействие (избыточный) NH_4Cl может быть извлечен из раствора сублимат — возгона и использован.

При исследовании, нами было также поставлено несколько опытов, в которых хлористый аммоний помещался вместе с рудой. Однако по-

Таблица 1

Разложение ильменитового концентрата (№ 1, № 2) в токе диссоциированного хлористого аммония

Темп. опыта С	Продолжительность опыта в мин.	В навеске г			В остатке г		Прохлорировано			
							в граммах		в процентах	
		концентрата	TiO_2	Fe_2O_3 (FeO)	TiO_2	Fe_2O_3 (FeO)	TiO_2	Fe_2O_3 (FeO)	TiO_2	Fe_2O_3 (FeO)
					№ 1					
400	240	0,5	0,2870	0,1978	0,2508	0,1432	0,0362	0,0546	12,60	27,60
500	"	"	"	"	0,2382	0,0791	0,0488	0,1187	17,00	60,02
600	200	"	"	"	0,2609	0,0018	0,0261	0,1960	9,08	99,10
700	70	"	"	"	0,2862	0,0008	следы	0,1970	—	99,62
800	45	"	"	"	0,2868	0,0006	"	0,1972	—	99,70
600	200	1,0	0,5740	0,3956		0,0046		0,3910		98,84
					№ 2					
400	240	0,5	0,3206	0,1204	0,2783	0,0895	0,0423	0,0309	13,20	25,70
500	"	"	"	"	0,2691	0,0435	0,0515	0,0769	16,08	63,88
600	210	"	"	"	0,2924	0,0013	0,0282	0,1191	8,80	98,92
700	80	"	"	"	0,3200	0,0013	следы	0,1191	—	98,90
800	60	"	"	"	"	0,0011	"	0,1193	—	99,13
600	210	1,0	0,6412	0,2408		0,0038		0,2370		98,40

ложительного результата мы не смогли получить, так как испарение NH_4Cl (из реакционной смеси) происходило при более низкой температуре, чем начиналось взаимодействие ильменита.

Выводы

1. Изучено разложение двух образцов ильменитового концентрата при нагревании (в интервале температур 400—800°) в токе диссоциированного хлористого аммония.

2. Установлено, что начиная с 600° при действии диссоциированного хлористого аммония на ильменитовый концентрат, можно выделить, с одной стороны — $FeCl_3$ ($FeCl_2$), с другой — TiO_2 в виде сравнительно чистых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Бунтин, Я. И. Ивашенцев. Уч. зап. ТГУ, в. 34, 1958.
2. Я. И. Ивашенцев. Уч. зап. ТГУ, в. 29, 1959.
3. Abbegs. Handbuch der anorg. Chemie, 252—254.
4. А. А. Моисеев, С. С. Марков. Сборник н. и. работ инст. пр. хим., в. 27, 106, 1937.

Поступила 19/IX-1961 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Я. И. ИВАШЕНЦЕВ и Г. А. КАТАЕВ

ОЧИСТКА МЫШЬЯКА ТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ*

Все возрастающее развитие полупроводниковой техники остро ставит вопрос о получении особо чистых веществ, необходимых для синтеза полупроводников.

Одним из перспективных полупроводников является арсенид галлия, обладающий выпрямительным эффектом и фотопроводимостью. Последний получается на основе высокочистого мышьяка.

По получению мышьяка для указанной цели существует несколько способов [1—3]. Наиболее существенным недостатком этих методов является, на наш взгляд, применение растворов, использование которых не только делает процесс трудоемким, но и вызывает ряд трудностей получения высокочистого продукта в значительных количествах.

В данной работе предлагается метод получения мышьяка высокой чистоты, основанный на термической дистилляции его окислов с последующим одновременным восстановлением их углеродом-графитом в непрерывном процессе.

Изучено две возможности этого способа:

1) отгонка и восстановление углеродом пятиокиси мышьяка,
2) отгонка и восстановление углеродом трехокиси мышьяка.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось в кварцевой ампуле, состоящей из трех частей (зоны *А*, *Б*, *В*), соединенных между собой посредством шлифов или она была сплошной с перетяжками на месте шлифов.

В зону *А* (длина 30 *см*) загружалась пятиокись или трехокись мышьяка, в зону *Б* (длина 35 *см*) — гранулированный графит, в зоне *В* (длина 20 *см*) происходила конденсация мышьяка.

При опытах ампула вставлялась в три горизонтальные трубчатые электропечи с различными температурами нагрева, соответствующими трем зонам.

К зоне *В* присоединялась каучуковая трубка, которая пропускалась в колбу с баритовой водой — создание гидравлического затвора. Это обеспечивало создание восстановительной среды в конденсаторе (*В*) и позволяло устанавливать количество образующегося углекислого газа (и по разности — окиси углерода).

Анализ исходного материала и полученного продукта проводился на спектроскопе ИСП-28.

Отгонка и восстановление пятиокиси мышьяка. В качестве исходного материала использовалась пятиокись мышьяка, ко-

* В работе принимали участие О. К. Никульчикова и З. И. Отмахова.

торая была получена по описанному в литературе способу [3]. Она содержала примеси различных элементов.

При дистилляции пятиокиси мышьяка возгонкой с последующим восстановлением ее до свободного мышьяка, в зоне *А* поддерживалась температура 750—800°, в зоне *Б* — 850—900°. Конденсация продукта проводилась при 280—320°.

Навеска пятиокиси мышьяка для каждого опыта бралась равной 10 г. Опыты в этом случае заканчивались за 50—60 мин., с выходом продукта, не превышающим 50%. Отгонка пятиокиси мышьяка происходила до тех пор, пока наблюдалось кипение (в зоне *А*) расплавленной массы исходного вещества.

Остаток после охлаждения представлял собой стекловидную белую массу. Он состоял в основном из пятиокиси мышьяка и всех примесей, входящих в исходный материал.

Полученный продукт — мышьяк кристаллизовался в зоне *В* в виде серебристо-белого металла, который имел незначительные примеси, (табл. 1).

Таблица 1

Наименование материала	Примеси в %														
	Al	Sb	Cu	Mg	Co	Fe	Cd	Zn	Ni	Pb	Mn	Ti	Si	Cr	Bi
Исходное вещество	Порядка десятых и менее долей %														
Полученный мышьяк	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$
	Не превышает														

Как видно из данных табл. 1, мышьяк, полученный восстановлением пятиокиси мышьяка углеродом-графитом отличается высокой чистотой. Этот способ, однако, обладает некоторыми недостатками. К последним можно отнести: длительность процесса получения пятиокиси мышьяка [3], высокую температуру возгонки окисла и сравнительно малый выход продукта.

Учитывая это, последующие исследования по получению высокочистого мышьяка были направлены на использование для этой цели трехокиси мышьяка — сравнительно дешевого и легко возгоняющегося вещества.

Отгонка и восстановление трехокиси мышьяка. Исходный материал — трехокись мышьяка — была получена с одного из химических заводов. Она содержала примеси — окислы различных металлов.

Навеска трехокиси мышьяка для опытов бралась в количестве 20—30 *г* и 60 *г*.

При получении мышьяка из его трехокиси в зоне *А* поддерживалась температура 460—500° (и 380—400°), в зоне *Б* 800—850°, в зоне *В* 280—320°.

При этих условиях весь процесс — дистилляция трехокиси и ее восстановление до свободного мышьяка заканчивался за 60—70 *мин*, при температуре в зоне *А* 380—400° — за 80—90 *мин*.

Продукт получался также в виде кристаллического серебристо-белого металла с выходом, близким 100%. Примеси задерживались в зоне *А* на угле.

Анализ мышьяка показал следующие результаты (табл. 2).

Таблица 2

Наименование материала	Примеси в %														
	Sb	Cu	Al	Fe	Mg	Mn	Zn	Pb	Co	Ni	Ti	Si	Bi	Cd	Cr
Исходное вещество	1,0	Порядка десятых и менее долей %													
Мышьяк, полученный дистилляцией трехокиси при 460—500°	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot11^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$
Мышьяк, полученный дистилляцией трехокиси при 380—400°	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$
	Не превышает														

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что возгонкой трехокиси мышьяка с последующим восстановлением ее углеродом-графитом можно достигнуть получения высокочистого мышьяка. Этот способ технологически прост и позволяет получать чистый мышьяк в больших количествах.

Вместе с тем следует указать, что достигнуть полного удаления сурьмы (до 10^{-5}—10^{-6}%) в ходе этого процесса не удается. Даже при низкой температуре дистилляции трехокиси мышьяка (380—400°) некоторая часть сурьмы все же переходит в продукт. Она в этом случае может быть удалена лишь при дополнительной операции.

При получении мышьяка из его трехокиси восстановлением проводилось определение образующихся газообразных веществ. Оказалось, что последние представляли собой смесь углекислого газа и окиси углерода, причем в соотношении, примерно равном 2 : 1. В связи с этим можно предполагать следующий механизм процесса восстановления трехокиси мышьяка углем:

$$1.\ As_2O_3 + 3\,C \rightarrow 2\,As + 3\,CO$$

$$2.\ As_2O_3 + 3\,CO \rightarrow 2\,As + 3\,CO_2.$$

Следовательно, в данном процессе восстановителем является не только углерод, но и образующаяся окись углерода. Последняя по мере образования вступает во взаимодействие с трехокисью мышьяка, тем самым ускоряет процесс. При этой реакции (2) выделяется большое количество тепла (47,4 ккал/г-моль), что также создает благоприятные условия для протекания процесса получения мышьяка из его трехокиси под действием угля.

Выводы

1. Разработан метод получения мышьяка высокой чистоты из пятиокиси и трехокиси мышьяка, основанный на дистилляции их возгонкой с последующим восстановлением углеродом-графитом (при 800—850°) в непрерывном процессе.

2. Наиболее выгодным и эффективным способом следует считать метод получения высокочистого мышьяка из его трехокиси. Он техноло-

гичен, протекает с выходом продукта около 100% и может быть применен в промышленных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горюнова Н. А., Крадинова Л. В., Соколова В. И. и Соколова Е. В. ЖПХ, т 33, 6, 1409, 1960.
2. Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии, ИИЛ, 290, 1956.
3. Катаев Г. А., Григорьева А. Г. и Розанова Л. Н., ЖПХ. т. 32, 2452, 1959.

Поступила 25/XII-1961 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. А. КАТАЕВ, А. Г. ГРИГОРЬЕВА и Л. Н. РОЗАНОВА

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИНОК АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Арсенид галлия является одним из наиболее перспективных полупроводников из ряда соединений $A^{III} B^{V}$. Вместе с тем, получение монокристаллов его до сих пор является сложной и трудной задачей, так как это вещество разлагается уже до точки плавления ($T_{пл} \sim 1280°C$).

В работе [1] показана возможность получения монокристаллических пластинок полупроводниковых веществ группы $A^{III} B^{V}$ путем охлаждения расплава, содержащего от 10 до 20% сурьмы, мышьяка или фосфора, от температуры выше ликвидуса диаграммы фазового равновесия. Таким образом получали образцы в виде монокристаллических пластинок длиной около 12 *мм* и толщиной около 1,5 *мм*.

Этот способ, на наш взгляд, является небесперспективным. Он должен приводить к образованию довольно чистых монокристаллов, так как подавляющее большинство примесей, содержащихся в мышьяке, хорошо растворяется в галлии, который в системе находится в избытке.

Мы изучили влияние температурного режима и введенного в систему галлий + мышьяк арсенида галлия на величину пластинок, получающихся таким способом.

Механизм образования монокристаллических пластинок арсенида галлия (и др. полупроводников этого ряда) надо, по-видимому, представить таким образом: при достаточно высокой температуре в системе, содержащей галлий + мышьяк, начинает происходить образование арсенида галлия, молекулы которого, сталкиваясь между собой, собираются в более крупные агрегаты. Вблизи температуры плавления такая система может рассматриваться по аналогии с эмульсиями, тем более высокодисперсными, чем больше температура.

При понижении температуры дисперсность падает, так как происходит дальнейшая агрегация частиц и вблизи предкристаллизационного периода начинается упорядочение в агрегатах, которое при дальнейшем понижении температуры до температуры кристаллизации приводит к образованию монокристаллов. Таким образом, для получения крупных монокристаллов необходимо достичь таких условий, чтобы, во-первых, в предкристаллизационный период агрегаты были уже достаточно крупными, так как в этот период вязкость системы резко возрастает, а скорость агрегации так же резко падает. Во-вторых, скорость кристаллизации должна быть небольшой, так как в противном случае не будут успевать оттесняться примеси (они будут захватываться решеткой). Кроме того, в период кристаллизации при достаточно медленной скорости ее также может происходить рост кристаллов за счет разрушения более мелких и диффузии их (за счет концентрационного градиента) к растущим большим пластинкам. При очень высокой скорости кристаллизации вследствие высокой вязкости среды может наступить быстро обеднение материалом, создадутся неравномерные концентрационные потоки и на растущей пластинке появятся дефекты.

Чтобы обеспечить указанные выше условия, мы соблюдали следую-

щий температурный режим. После доведения температуры до температуры плавления арсенида (или несколько выше) и небольшой выдержки (0,5—1 час) производилась «термическая тренировка» расплава: температуру то понижали, то поднимали на 30—50°С (вблизи температуры плавления).

Затем переходили к постепенному (в течение 1—2 часов) понижению температуры (опять-таки с «тренировкой») до температуры 1000—1100°, после чего выключали печь.

Таким образом, нам удалось получить монокристаллические пластинки арсенида величиною около 2 *см* длины и около 1 *см* ширины.

Поверхность пластинок является плоскостью (111). Избыток галлия вначале удаляли механически, а затем пластинки обрабатывали соляной кислотой до полного удаления галлия.

Интересно, что пластинки получаются и при температурах синтеза, значительно меньших температур плавления, однако вследствие большой скорости кристаллизации и высокой вязкости они получаются очень мелкими.

Была испытана и другая возможность создания крупных агрегатов в системе с целью получения более крупных пластинок. В систему галлий + мышьяк мы вводили одновременно слиток арсенида, полагая, что он создаст большой «объемный» агрегат, который не успеет диспергироваться, если при высокой температуре будет небольшая выдержка.

Оказалось, что и в этом случае можно получить достаточно крупные пластинки.

Опыты проводились в отпаянных кварцевых пробирках, на дно которых помещался кварцевый стаканчик с материалом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wolf G. A., Keck P. H., Broder I. D. Phus. Rev., 94, 753, 1954. См. также книгу «Новые полупроводниковые материалы», ИЛ, М., 1958, с. 19.

Поступила 14/IX-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Б. В. ТРОНОВ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАК ПЕРВАЯ СТАДИЯ РЕАКЦИИ СПИРТОВ И АМИНОВ С ГАЛОГЕНАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Давно известно, что галогенангидриды карбоновых кислот легко отдают атом галогена при взаимодействии с водой, спиртами, аммиаком, аминами и многими другими соединениями. Эти реакции представляли раньше как простой обмен:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\boxed{Cl+H}-OH \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH+HCl$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\boxed{Cl+H}-OCH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3+HCl$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\boxed{Cl+H}-NH_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+HCl.$$

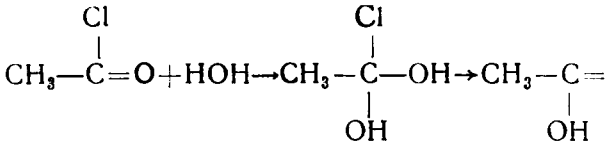
Было известно, что перечисленные реакции идут с хлорангидридами значительно легче, чем с соответствующими галогеноуглеводородами. Однако с иодистым калием, где, несомненно, должно происходить прямое замещение одного галогена другим:

$$CH_3-CH_2Cl+KJ \rightarrow CH_3-CH_2J+KCl.$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl+KJ \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-J+KCl,$$

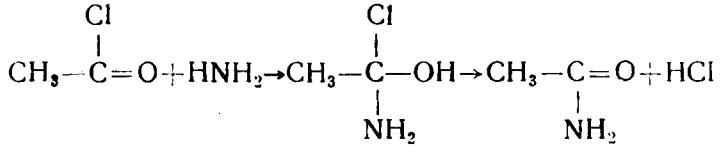
почему-то хлористый ацетил реагирует медленнее хлористого этила.

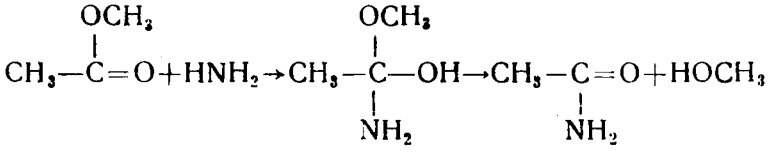
Такое противоречие нельзя объяснить простым повышением реакционноспособности хлора под влиянием карбонильной группы. Повышение реакционной способности сказалось бы и на реакции с KJ. Указанные факты говорят о существенной разнице в механизме процессов. У хлорангидрида, в противоположность хлористому этилу, кроме галогена есть еще активная часть молекулы, именно карбонил, который тоже способен вступать во взаимодействие со многими реагентами, а потом может вновь появляться в результате последующих превращений. Так, с водой возможна реакция

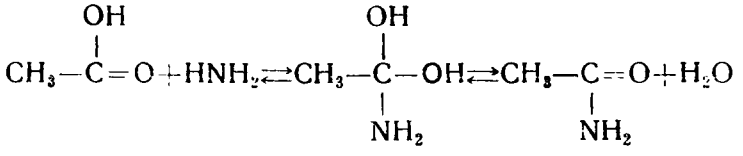


Здесь принимается, следовательно, что в самом хлорангидриде галоген мало активен, но становится весьма активным в промежуточном продукте присоединения воды, где он стоит при углеродном атоме, имеющем простую связь с кислородом. Такое толкование подтверждается очень большой реакционноспособностью α-хлорзамещенных простых эфиров. Из многочисленных и разнообразных галогеноорганических соединений, для которых мы определяли скорость взаимодействия с алкоголятами и аминами, наиболее активными оказались именно хлорзамещенные эфиры. Работами М. Ф. Шостаковского доказано, что связь галогена с углеродом в этих соединениях имеет даже ионный характер. Что касается предполагаемых продуктов присоединения воды к хлорангидридам, то соединения с хлором и гидроксилом при одном атоме углерода вообще не существуют. Они должны сразу выделять хлористый водород.

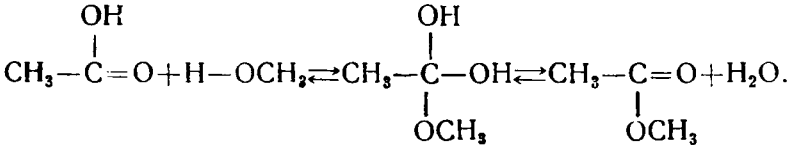
Такой механизм был предложен для большого числа реакций, в которых участвуют галогенангидриды, ангидриды, карбоновые кислоты, сложные эфиры и так далее. Таково образование амидов с аммиаком:







Такова же давно выдвигавшаяся несколькими авторами карбонильная схема этерификации:



В пользу такой схемы, а также и аналогичного объяснения реакции омыления говорят и опыты с мечеными атомами, где применялся тяжелый изотоп кислорода.

Впрочем, карбонильную теорию нельзя считать абсолютно правильной для всех реакций, которые формально могут быть выражены такими схемами. Даже в одной и той же системе одинаковые про-

дукты могут получиться в результате разных процессов с разными механизмами. Так, для системы карбоновая кислота—спирт при большей части кислот основным направлением реакции является, надо думать, присоединение водорода и алкоксила к двойной связи карбонильной группы с последующим отщеплением воды, но некоторая часть молекул реагирует, может быть, по схеме простой нейтрализации кислоты и основания. При более сильных кислотах, например монохлоруксусной и дихлоруксусной, второе направление процесса этерификации может стать более заметным, а при такой кислоте, как трихлоруксусная, оно, вероятно, делается преобладающим.

Можно не сомневаться, что серная кислота отнимает у спиртов гидроксил:

$$R-OH+H-OSO_2OH \rightleftarrows R-OSO_2OH,$$

хотя в молекуле H_2SO_4 тоже есть двойные связи, которые могли бы реагировать аналогично карбонильной двойной связи уксусной кислоты.

Кроме того, карбонильную схему приходится еще усложнить, учитывая катализ, несомненно, обусловленный комплексообразованием. При действии сильных кислот на спирты возникают комплексы типа

$$CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{O}\cdots HCl \qquad \text{или} \qquad \left[CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{O}-H\right]^{+}Cl^{-}.$$

Эти комплексы могут распадаться, например:

$$CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{O}\cdots HCl \rightarrow CH_3Cl+H_2O$$

$$CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{O}\cdots HOSO_2OH \rightarrow CH_3-OSO_2OH+H_2O,$$

с другой стороны, в промежуточном комплексе гидроксильный водород сильно активирован, что облегчает его присоединение к карбонильному кислороду карбоновой кислоты с образованием катиона $\left[R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-OH\right]^{+}$, который дальше с молекулой спирта вполне может дать тройное соединение, распадающееся с выделением воды:

$$\left[R-\overset{\overset{OH}{|}}{C}-OH \atop R'-O-H\right]^{+}\bar{X} \rightleftarrows \left[R-\underset{\underset{OR'}{|}}{C}-OH\right]^{+}\bar{X}+HOH$$

Дальше: $$\left[R-\underset{\underset{OR'}{|}}{C}-OH\right]^{+}\bar{X} \rightleftarrows R-\underset{\underset{OR'}{|}}{C}=O+\overset{+}{H}\,\bar{X}$$

Указанный тройной комплекс может образоваться и при иной после-

довательности реакций, именно путем присоединения катализатора *HX* к молекуле карбоновой кислоты и последующего взаимодействия со спиртом.

Ацилирование спиртов, а также первичных и вторичных аминов хлорангидридами карбоновых кислот часто идет достаточно энергично и без прибавления катализаторов, но иногда рекомендуют все-таки проводить эти синтезы в присутствии реагентов основного характера именно щелочей, карбонатов щелочных металлов, третичных аминов.

Ацилирование, например бензоилирование, в присутствии едкого натра или пиридина идет по общим уравнениям:

$$ROH + Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + NaOH \rightarrow R-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + NaCl + H_2O$$

$$ROH + Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + C_5H_5N \rightarrow R-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + C_5H_5N \cdot HCl$$

$$R_2NH + Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + NaOH \rightarrow R_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + NaCl + H_2O$$

$$R_2NH + Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + C_5H_5N \rightarrow R_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + C_5H_5N \cdot HCl.$$

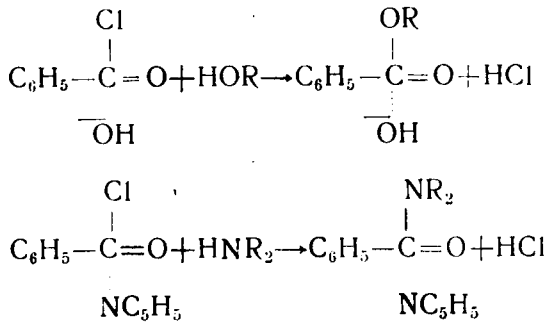
Какова здесь роль щелочи или третичного амина?

На первый взгляд, можно было бы говорить о значении нейтрализации выделяющегося хлористого водорода. Однако данные реакции необратимы. Если бы образовались сложный эфир и HCl или амид и HCl, то из таких смесей никак не мог бы получиться обратно хлорангидрид. Например, сложный эфир с хлористым водородом может дать только алкилхлорид и карбоновую кислоту.

Наиболее вероятной первой стадией процесса ацилирования спиртов и аминов в присутствии щелочи или пиридина надо считать комплексное присоединение иона $\overline{OH}$ или молекулы C_5H_5N к положительно заряженному карбонильному углероду хлорангидрида. Возникают промежуточные соединения типа

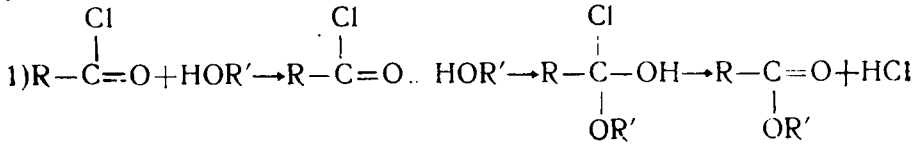
$$C_6H_5-\underset{\underset{\overline{OH}}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}=O \quad \text{или} \quad C_6H_5-\underset{\underset{NC_5H_5}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}=O$$

Гидроксильный ион здесь действует своим общим отрицательным зарядом, пиридин—неподеленной парой электронов, создающей отрицательное электрическое поле около атома азота. В обоих комплексах ослабляется положительный заряд углеродного атома и расшатывается его связь с хлором, который легко уходит с подвижным водородом ацилируемого спирта или амина:

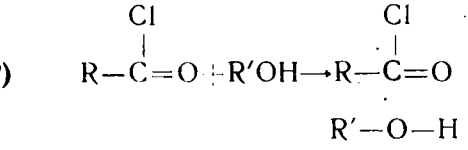


Комплексно связанный ион $\overline{OH}$ отрывается затем, образуя воду с водородом соляной кислоты, а пиридин дает с HCl соответствующий хлоргидрат.

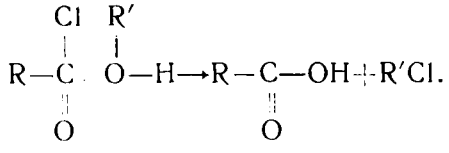
Аналогичный ход процессов ацилирования с образованием промежуточных комплексных соединений очень вероятен и без добавления щелочей и третичных аминов. При этом для спиртов возможны комплексы двух типов: с присоединением гидроксильного водорода к кислороду карбонильной группы и с присоединением кислорода к углероду:



(получаем прежнюю карбонильную схему, дополненную только комплексообразованием).



с возможностью дальнейшего отщепления хлора с водородом, т. е образования сложного эфира или отщепления галогена с радикалом спирта:

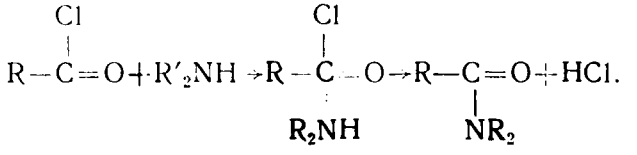


У первичных спиртов, особенно у метанола, более активен гидроксильный водород, т. е. сравнительно легче должно идти комплексообразование первого типа с возникновением водородной связи. При этом связь водорода с кислородом спирта должна стать еще менее прочной, что облегчает последующий переход в валентный продукт присоединения. Конечным результатом здесь будет этерификация.

У третичных спиртов более способен к реакциям комплексообразования кислородный атом. В возникающих комплексах второго типа расшатываются связи этого кислорода и с водородом, и с углеводородным радикалом, причем последняя связь и в самом спирт

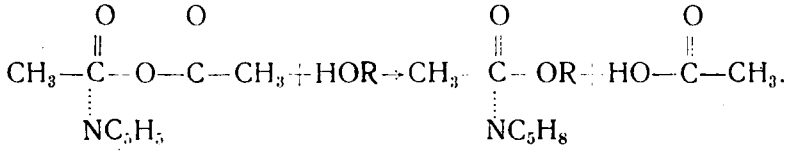
отличается малой прочностью. Отсюда легкий распад комплекса на кислоту и алкилгалогенид.

У большей части аминов азот является значительно более сильным электронодонором, чем гидроксильный кислород спиртов. С хлорангидридами амины должны, следовательно, давать комплексы того типа, какой уже был представлен для пиридина. Если взят третичный амин, то комплекс не должен подвергаться дальнейшему изменению; он может вступить во взаимодействие только с каким-нибудь третьим реагентом, имеющим достаточно реакционноспособный водород; третичный же амин послужит катализатором. У первичных и вторичных аминов реакция пойдет дальше с выделением галогеноводорода:



Соединения, у которых связанный с азотом водородный атом отличается большой реакционноспособностью (некоторые амиды и особенно имиды), могут, вероятно, присоединиться этим водородом к карбонильному кислороду галогенангидрида, тем более, что у них сильно ослаблены электронодонорные свойства азота. Дальнейшим результатом тоже должно быть ацилирование аминосоединения, но с тем механизмом, какой описан для первичных спиртов.

Таким образом, надо считать вероятным, что все или почти все реакции галогенангидридов с ацилируемыми соединениями начинаются с комплексообразования. Аналогично, хотя труднее, реагируют ангидриды, сложные эфиры, и, возможно, в ряде случаев сами карбоновые кислоты и еще другие их производные. В подтверждение этого предположения укажем хотя бы на то, что при ацетилировании первичных и вторичных спиртов уксусным ангидридом в качестве растворителя с успехом применяют пиридин. Есть все основания думать, что последний служит здесь катализатором, действующим так же, как было выше указано для реакции с хлористым бензоилом:



Мы рассмотрели только ацилирование при атомах кислорода и азота. Ацилирование при углероде, то есть синтез кетонов по Фриделю и Крафту, идет в других условиях, с другими катализаторами, но также с промежуточным комплексообразованием.

Поступила 10/VII-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Б. В. ТРОНОВ и О. А. ТЕРЕХОВА

КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ С ФЕНОЛАМИ

Для наиболее доступных простых гетероциклических аминов — пиридина и пиперидина, а также для хинолина, в молекуле которого мы имеем комбинацию пиридинового кольца с бензольным, уже довольно хорошо изучены реакции комплексообразования с различными веществами как неорганическими, так и с органическими. Найдено, особенно для пиридина, большое число комплексных соединений и выявлены некоторые закономерности зависимости способности к комплексообразованию от состава и строения аминов и других компонентов исследуемых систем [1, 2, 3].

Интересно было изучить в этом отношении и амины более сложные, именно содержащие два пиридиновых кольца, и выяснить взаимное влияние этих колец на их активность в процессах образования комплексов.

В настоящей работе нами были взяты 4,4′-дипиридил, 2,3′-дихинолил и 6,6′-дихинолил. В качестве вторых компонентов комплексообразующих систем выбраны фенолы, которые давно известны как хорошие комплексообразователи. Для сравнения (с нитрофенолами) поставлены также опыты с метадинитробензолом и с симметричным тринитротолуолом. Исследование велось препаративным методом и методом термического анализа.

Экспериментальная часть

Выделение и анализ комплексных соединений.

Синтез комплексов проводился путем сливания насыщенных растворов исходных веществ в спирте или бензоле. В данной работе спирт оказался лучшим растворителем. По-видимому, он, благодаря значительной полярности, усиливает поляризацию реагирующих соединений и делает их более активными.

В большинстве случаев после охлаждения слитых растворов выделялся осадок. Иногда выпадение осадка начиналось после некоторого стояния. Осадок отделялся от раствора, промывался и сушился при комнатной температуре. Если точка плавления была растянутой, комплекс перекристаллизовывался из бензола или спирта. Однородность кристаллов проверялась под микроскопом.

Состав комплексов устанавливался по содержанию азота и еще галогена, если для реакции был взят галогенсодержащий фенол. При комплексах нитрофенолов иногда по содержанию азота трудно было сделать вывод о составе комплекса. В таких случаях дополнительно весовым методом определялся амин в виде соли с хромовой кислотой, например $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Метод был сначала разработан на специально приготовленных смесях. Найдено, что ошибка при определении аминов в смеси с фенолами и мононитрофенолами не превышала 1%, а с динитрофенолами доходила до 3%. Однако вышеуказанные ошибки не мешали с уверенностью судить о составе комплексов. Например, в системе 6,6′-дихинолил *p*-нитрофенол для молекулярного состава 1:1 процент амина равен 64,3, а для состава 1:2—47,9. Между тем разница в содержании азота (10,65% и 10,48%) находится в пределах возможной ошибки обычных аналитических определений. Галоген определялся по способу Робертсона [4].

Были выделены следующие соединения:

Таблица 1

№№ пп	Соединение	Состав	Форма кристаллов и $T_{пл}$ в °С.
	с 4,4′-дипиридилом	(Dip)	
1	Dip*)—пирогалол	1:1	бесцветные пластинки —166—167°
2	Dip—р-нитрофенол	1:2	бледно-желтые призматические иглы—169—170°
3	Dip*—m-нитрофенол	1:2	бледно-желтые листочки —138—140°
	с 2,3′-дихинолилом	(Dich)	
4	Dich—пирогаллол	1:1	бесцветные палочки —190—191°
5	Dich**—флороглюцин	1:1	бесцветные иглы —254—256
6	Dich—2,4-динитрофенол	1:1	желтые иглы—127—128
7	Dich—2,6-динитрофенол	1:1	оранжевые иглы—115—117
8	Dich—2,6-дибром- 4-нитрофенол	1:1	оранжевые листочки—171—172
	с 6,6′-дихинолилом	(Dich)	
9	Dich—гидрохинон	1:1	бесцветные кристаллы —200—202
10	Dich—пирогаллол	1:1	непрозрачные ромбы —197—200
11	Dich—р-нитрофенол	1:2	бледно-желтые листочки —238—239
12	Dich—m-нитрофенол	1:2	бледно-желтые кристаллы —190—191
13	Dich—2,4-динитрофенол	1:1	желтый порошок—184—186
14	Dich—2,6-динитрофенол	1:2	оранжевые иглы—185—188
15	Dich—2,6-дибром—4-нитрофенол	1:2	оранжевые призмы —215—216
16	Dich—Сим—тринитротолуол	1:1	желтые иглы—111—113

Результаты анализа комплексов

1. Комплекс 4,4′ дипиридил — пирогаллол.
   Состав $C_{10}H_8N_2 \cdot C_6H_3(OH)_3$
   Определение азота по Кьельдалю
   0,2131 *г* вещ.: 14,93 *мл* H_2SO_4 0,1 н
   0,2122 *г* вещ.: 15,05 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
   Найдено %: азота 9,81, 9,93
   Вычислено %: азота 9,9.
2. Комплекс 4,4′-дипиридил—*р*-нитрофенол
   Состав $C_{10}H_8N_2$:2 $C_6H_4(OH)\ NO_2$.
   0,2212 *г* вещ.: 19,91 H_2SO_4 0,1 н.
   0,2208 *г* вещ.: 19,72 H_2SO_4 0,1 н.
   Найдено %: азота 12,6, 12,51.
   Вычислено %: азота 12,9.
3. Компл. 4,4′-дипиридил—*m*-нитрофенол.
   Состав $C_{10}H_8N_2$:2 $C_6H_4\ (OH)\ NO_2$.
   0,2106 *г* вещ.: 19,52 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
   0,2339 *г* вещ.: 20,17 *мл* H_2SO_4 0,1 н.

Найдено %: азота 12,98, 12,08.
Вычислено %: азота 12,9.

4. Комплекс 2,3′-дихинолил — пирогаллол.
Состав $C_{18}H_{12}N_2:C_6H_3(OH)_3$.
0,2222 *г* вещ.: 11,4 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
0,1002 *г* вещ.: 0,1209 *г* $C_{18}H_{12}N_2:H_2Cr_2O$
Найдено %: азота 7,19, амина 65,15.
Вычислено %: азота 7,3, амина 66,5.

5. Комплекс 2,3′-дихинолил — флороглюцин.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3(OH)_3$
0,2071 *г* вещ.: 11,1 *мл* H_2SO_4 0,1 н
0,1994 *г* вещ.: 11,26 *мл* H_2SO_4 0,1 н
0,0822 *г* вещ.: 0,1007 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$
Найдено %: азота 7,5, 7,9, амина 66,13.
Вычислено %: азота 7,3, амина 66,5.

6. Комплекс 2,3′-дихинолил — 2,4-динитрофенол.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2OH$.
0,2030 *г* вещ.: 18,66 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
0,1043 *г* вещ.: 0,1092 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
Найдено %: азота 12,87; амина 56,54.
Вычислено %: азота 12,72; амина 58.

7. Комплекс 2,3′-дихинолил — 2,6-динитрофенол
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2OH$.
0,1067 *г* вещ.: 0,1118 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
0,0913 *г* вещ.: 0,0943 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
0,1847 *г* вещ.: 16,9 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
Найдено %: амина 56,62, 55,76, азота 12,81.
Вычислено %: амина 58, азота 12,72.

8. Комплекс 2,3′-дихинолил — 2,6-дибром—4-нитрофенол.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2Br_2(NO_2)OH$.
0,1384 *г* вещ.: 7,07 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
0,610 *г* вещ.: 0,0415 *г* AgBr.
Найдено %: азота 7,16, брома 28,96.
Вычислено %: азота 7.59; брома 28,9.

9. Комплекс 6,6′-дихинолил — гидрохинон.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$.
0,1395 *г* вещ.: 0,1777 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
0,1470 *г* вещ.: 0,1851 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
Найдено %: амина 68,8, 68.
Вычислено %: амина 69,4.

10. Комплекс 6,6′-дихинолил — пирогаллол.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3(OH)_3$.
0,1662 *г* вещ.: 0,2039 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
0,1095 *г* вещ.: 0,1330 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
Найдено %: амина 66,25, 65,58.
Вычислено %: амина — 66,5.

11. Комплекс 6,6′-дихинолил — *p*-нитрофенол.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2\,C_6H_4(OH)NO_2$.
0,1951 *г* вещ.: 14,45 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
0,1849 *г* вещ.: 0,1617 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
0,1725 *г* вещ.: 0,1500 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
Найдено %: азота 10,38, амина 47,22, 46,97.
Вычислено %: азота 10,48, амина 47,9.

12. Комплекс 6,6′-дихинолил — *m*-нитрофенол.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2\,C_6H_4(OH)NO_2$.
0,1871 *г* вещ.: 14,55 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
0,0749 *г* вещ.: 0,0646 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
Найдено %: азота 10,42, амина 46,57
Вычислено %: азота 10,45, амина 47,9.

13. Комплекс 6,6′-дихинолил — 2,4-динитрофенол.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2OH$.
0,2054 *г* вещ.: 18,96 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
0,1046 *г* вещ.: 0,1052 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
0,1032 *г* вещ.: 0,1042 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
Найдено %: азота 12,93, амина 54,31, 54, 53
Вычислено %: азота 12,72, амина 58.

14. Комплекс 6,6′-дихинолил — 2,6-динитрофенол.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_3 (NO_2)_2OH$.
0,1988 *г* вещ.: 15,36 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
0,0998 *г* вещ.: 0,0755 *г* $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$.
Найдено %: азота 10,76, амина 40,85.
Вычислено %: азота 10,4, амина 41.

15. Комплекс 6,6′-дихинолил — 2,6-дибром — 4-нитрофенол.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2Br_2 (NO_2)OH$.
0,2040 *г* вещ.: 8,75 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
0,1420 *г* вещ.: 0,1239 *г* AgBr.
0,1126 *г* вещ.: 0,1000 *г* AgBr.
Найдено %: азота 6,01, брома 37,12, 37,79.
Вычислено %: азота 6,58, брома 37,61.

16. Комплекс 6,6′-дихинолил — тринитротолуол.
Состав $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2 (NO_2)_3 CH_3$.
0,2008 *г* вещ.: 20,82 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
0,2227 *г* вещ.: 23,17 *мл* H_2SO_4 0,1 н.
Найдено %: азота 14,52, 14,57.
Вычислено % азота 14,4.

Все полученные соединения устойчивы на воздухе; плохо растворяются в органических растворителях, разлагаются кислотами на составные части.

Температуры плавления в большинстве случаях лежат выше точек плавления обоих исходных веществ.

Комплексы с фенолами, не имеющими нитрогруппы, бесцветны, с мононитрофенолами и 2,4-динитрофенолом — желтого цвета, с 2,6-динитрофенолом и 2,6-дибром — 4-нитрофенолом — ярко-оранжевого цвета. С фенолом, а также с метадинитробензолом комплексы выделить не удалось. С тринитротолуолом вступил в реакцию только 6,6′-дихинолил.

Термический анализ

Исследование проводилось по недавно предложенной [5] методике, где используется прибор для определения температуры плавления в капилляре. Баней служила колба с серной кислотой.

Компоненты брались в соотношении 10, 20, 30, 40 и т. д. молекулярных процентов одного из них на 90, 80, 70, 60 и т. д. молекулярных процентов другого.

Вблизи эвтектической точки, для уточнения ее состава и температуры плавления, дополнительно исследовались смеси промежуточных составов. Отвешенные количества веществ сплавлялись в маленькой пробирке с закрытой пробкой, через которую проходила стальная мешалка.

Затвердевший сплав переносился в маленькую агатовую ступку и тщательно растирался в порошок. На дно тонкостенного капилляра диаметром 0,5—0,75 *мм* и длиной 3 *см*, помещался тонкий столбик сплава, высотой в 2—2,5 *мм*. Капилляр прикреплялся к термометру. Таким образом, чтобы столбик сплава находился у шарика ртутного термометра. Градуировка термометра предварительно была проверена. Наблюдения за изменениями в капилляре велись с помощью лупы при очень медленном повышении температуры.

За температуру плавления (кристаллизации) эвтектики принималась температура, при которой прозрачная жидкость впервые появлялась на поверхности твердой фазы. Температура, при которой исчезал последний кристалл твердой фазы и содержимое капилляра становилось совершенно прозрачным, принималась за температуру начала кристаллизации смеси.

Эта методика позволяет работать с небольшими количествами веществ.

Результаты исследований выражены в диаграммах 1—6.

В табл. 2 дается сводка данных о составе обнаруженных комплексов.

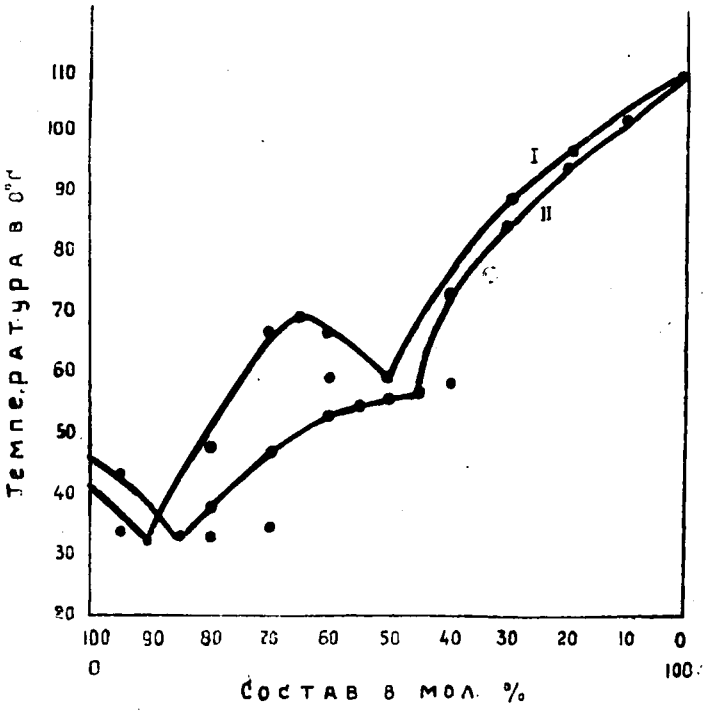


Рис. 1. Диаграммы плавкости систем:
I — C_6H_5OH — 4,4'—$C_{10}H_8N_2$,
II — O—$C_6H_4(OH)NO_2$—4,4'—$C_{10}H_8N_2$.

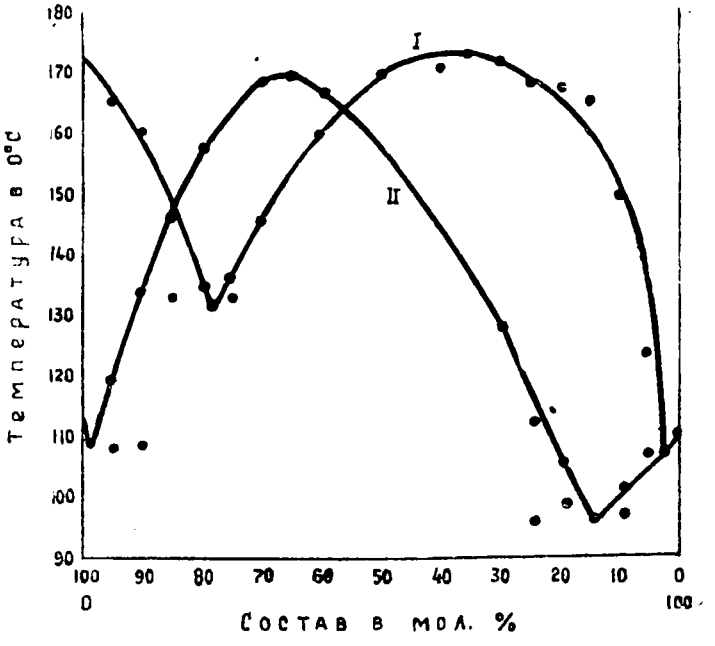


Рис. 2. Диаграммы плавкости систем:
I — P—$C_6H_4(OH)_2$—4,4'—$C_{10}H_8N_2$,
II — P—$C_6H_4(OH)NO_2$—4,4'—$C_{10}H_8N_2$.

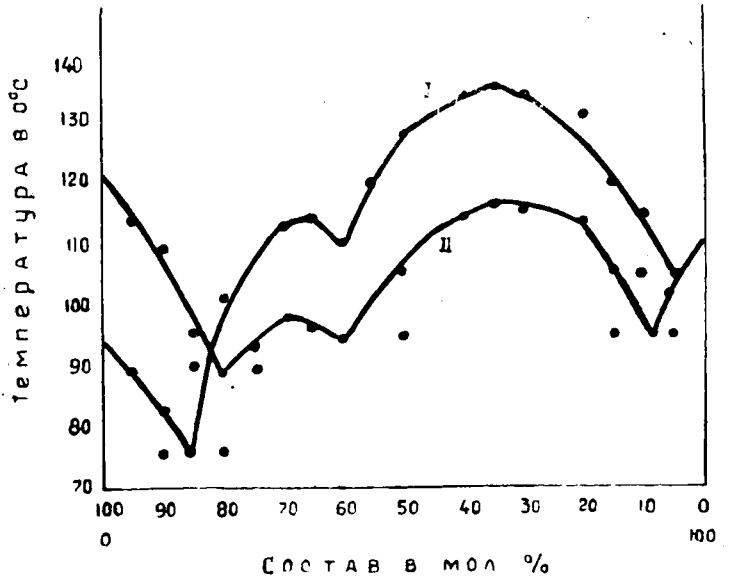


Рис. 3. Диаграммы плавкости систем:
I — α —$C_{10}H_7OH$—4,4¹—$C_{10}H_8N_2$
II — β—$C_{10}H_7OH$—4,4¹—$C_{10}H_8N_2$.

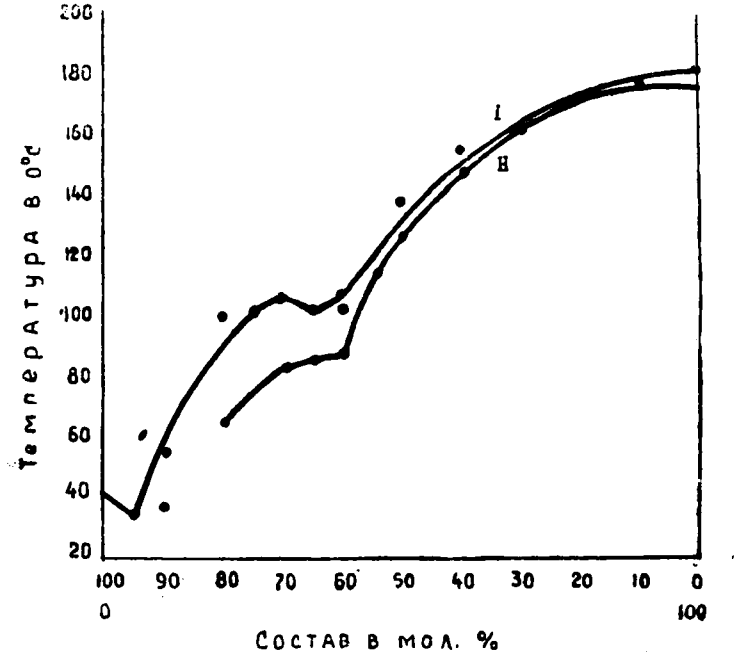


Рис. 4. Диаграммы плавкости, систем:
I — C_6H_5OH—6,6¹—$C_{18}H_{12}N_2$.
II — C_6H_5OH—2,3¹—$C_{18}H_{12}N_2$

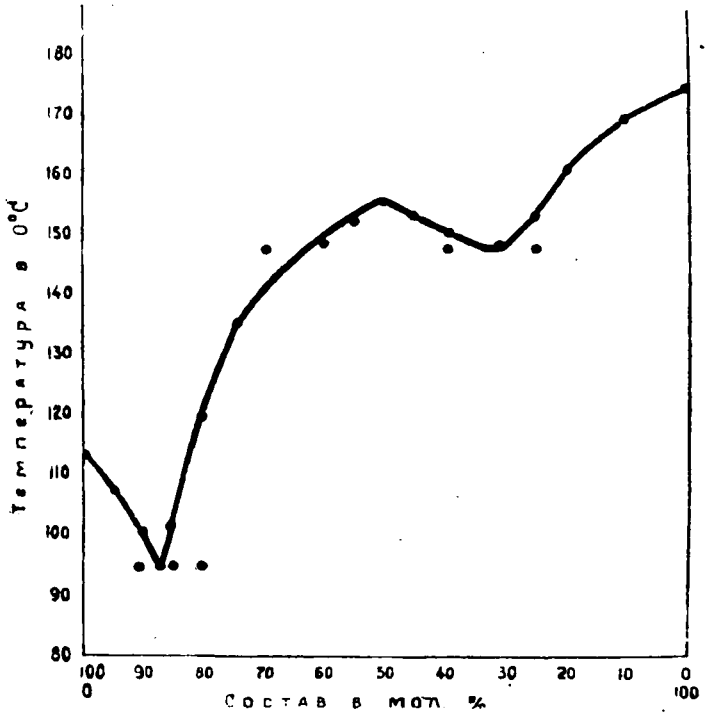


Рис. 5. Диаграмма плавкости системы:
Р — $C_6H_4(OH)NO_2$ — 2,3¹—$C_{18}H_{12}N_2$.

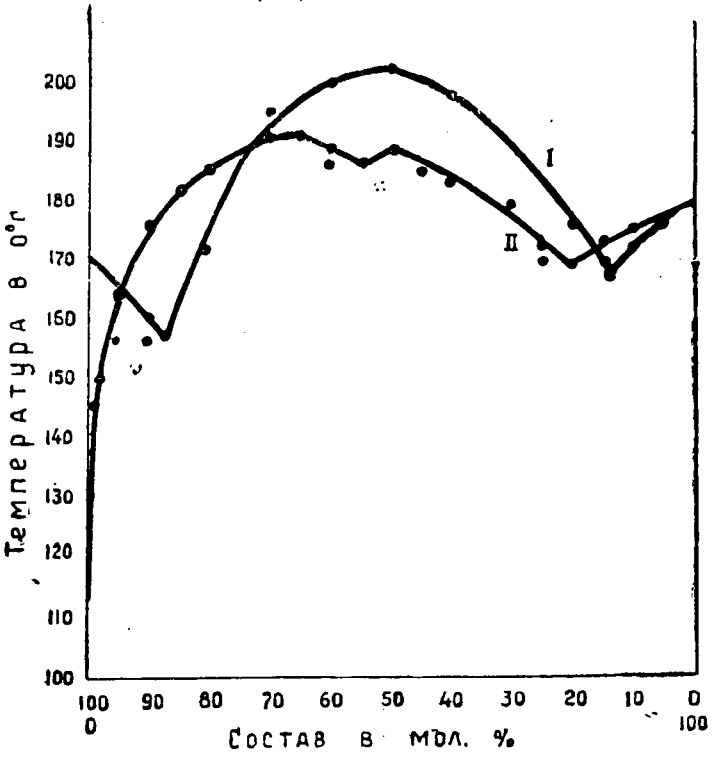


Рис. 6. Диаграммы плавкости систем:
I — Р—$C_6H_4(OH)_2$—6,6¹—$C_{18}H_{12}N_2$,
II — 2,4—$C_6H_3(NO_2)$ OH - 6,6¹—$C_{18}H_{12}N_2$.

Таблица 2

№№ пп	Система	Состав комплекса	$T_{пл}$ в °С
1	4,4′-дипиридил—фенол	1:2	69
2	4,4′-дипиридил—α-нафтол	1:2 и 2:1	114°; 135,5
3	4,4′-дипиридил—β-нафтол	1:2 и 2:1	98; 117
4	4,4′-дипиридил—гидрохинол	2:1	173
5	4,4′-дипиридил—о-нитрофенол	—	—
6	4,4′-дипиридил—р-нитрофенол	1:2	170
7	2,3′-дихинолил—фенол	—	—
8	2,3′-дихинолил—р-нитрофенол	1:1	155
9	6,6′-дихинолил—фенол	1:2	106
10	6,6′-дихинолил—гидрохинон	1:1	202
11	6,6′-дихинолил—2,4-динитрофенол	1:2 и 1:1	191; 188

Обсуждение результатов

Результаты нашего исследования прежде всего показывают, что с удвоением молекул гетероциклических аминов способность их к комплексообразованию с фенолами становится слабее. Так пиридин с фенолом в бензольном растворе дает комплексы состава 1 : 1 и 2:1 (6,7), которые обнаружены электрохимическим методом. Опыты с 4,4′-дипиридилом в этих условиях не дали положительного результата. Для хинолина выделены комплексы с резорцином и гидрохиноном (8,9). 2,3′-дихинолил в аналогичных условиях комплексов не образует, а 6,6′-дихинолил дал комплекс только с гидрохиноном. Вообще 2,3′-дихинолил, в котором связь между двумя хинолиновыми группировками осуществляется через пиридиновые кольца, оказался менее реакционноспособным, чем 6,6′-дихинолил. В последнем пиридиновые азоты стоят значительно дальше один от другого, что, очевидно, уменьшает взаимное ослабление их активности. Это подтверждается и тем ,что только для 6,6′-дихинолила выделены соединения с мононитрофенолами.

Сравнение различных фенолов по их способности к комплексообразованию показывает, что накопление гидроксилов и нитрогрупп по большей части повышает реакционноспособность фенола, однако, влияние оказывает и строение молекул. Так в системе дипиридил — ортонитрофенол максимум на диаграмме плавкости менее ярко выражен, чем даже для простого фенола.

Как общий вывод из всех опытов можно отметить, что реакционноспособность фенолов в изучаемой нами реакции только отчасти связана с константой электролитической диссоциации. То же наблюдалось (в других работах) и для аминов [10].

Кроме простого электростатического притяжения здесь несомненно имеет значение взаимная поляризация компонентов комплексообразующей системы. Как было указано выше, на ход реакции оказывает влияние и поляризующее действие растворителя. Полярный спирт создает более благоприятные условия для комплексообразования, чем неполярный бензол.

Что касается строения возникающих комплексов, то, как заставляют ожидать теоретические соображения и как видно из результатов предыдущих работ, в большей части взятых нами систем комплексообразование должно идти за счет образования водородной связи $RO — H...NR_3$. Таково должно быть строение бесцветных соединений с фенолом,

нафтолами, диоксибензолами, триоксибензолами и бледножелтых комплексов с мононитрофенолами и 2,4-динитрофенолом. Комплексы 2,6-динитрофенола и 2,6-дибром — 4-нитрофенола имеют яркую оранжевую окраску. Связь между молекулами нитрофенола и амина у них осуществляется, вероятно, за счет аминного азота (электронодонор) и положительно заряженного азота нитрогруппы (акцептор электронов).

Выводы

1. Получено препаративным методом 16 комплексных соединений 4,4′-дипиридила, 2,3′-дихинолила и 6,6′-дихинолила с органическими веществами, главным образом с фенолами.

2. Методом термического анализа изучено 11 систем вышеуказанных аминов с фенолами и нитрофенолами. В 9 из них обнаружено образование довольно устойчивых соединений; в двух системах обнаружены комплексы с инконгруентной точкой плавления.

3. Показано, что удвоение молекул пиридина и хинолина ослабляет способность азота пиридинового кольца к комплексообразованию с фенолами, причем взаимное влияние пиридиновых колец у 2,3′-дихинолила сильнее, чем у 6,6′-дихинолила.

4. Высказаны соображения о строении найденных комплексных соединений и о значении поляризационного взаимодействия при их образовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andrews, Chem. Revs, 54, 747, 1954.
2. Noelting, Sommerhoff, Ber, 39, 77, 1906.
3. Дионисьев Д. Е., Кириллова А. Д., ЖОХ, 22, 2090, 1952.
4. Торп Дж., Уайтли М., Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, 1937, стр. 63.
5. Клочко-Жовнир Ю. Ф., Журнал Прикладной химии, 21, вып. 3, 1948.
6. Тронов Б. В., Кулев Л. П., Изв. Томск, политехнического института, 64, 3, 1948.
7. Тронов Б. В. и Бортовой И. М., ЖОХ, № 10, 1954.
8. Hock, Ber., 1883, 16, 886.
9. Baeyer, Villiger, Ber, 35, 1208, 1902.
10. Чугаев Л. А., ЖРФХО, 41, 285, 1909.

Поступила 12/IV-1958 г.

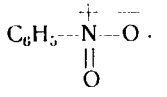
ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Б. В. ТРОНОВ и И. М. БОРТОВОЙ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С АМИНАМИ

Нитросоединения принадлежат к комплексообразователям смешанного характера Нитрогруппа может проявлять реакционную способность электронодонорного типа за счет неподеленных электронных пар кислородного и электроноакцепторного типа, за счет положительного поля атома азота, которое возникает при образовании полуполярной связи:



Давно известны комплексы нитропроизводных с минеральными галогенидами, например, с хлористым алюминием и с кислотами. Так, с серной кислотой выделено [2] кристаллическое соединение

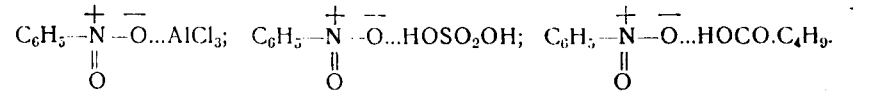
$$C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4.$$

С азотной кислотой нитробензол, по-видимому, образует даже не менее двух соединений [2] возможного состава

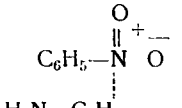
$$C_6H_5NO_2 \cdot HNO_3 \text{ и } C_6H_5NO_2 \cdot 2HNO_3.$$

Обнаружено также комплексообразование нитросоединений ароматического ряда с сульфокислотами и с карбоновыми кислотами. Электрохимическое исследование по методу Б. В. Тронова и Л. П. Кулева [3] дало положительные результаты при системах, в состав которых входили, с одной стороны, нитробензол паранитротолуол, α-нитронафталин и метадинитробензол, с другой стороны, кислоты: уксусная, пропионовая, масляная, изомасляная и изовалерьяновая.

В образовании всех перечисленных комплексных соединений должен принимать участие кислород нитрогруппы:



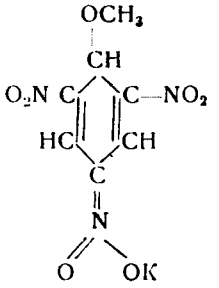
Электроноакцепторные свойства нитрогруппы проявляются в образовании комплексов с аминами. Например, найденное И. И. Остромысленским [4] соединение нитробензола с анилином, несомненно, имеет строение

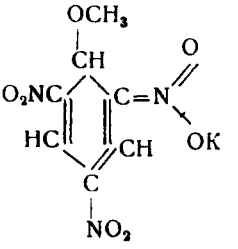


Комплексов такого типа в настоящее время известно много. В одной из наших работ [5] было изучено 13 систем, частью исследованных ранее другими авторами причем во всех случаях были получены положительные результаты. Однако большая часть возникающих в этих системах соединений настолько неустойчива, что могла быть обнаружена только колориметрическим методом. Термический анализ тех же систем дал указание только на 4 комплекса, и только один комплекс метадинитро-

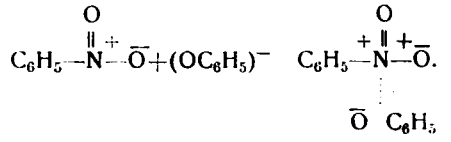
бензола с бензидином легко выделялся из бензольного раствора в виде крупных кристаллов почти черного цвета.

Известно далее, что ароматические тринитросоединения, например 1, 3, 5-тринитробензол, обладающие особенно большой электроноакцепторной активностью, дают красную окраску со щелочами и алкоголятами. Тринитробензол используется даже как индикатор на щелочи. Для образующихся при этой реакции продуктов в литературе приводятся валентные формулы [6]:



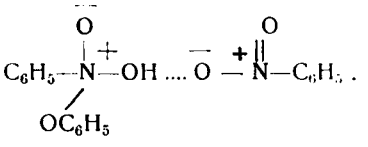


Однако, на наш взгляд, такое строение нельзя считать доказанным. Такое же окрашивание появляется при прибавлении к нитросоединениям аминов, а при третичных аминах здесь не может быть и речи о каких-либо валентных превращениях. Поэтому не исключена возможность, что и со щелочами или алкоголятами происходит только комплексное присоединение ионов OH′ и OR′ к азоту нитрогруппы. Так же, можно думать, идет присоединение к нитросоединениям фенолятов. Такие комплексы обнаружены у нас, тоже по окраске, даже для мононитросоединений с возможным механизмом реакции:



Формула построена с учетом того, что координационное число азота не может быть больше 4.

С самими фенолами возникают соединения более сложного состава [7], именно $C_6H_5OH \cdot 2C_6H_5NO_2$ и т. п., для которых предложено строение [5]:



В настоящей работе изучалось комплексообразование, по преимуществу с аминами, α и β-нитронафталинов, а главным образом, некоторых нитропроизводных толуола, мета-ксилола и мезитилена. Целью работы было выяснение влияния на ход реакций, с одной стороны, положения нитрогруппы в молекулах нитропроизводных с другой стороны, влияния на эту реакцию метильных групп. В частности, нас интересовал тринитромезитилен, о котором в литературе есть противоречивые указания. Одни авторы [8] нашли, что это нитропроизводное не взаимодействует с аминами, другие [9] утверждают, что комплексообразование здесь происходит. Теоретически можно было ожидать, что метильные группы будут затруднять комплексообразование, но насколько — это должен был решить опыт. В одной из прежних работ [5] было показано, что пара-нитротолуол несколько менее активен по отношению к аминам, чем нитробензол. Метильные группы в ортоположении должны влиять на нитрогруппу еще сильнее, особенно если она стоит между двумя метилами.

Экспериментальная часть

Нитросоединения и другие компоненты исследуемых систем брались готовыми или получались указанными в литературе методами. Чистота их проверялась по температурам плавления.

Исследование велось в основном колориметрическим методом (с фотоколориметром).

Брались серии проб, отличающихся последовательно на 10 молекулярных процентов каждого компонента. Делались также опыты выделения комплексов, но положительные результаты удавалось получить только при наиболее активном из взятых нитропроизводных—тринитротолуоле.

Опыты с нитронафталинами

(при участии студ. О. И. Маçюк)

В табл. 1 приведены для изученных систем суммарные концентрации растворов в молях на литр бензола, даны молекулярные отношения, соответствующие максимуму окраски, относительные значения интенсивности окраски, а также указано, какая окраска возникает при смешении растворов.

Таблица 1

№ п.п.	Компоненты систем	Сумма мол. конц.	Мол. состав при макс. окраске	Относ. интенс. окраски	Цвет растворов
1	α-$C_{10}H_7NO_2$+$C_4H_9NH_2$	0,1	1:1	1,15	красноватый
2	α- "	0,025	1:1	0,3	"
3	β-$C_{10}H_7NO_2$+n—$C_4H_9NH_2$	0,025	1:1	0,61	красноватый
4	α-$C_{10}H_7NO_2$+$C_6H_5NH_2$	0,04	1:1	0,95	желтый
5	α- "	0,025	1:1	0,62	"
6	β-$C_{10}H_7NO_2$+$C_6H_5NH_2$	0,025	1:1	0,64	темно-желтый
7	α-$C_{10}H_7NO_2$+бензидин	0,025	1:1	1	светло-коричневый
8	β-$C_{10}H_7NO_2$+бензидин	0,025	1:1	1	светло-коричневый
9	α-$C_{10}H_7NO_2$+α-$C_{10}H_7NH_2$	0,025	2:1	0,88	желтый
10	β-$C_{10}H_7NO_2$+α-$C_{10}H_7NH_2$	0,025	2:1	0,91	желтый
11	α-$C_{10}H_7NO_2$+β-$C_{10}H_7NH_2$	0,04	1:2 2:1	1,1 1	желтый "
12	α-$C_{10}H_7NO_2$+β-$C_{10}H_7NH_2$	0,025	1:2 2:1	0,71 0,7	желтый "
13	β-$C_{10}H_7NO_2$+β-$C_{10}H_7NH_2$	0,025	1:2 2:1	0,64 0,85	темно-желтый —
14	α-$C_{10}H_7NO_2$+α-аминопиридин	0,025	2:1	0,59	желто-зеленый
15	β-$C_{10}H_7NO_2$+α-аминопиридин	0,025	2:1	0,72	желто-зеленый

В опытах без растворителя, например с расплавлением смесей, наблюдалось более интенсивное окрашивание. Смешение α-нитронафталина с бутиламином привело к появлению кровавокрасной окраски. Смесь того же нитронафталина с анилином была темно-желтой. С бензидином получился коричневый расплав, с α-нафтиламином—светло-коричневый, с β-нафтиламином—желтый.

β-нитронафталин с бутиламином и анилином дал смеси примерно такого же цвета, как и α-нитронафталин. С бензидином получился расплав темно-коричневый, с α-нафтиламином—оранжевый, как и с β-нафтиламином, с α-аминопиридином—зеленоватый.

При охлаждении все расплавы обесцвечивались, разлагаясь на компоненты. Из растворов тоже выделялись кристаллы с температурой плавления взятых веществ.

Опыты с мононитропроизводными толуола и мета-ксилола

(при участии студ. Е. И. Котовой)

Нами изучено комплексообразование пара-нитротолуола и 4-нитрометаксилола с бутиламином, пара-толуидином, дифениламином, бензидином, нафтиламинами, α-аминопиридином и хинолином.

Почти во всех системах (кроме систем, содержащих хинолин) при растирании смесей или при смещении спиртовых или бензольных растворов появлялась окраска—желтая, оранжевая, красная, коричневая, что указывало на химическое взаимодействие. Однако выделить комплекс в кристаллическом виде ни в одном случае не уда-

лось. Поэтому для определения состава образующихся соединений здесь также пришлось ограничиться колориметрированием (в бензольном растворе).

Результаты приведены в табл. 2, где даются суммарные концентрации компонентов в растворе, молекулярные отношения, соответствующие максимумам на кривых состав—свойство и указано, какая окраска наблюдалась при смешении растворов.

Таблица 2

№ п.п.	Компоненты систем	Концентр. в молях на литр	Мол. состав комплексов	Цвет раствора
1	$CH_3C_6H_4NO_2 + C_4H_9NH_2$	0,005	2:1 1:2	желтый
2	$(CH_3)_2C_6H_3NO_2 + C_4H_9NH_2$	0,005	—	изменения нет
3	$CH_3C_6H_4NO_2 + CH_3C_6H_4NH_2$	0,001	2:1 1:2	ярко-желтый
4	$(CH_3)_2C_6H_3NO_2 + CH_3C_6H_4NH_2$	0,001	2:1 1:2	желто-коричневый
5	$CH_3C_6H_4NO_2 + (C_6H_5)_2NH$	0,001	2:1 1:1	оранжево-желтый
6	$(CH_3)_2C_6H_3NO_2 + (C_6H_5)_2NH$	0,001	1:2 2:1	ярко-желтый
7	$CH_3C_6H_4NO_2$ + бензидин	0,001	1:2 2:1 1:1	оранжевый
8	$(CH_3)_2C_6H_3NO_2$ + бензидин	0,001	2:1 1:2	светло-красный
9	$CH_3C_6H_4NO_2 + \alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2$	0,001	2:1	красновато-коричневый
10	$(CH_3)_2C_6H_3NO_2 + \alpha\text{-}C_{10}H_7NH_2$	0,001	2:1 1:2	светло-коричневый
11	$CH_3C_6H_4NO_2 + \beta\text{-}C_{10}H_7NH_2$	0,001	2:1 1:2	желтый
12	$(CH_3)_2C_6H_3NO_2 + \beta\text{-}C_{10}H_7NH_2$	0,001	2:1 1:2	оранжевый
13	$CH_3C_6H_4NO_2$ + α-аминопиридин	0,001	2:1 1:2	желтый
14	$(CH_3)_2C_6H_3NO_2$ + α-аминопиридин	0,001	—	изменения нет

Опыты с динитропроизводными мета-ксилола и мезитилена

(при участии студ. А. Н. Морозовой)

Для исследования были взяты 2,4-динитроксилол и 4,6-динитроксилол. Изучалось комплексообразование с пара-толуидином, диметиланилином, дифениламином, бензидином, нафтиламинами и α-аминопиридином.

По окраске, появлявшейся при смешении растворов компонентов, при сплавлении взятых веществ и при растирании смесей, видно, что во всех системах происходило химическое взаимодействие. Выделить комплекс не удалось ни в одном случае. При кристаллизации из растворов или расплавов выпадали только исходные вещества, кроме системы 4,6-динитроксилол+бензидин.

Колориметрического определения состава возникающих комплексов не производилось.

В табл. 3 даны только результаты качественных наблюдений. В качестве растворителя при твердых веществах применялся этиловый спирт; жидкие амины (бутиламин и диметиламин) сами служили растворителями.

Таблица 3

№ п. п.	Исследуемые соединения	Цвет раствора
1	2,4-динитроксилол + $CH_3C_6H_4NH_2$	желтый
2	4,6-динитроксилол + $CH_3C_6H_4NH_2$	желтый
3	2,4-динитроксилол + $C_6H_5N(CH_3)_2$	оранжевый
4	4,6-динитроксилол + $C_6H_5N(CH_3)_2$	оранжевый
5	2,4-динитроксилол + $(C_6H_5)_2NH$	желтый
6	4,6-динитроксилол + $(C_6H_5)_2NH$	желтый, более интенсивный
7	2,4-динитроксилол + бензидин	оранжево-красный
8	4,6-динитроксилол + бензидин	оранжево-красный; при охлаждении выпадают красные кристаллы, ближе не изученные.
9	2,4-динитроксилол + α-$C_{10}H_7NH_2$	темно-красный
10	4,6-динитроксилол + α-$C_{10}H_7NH_2$	темно-коричневый; выпадают кристаллы коричневого цвета.
11	2,4-динитроксилол + β-$C_{10}H_7NH_2$	очень темно-красный.
12	4,6-динитроксилол + β-$C_{10}H_7NH_2$	темно-красный
13	2,4-динитроксилол + α-аминопиридин.	желтый

При динитромезитилене были поставлены опыты с бутиламином, диэтиламином, пара-толуидином, бензидином, трибензиламином, толуидином, бензидином, трибензиламином, пиридином, хинолином. В качестве растворителей брались спирт, бензол, ацетон, хлороформ. Появление окраски нигде не наблюдалось. При кристаллизации выпадали исходные вещества.

Опыты с тринитропроизводными толуола, мета-ксилола и мезитилена

(при участии студ. Л. И. Емельяновой)

Изучалось комплексообразование 2, 4, 6-тринитротолуола; 2, 4, 6-тринитроксилола и 2, 4, 6-тринитромезитилена.

Для первого из этих соединений в литературе уже описано несколько комплексов с аминами, например: $C_6H_2CH_3(NO_2)_3 \cdot C_6H_5NH_2$, $C_6H_2CH_3(NO_2)_3 \cdot CH_3C_6H_4NH_2$ [10]. Нами взяты системы:

1. Тринитротолуол + пара-толуидин. При сливании горячих спиртовых растворов компонентов появляется темное окрашивание. Охлаждение раствора привело к выпадению темно-красных кристаллов с т. пл. 63—64°. Комплекс хорошо растворим в бензоле, хлороформе, эфире. Разлагается серной, азотной, соляной кислотой.

Анализ на азот по модифицированному методу Кьельдаля [11]:
0,1725 *г* вещ.; 9,4 *мл* 0,2 н. раствора H_2SO_4.
0,1712 *г* вещ.; 9,6 *мл* 0,2 н. раствора H_2SO_4.
Найдено: % N_2:15,25 и 15,70
Для $CH_3C_6H_2(NO_2)_3 \cdot 2CH_3C_6H_4NH_2$ вычислено 15,86 %.

2. Тринитротолуол + бензидин.

Сливание горячих спиртовых растворов привело к появлению черного окрашивания. Выпали черные иглы с температурой плавления 98—99°. Комплекс растворим в бензоле, эфире, хлороформе, ацетоне; обесцвечивается кислотами.

Анализ по модифицированному методу Кьельдаля:
0,1780 *г* вещ.; 10,7 *мл* 0,2 н. р-ра H_2SO_4.
0,2180 *г* вещ.; 13,1 *мл* 0,2 н. р-ра H_2SO_4.
Найдено %: N_2 16,84 и 16,83
Для $CH_3C_6H_2(NO_2)_3 \cdot (C_6H_4NH_2)_2$ вычислено 17,02 %.

3. Тринитробензол+карбазол.

После смешения нагретых спиртовых растворов получены оранжевые кристаллы с температурой плавления 141—145° (нерезко). Комплекс хорошо растворяется в хлороформе, бензоле, эфире; обесцвечивается кислотами. Не изменяется при перекристаллизации из бензола.

Анализ по модифицированному методу Кьельдаля:
0,2356 *г* вещ.; 11,7 *мл* 0,2 н. р-ра H_2SO_4.
0,2089 *г* вещ.; 10,3 *мл* 0,2 н. р-ра H_2SO_4.
Найдено % N_2: 13,90 и 13,80.
Для $CH_3C_6H_2(NO_2)_3 \cdot C_{12}H_9N_2$ вычислено 14,20 %.

4. Тринитротолуол+α-аминопиридин.

Путем смешения бензольных растворов компонентов и охлаждения полученного желто-коричневого раствора получены кристаллы светло-коричневого цвета с температурой плавления 39—40°. Такой же комплекс получается при сплавлении.

Комплекс устойчив на воздухе, но обесцвечивается спиртом, эфиром, хлороформом, кислотами.

Анализ по видоизмененному методу Кьельдаля:
0,1790 *г* вещ.; 13,4 *мл* 0,2 н. р-ра H_2SO_4.
0,1785 *г* вещ.; 13,2 *мл* 0,2 н. р-ра H_2SO_4.
Найдено % N_2: 20,95 и 20,70.
Для $CH_3C_6H_2(NO_2)_3 \cdot C_5H_4N-NH_2$ вычислено 21,8 %.

2, 4, 6-тринитроксилол не дал с аминами кристаллических соединений, хотя во всех случаях при смешении спиртовых или бензольных компонентов появлялась окраска.

То же было при сплавлении исследуемых веществ; при охлаждении расплавов окраска исчезала. Состав образующихся комплексов определяли колориметрированием.

Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

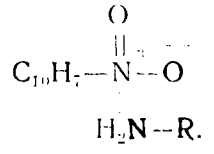
№ п. п.	Компоненты систем	Конц. в мол. на литр	Мол. состав компл.	Цвет растворов
1	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3 : (C_2H_5)_2NH$	не измеряли		желтый
2	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3 : C_4H_9NH_2$	"	"	коричневый (?)
3	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3 : CH_3C_6H_4NH_2$	0,0005	1:1 1:2	оранжевый
4	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3 : (C_6H_5)_2NH$	0,0005	1:1	желтый
5	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3 : (C_6H_5NH_2)_2$	0,0005	1:1 1:2	красновато-коричневый
6	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3 : (C_6H_5CH_2)_3N$	не измеряли		желтоватый
7	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3$ + пиридин	не измеряли		розовый
8	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3$ + хинолин	"		желтый
9	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3$+карбазол	0,001	1:1	желтый
10	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3$+акридин	не измеряли		грязно-желтый
11	$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3$+α-аминопиридин	"		желтый

Тринитромезитилен давал слегка желтоватую окраску при растворении в бутиламине, пиридине и хинолине. Горячие спиртовые растворы этого нитропроизводного при прибавлении пара-толуидина, дифениламина, бензидина, трибензиламина оставались бесцветными. Бесцветен также раствор в диэтиламине.

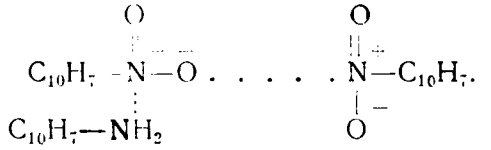
При охлаждении всех растворов выпадали кристаллы неизменного нитросоединения. Мы пробовали также растворять тринитромезитилен в концентрированных азотной и серной кислотах и концентрированном водном растворе едкого натра. На 0,2 *г* нитросоединения брали по 5 *мл* кислот и 3,5 *мл* NaOH. При нагревании происходило растворение, но охлаждение растворов давало кристаллы с неизменной температурой плавления 233°—234°.

Обсуждение результатов

Опыты с нитронафталинами во всех изученных системах дали положительный результат. Оба нитропроизводных дали окрашенные комплексы со всеми взятыми аминами. Из обнаруженных комплексных соединений шесть имеют молекулярный состав 1:1. Комплексообразование здесь, несомненно, идет благодаря притяжению отрицательно заряженного аминного азота к положительному азоту нитрогруппы:



В образовании комплексов состава 2:1, обнаруженных в системах с аминопиридином, со стороны последнего могут участвовать оба азотных атома. Труднее объяснить возникновение соединений молекулярного состава 2:1 и 1:2 при моноаминах. Возможно, что при двух молекулах амина на одну нитрогруппу нитропроизводное реагирует в более полярной форме $R-\overset{+}{N}(-O^{-})-O-$, которая может возникать благодаря поляризации нитронафталинов под влиянием амина. Обратное отношение 2:1 может быть обусловлено тем, что после присоединения атома очень усиливается отрицательное поле кислорода нитрогруппы, который становится способным притянуть азот второй молекулы нитросоединения:



Все обнаруженные комплексы оказались очень нестойкими. Выделить их и изучить в индивидуальном состоянии было невозможно. Что касается относительной активности нитрогруппы в зависимости от ее положения при том или ином звене нафталиновой системы колец, то большой разницы между α- и β-нитронафталинами не замечено. Если судить по интенсивности окраски растворов комплексов, то можно думать, что β-нитронафталин имеет несколько большую способность к комплексообразованию с аминами, чем α-нитронафталин. Впрочем, здесь имеет значение и природа амина.

Упомянем еще, что в тех системах, где возникали по два комплексных соединения, заметного изменения окраски не было. Для таких систем особенно интересно было бы провести детальное исследование спектров поглощения.

О влиянии метилов на комплексообразование нитрогруппы можно определенно сказать, что чем больше групп CH_3 находится в молекуле нитропроизводного, тем слабее способность к комплексообразованию с аминами. Очень ясно это заметно при тринитросоединениях. Тринитротолуол со многими аминами образует интенсивно окрашенные кристаллические соединения, иногда почти черные. При тринитро-метаксилоле ни в одном случае не удалось выделить кристаллического комплекса, но растворы со всеми аминами получились окрашенными, хотя и не так интенсивно. При тринитромезитилене по большей части не значилось никаких признаков комплексообразования; лишь в немногих случаях при растворении в амине наблюдалось появление желтоватой окраски. У динитромезитилена не было замечено никаких признаков комплексообразования. Причин тормозящего влияния метильных групп может быть несколько:

а) прямое, так сказать, взаимное влияние атомов. В тринитротолуоле метил находится далеко от нитрогруппы и все-таки несколько ослабляет способность последней к образованию комплексов с аминами. Здесь возможно только влияние через кольцо (индукционный эффект или эффект сопряжения);

б) простые пространственные затруднения. Если два метила стоят по обе стороны группы NO_2, они могут механически затруднять доступ к ней молекулы реагента, особенно если этот реагент является амином, азот которого должен притянуться к азоту нитрогруппы, как раз наиболее загороженному;

в) сложное пространственное влияние, которое заключается в выводе кислородных атомов нитрогруппы из плоскости бензольного кольца, что должно привести к уничтожению эффекта сопряжения.

Как сказано выше, первая причина, несомненно, действует при изучаемой нами реакции. Вторая причина тоже вполне может действовать. За влиянием третьей причины (вывод из компланарности) проследить труднее. Однако некоторые указания по этому вопросу можно найти в результатах наших опытов.

Наиболее характерны некоторые данные, относящиеся к 2,4-динитроксилолу и 4,6-динитроксилолу. У второго из этих соединений оба азота нитрогрупп открыты для доступа молекул аминов, хотя бы с одной стороны; у первого нитропроизводного одна нитрогруппа помещается между двумя метилами и сама не должна вступать во взаимодействие с аминами. Но она вполне могла бы усиливать способность к комплексообразованию другой нитрогруппы (тем более, что находится по отношению к ней в одинаковом положении), если бы здесь не сказывалось нарушение компланарности.

Между тем 4,6-динитроксилол с бензидином и α-нафтиламинами все-таки давал определенные кристаллы, хотя и нестойкие, а 2,4-динитроксилол совсем не давал.

Динитромезитилен, как и следовало ожидать, оказался совершенно неспособным к комплексообразованию с аминами.

Для более четкого разграничения влияния различных факторов, ослабляющих способность нитрогруппы к комплексообразованию, интересно было бы и здесь провести детальное исследование спектров поглощения. Кое-что может дать и изучение процессов комплексообразования с реагентами электроноакцепторного типа. Они действуют на кислород нитрогруппы, который механически менее загорожен

метилами, а выход из плоскости бензольного кольца и здесь должен сказаться.

Выводы

1. Изучено взаимодействие с аминами α- и β-нитронафталинов, пара-нитротолуола, двух изомерных динитроксилолов, динитромезитилена, тринитротолуола, тринитроксилола и тринитромезиамена. Методы исследования: препаративное выделение образующихся комплексных соединений и колориметрический анализ.

2. Выделены и проанализированы четыре комплекса. Еще в 38 системах найдены комплексные соединения (по два или три), для которых определен состав. В ряде систем комплексообразование замечено по появлению окраски, но состав возникающих комплексов не определялся. При 14 системах химическое взаимодействие совсем не было обнаружено.

3. Отмечено тормозящее влияние метильных групп на реакцию комплексообразования нитрогруппы с аминами. Обсуждены возможные причины этого влияния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cherbuliez E., Helv. chem. Acta, 6, 281. 1923.
2. Тронов Б. В. и Григорьева А. П., Нитрование нитробензола азотной кислотой в различных условиях, Труды СФТИ, т. 1, № 4, 14—18, 1932.
3. Тронов Б. В. и Кулев Л. П., Комплексы нитросоединений бензольного ряда с кислотами, ЖОХ, т. 5, 401—312, 1935.
4. Ostromislenski J., Ber. 44, 268—273, 1911.
5. Тронов Б. В. и Стрельникова Н. Д., Комплексы нитросоединений с другими органическими веществами, Изв. ТПИ, 71, 63—108, 1952.
6. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. IV, Изд. т. 5, стр. 272.
7. Тронов Б. В. и Кулев Л. П., Новый электрохимический метод исследования органических соединений и их смесей. Изв. ТПИ, 64, 3—89, 1948.
8. Noelting E., Sommerhoff E. O., C I, 664. 1906.
9. Werner A., Ber. 42, 4324, 1909.
10. Beilsteins Handbuch der organichen Chemie 4 Aufg. т. 5, стр. 272.
11. Ластовский Р. П., Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, стр. 74, 1949.

Поступила 13/IV-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. Л. РЫЖОВА

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ИЗОМЕРИЮ КОМПЛЕКСОВ

В настоящей работе было изучено влияние растворителей на комплексообразование и изомерию комплексов, составленных из трех изомерных аминофенолов с тремя динитрофенолами (2,4; 2,6; 2,5), 2,6-дибром—4-нитрофенолом и 2,6-дихлор—4-нитрофенолом. Аминофенолы, динитрофенолы и галогенонитрофенолы представляют собой соединения смешанной функции, то есть такие соединения, которые могут вступать в реакции комплексообразования различными функциональными группами, проявляя при этом кислотные или основные свойства.

У динитрофенолов и галогенонитрофенолов можно ожидать двойственной реакционной способности за счет таутомерных превращений, так как они относятся к соединениям, потенциально способным к этим превращениям.

Так как таутомерные превращения чаще всего протекают в жидкой фазе, то динитрофенолы и галогенонитрофенолы нами были изучены во многих растворителях различной полярности (вода, этиловый спирт, бензол, гексан, 1 N H_2SO_4, 1 N NaOH, 1N HCl) с той целью, чтобы выяснить влияние растворителей на эти превращения [1].

В результате можно было ожидать изомерии комплексов.

Изомерия неорганических комплексных соединений довольно хорошо изучена.

Известно, что еще большим подтверждением теории Вернера явилось объяснение изомерии комплексных соединений и предсказание новых типов изомерии, вполне оправдавшиеся на опыте.

Изомерия органических комплексных соединений пока изучена мало, между тем в изомерии чисто органических комплексов имеются существенные отличия от изомерии неорганических комплексов.

Азот-кислородная изомерия может наблюдаться и у органических комплексных соединений, а координационной изомерии у последних совершенно быть не может.

В органической химии явление комплексной изомерии удалось наблюдать на примере 3,5-динитробензойной и пикриновой кислоты в жидком аммиаке [2, 3, 4]. То же явление было замечено при изучении реакции галогенонитрофенолов с полигетероциклическими аминами [5]. Комплексообразование аминофенолов с динитрофенолами и галогенитрофенолами нами было изучено в этиловом спирте и без растворителя.

Экспериментальная часть

Синтез комплексов проводился путем сливания насыщенных спиртовых растворов исходных компонентов. Исходные вещества перед синтезом тщательно очищались.

После сливания насыщенных растворов в различных молярных соотношениях исходных веществ, иногда сразу начинал выпадать осадок, а иногда только после некоторого удаления избытка растворителя. Затем осадок отделялся от раствора, промывался растворителем и высушивался при комнатной температуре. Полученные комплексы перекри-

Таблица 1

№ п.п	Динитрофенолы или галогенонитрофенол	Состав комплекса	Цвет комплекса	t °C	Содержание азота в %		Содержание галогена в %	
					найденное	вычисление	найденное	вычисление
	п-аминофенол							
1	2, 4-динитрофенол	1:1	табачный	136—137°	13,90; 14,62	14,32		
2	2,6-динитрофенол	1:1	желтый	149—151°	14,59; 14,53	"		
3	2,5-динитрофенол	1:1	оранжевый	134—135°	13,88; 13,95	"		
4	2,6-дибром—4—нитрофенол	1:1	желтый	167° с разложением	6,30; 6,23	6,89	39,49 39,28	39,37
5	2,6 дихлор—4-нитрофенол	1:1	зеленовато-желтый	181° с разложением	8,64 8,57	8,80	20,63 20,71	22,39
	О-Аминофенол							
6	2,4-динитрофенол	1:1	желтый	106—108°	14,00 13,88	14,32		
7	2,6-динитрофенол	1:1	кирпичный	124—125°	14,93	14,32		
8	2,5 динитрофенол	1:1	желтый	100—101°	14,84 13,67	14,32		
9	2,6-дибром—4-нитрофенол	1:1	желтый	163°	6,60	6,89	38,91 38,86	39,37
10	2,6-дихлор—4-нитрофенол	1:1	желтовато-зеленый	163° с разложением	6,89 8,37 8,90	8,80	20,96	22,39
	М-аминофенол							
11	2,4-динитрофенол	1:1	серо-зеленый	92—93°	14,52	14,32		
12	2,6 динитрофенол	1:1	оранжевый	125—126°	14,29 14,69	14,32		
13	2,5-динитрофенол	1:1	желтый	90—91°	13,41 13,32	14,32		
14	2,6 дибром—4-нитрофенол	1:1	желтый	170—171°	6,59 6,31	6,89	39,20 38,89	39,37
15	2,6-дихлор—4-нитрофенол	1:1	желтый	170° с разложением	8,50 8,69	8,80	21,90 21,50	22,39

сталлизовывались из воды, определялась температура плавления, изучалась их растворимость в различных растворителях, действие кислот и щелочей.

Уже 5%-ная соляная и серная кислоты разлагают полученные комплексы на составляющие компоненты. Водные растворы неконцен-

трированных щелочей переводят комплексные соединения в растворимые соли. Полученные и очищенные комплексы анализировались на азот по модифицированному методу Кьельдаля [6], а содержащие галоген анализировались и на галоген по способу, предложенному Н. А. Угольниковым и Р. Д. Глуховской [7, 8]. Комплексы, полученные из спиртовых растворов, были одного и того же состава 1 : 1.

В таблице 1 приведены характеристики полученных комплексов.

Без растворителя нами были синтезированы комплексы трех изомерных аминофенолов с 2,4-динитрофенолом и 2,6-дихлор-4-нитрофенолом.

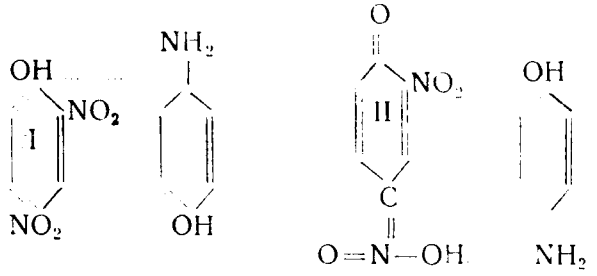
Синтез комплексов осуществлялся следующим образом: исходные компоненты брали в молекулярных соотношениях 1:1 и тщательно растирались в агатовой ступке. В некоторых системах, например, аминофенолы+2,4 динитрофенол сразу же наблюдалось резкое изменение цвета смеси, что указывало на происходящее взаимодействие, затем тщательно растертая смесь оставлялась стоять на 2—3 дня. После этого реакционные смеси перекристаллизовывали из воды, определяли температуру плавления и растворимость в различных растворителях. В табл. 2 приведены некоторые характеристики полученных таким способом комплексов. Были сняты абсорбционные спектры этих комплексов в воде, а также изучено комплексообразование для систем п-аминофенол с 2,4-динитрофенол и 2,6-дихлор-4-нитрофенолом в водных растворах спектрофотометрическим методом, результаты этих исследований будут опубликованы отдельно.

Таблица 2

№№ пп	Название комплекса	Цвет комплекса	t плавл. в °С
1	п-аминофенол + 2,4-динитрофенол	желтый	144—145
2	о-аминофенол + 2,4-динитрофенол	желтый	112—113
3	м-аминофенол + 2,4-динитрофенол	желтый	96—97
4	п-аминофенол + 2,6-дихлор—4-нитрофенол	желто-зеленый	181 с разложением
5	о-аминофенол + 2,6-дихлор—4-нитрофенол	—„—	163—164
6	м-аминофенолы + 2,6-дихлор—4-нитрофенол	—„—	167—168

Обсуждение результатов

Нами было установлено на основании физико-химического изучения вышеуказанных систем [9], что аминофенолы при взаимодействии с динитрофенолами и галогенонитрофенолами реагируют азотом аминогруппы, а динитрофенолы и галогенонитрофенолы гидроксильным водородом фенольной или хиноидной ациформы с образованием соли аммониевого типа по следующей схеме:



Динитрофенолы и галогенонитрофенолы взаимодействуют в двух таутомерных формах в зависимости от того, в каких условиях изучать реакции комплексообразования. Такие растворители, как этиловый спирт, способствуют сдвигу таутомерного равновесия в сторону хиноидной ациформы (II), а в гексане, бензоле, воде проявляет себя фенольная форма (I), в твердом состоянии динитрофенолы будут находиться также в фенольной форме.

Наличие этих двух таутомерных форм у динитрофенолов и галогенонитрофенолов нами было обнаружено на основании спектроскопических исследований [1].

В спирте у 2,4-динитрофенола и у галогенонитрофенолов была обнаружена полоса поглощения 2900Å, принадлежащая карбонильной группе.

В гексане, бензоле, воде, 1N NaOH, 1 N HCl, а у 2,6-динитрофенола в этиловом спирте этой полосы обнаружено не было. Следовательно нельзя ожидать и изомерных комплексов для 2,6-динитрофенола.

У комплексов, полученных из спиртовых растворов, обнаружена полоса 2900Å, а у комплексов, полученных без растворителя, этой полосы обнаружено не было.

Нами для подтверждения были сняты абсорбционные спектры некоторых комплексов с зафиксированной карбонильной группой в воде, где сами динитрофенолы хиноидной ациформы не дают. В воде комплексы также проявляют полосу 2900Å, что безусловно говорит в пользу того комплексообразования.

Таким образом, на основании изучения влияния растворителей на процессы комплексообразования аминофенолов с динитрофенолами и галогенонитрофенолами, а также влияния растворителей на таутомерные превращения в динитрофенолах и дигалогенонитрофенолах можно полагать, что изомерия комплексных соединений для аминофенолов с динитрофенолами и дигалогенонитрофенолами зависит не только от кислотных или основных свойств исходных компонентов, как это нашел Герталь [10], но и от среды, в которой протекают реакции комплексообразования, которая может существенно изменять электронную оболочку исходных веществ, и от строения исходных веществ.

Выводы

1. Синтезировано 21 комплексное соединение, изучены их некоторые свойства.

2. Установлена изомерия комплексных соединений на основании изучения влияния растворителей на процессы комплексообразования. Изомерия полученных комплексов установлена как на основании химического, так и физико-химического их изучения.

3. Установлено, что из трех изомерных динитрофенолов (2,4; 2,5; 2,6), 2,5; 2,6- 2,6-динитрофенолы изомерных комплексов с аминофено-

лами не дает. Причиной того, что 2,5; 2,6- 2,6-динитрофенолы не проявляют двойственной реакционной способности, является, по-видимому, то, что 2,5; 2,6- 2,6-динитрофенолы не могут дать хиноидной аци-формы из-за пространственных затруднений в этой молекуле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тронов Б. В., Рыжова Г. Л., Данилова В. И. Доклады межвузовской конференции по спектроскопии и спектральному анализу, 139, 134, 1960, Томск.
2. Шатенштейн А. И., ЖФХ, 16, 73, 1942.
3. Zey H. Grau Z. Phys. Chem., 100, 271, 1922.
4. Hertel, E. J. Mischnat, Ann., 451, 184, 1927.
5. Тронов Б. В., Терехова. О. А. Известия высших учебных заведений. «Химия и химическая технология». III, 466—468, 1960.
6. Ластовский Р. П. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, Л., 1949, стр. 73.
7. Глуховская Р. Д., Угольников Н. А. Тр. Томского госуниверситета, 145, 173, 1957.
8. Глуховская Р. Д. Тр. Томского госуниверситета, 145, 77, 1957.
9. Тронов Б. В., Рыжова Г. Л. Известия Сибирского отделения АН СССР, 10 (1960).
10. Hertel E. Ziebigs, Ann. Chem., 451, 179, 1923.

Поступила 19/V-1961 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Б. В. ТРОНОВ и Н. Ф. АЛЕКСЕЕВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ МЕТИЛ- И ЭТИЛАМИНАМИ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

По данным Дибинга, формалин и этиламин в водных растворах образуют соединение, состоящее из трех молекул альдегида и трех молекул амина [1]. Наличие соединения доказано определением температуры замерзания. Это соединение представляет значительно более слабое основание, чем сам этиламин. Л. Каховек, изучавший спектры комбинационного рассеяния, соединению формальдегида и этиламина приписывает строение *N*-триэтилтриметилентриамина [2]. Следовательно, реакция между этиламином и формальдегидом происходит путем обмена альдегидного кислорода на аминный остаток с последующей циклизацией в тример.

$$C_2H_5NH_2 + CH_2O \rightarrow C_2H_5N = CH_2 + H_2O$$

$$3C_2H_5N = CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 & H_2C & & N-C_2H_5 \\ & N & & CH_2 \\ & H_2C & & N-C_2H_5 \end{matrix}$$

Метиламин с формальдегидом реагирует аналогично [3]. Для получения продукта конденсации водный раствор амина смешивают с формалином. Реакционную смесь обрабатывают твердым едким кали и затем перегоняют.

Триметилтриметилентриамин кипит при 166°. При действии алкогольного раствора соляной кислоты триметилтриметилентриамин разлагается. Формальдегид переходит в диэтилацеталь, а метиламин — в солянокислую соль.

Вторичные амины, по литературным данным, образуют с формальдегидом два вида продуктов. Присоединением амина к карбонильной группе получаются чрезвычайно нестойкие метилоламины и замещением карбонильного кислорода на аминные остатки — тетраалкилметилендиамины.

$$1)\ (R)_2NH + CH_2O \rightarrow (R)_2NCH_2OH$$

$$2)\ 2(R)_2NH + CH_2O \rightarrow [(R)_2N]_2CH_2 + H_2O$$

Метилолдиэтиламин был применен в качестве промежуточного продукта при проведении реакции конденсации мононитроалифатических углеводородов с диэтиламином и формальдегидом [4]. Бодендорф и Кралевский списывают препаративное получение метилолдиметиламина [5]. Смесь $(CH_3)_2NH$ и формалина охлаждают льдом, кристаллы отделяют и сушат поташом. Из производных метилолдиметиламина получен пикрат (из бензольного раствора) и чрезвычайно нестойкий хлоргидрат. При замещении формальдегидного кислорода на два одноатомных остатка диметиламина получается достаточно стойкий и летучий тетраметилметилендиамин.

$$(CH_3)_2NH + CH_2O \rightarrow [(CH_3)_2N]_2CH_2 + H_2O.$$

Смешивают водные растворы диметиламина и формальдегида. Реакционную смесь обрабатывают твердым едким кали и перегоняют. Тетраметилметилендиамин кипит при 85° [3].

Относительно хорошую летучесть тетраметилметилендиамина Гиньо и Белье используют в анализе [6].

О наличии соединений, полученных из формальдегида и третичных аминов, литературных указаний не имеется.

В литературе отсутствуют также описания исследований взаимодействия метил- и этиламинов с формальдегидом по диаграммам состав — свойство. С другой стороны, известно, что такие исследования могут существенно дополнять сведения, полученные методами препаративной химии.

Наибольший интерес представляют системы, образованные аминами с формальдегидом в водных растворах. Именно такие системы чаще всего встречаются на практике.

В нашей работе использован метод, рекомендованный В. В. Удовенко [7]. В качестве переменного свойства смесей рассматривается молекулярный вес, определяемый криоскопически. На диаграмме соединяются точки, соответствующие определенной заданной молярной концентрации (например, 0,5 и 1,5 моля на литр и т. д.).

Расчет производится по формуле:

$$M = \frac{g(1860-18\Delta t)}{\Delta t G}.$$

Здесь:

g — вес исследуемого вещества; G — вес воды; 1860 — криоскопическая константа для воды; 18 — молекулярный вес воды.

Во всех случаях для построения диаграммы взяты молекулярные веса, найденные при концентрации вещества (смеси) 0,5 моля в литре воды. Построение диаграмм с несколькими изоконцентратами имеет мало смысла, так как эти кривые получаются похожими и ничего нового относительно друг друга не вносят. Кроме того, концентрации в 1—1,5 моля на литр не для всех компонентов достижимы вследствие плохой растворимости.

Криоскопические определения молекулярных весов в водных растворах дополнены полярографическим исследованием.

Методика полярографического исследования была принята следующая.

Один *мл* формалина концентрации 11,64 н. в полулитровой колбе смешивался с основанием, и раствор разбавлялся до метки. Таким образом готовился весь ряд смесей для одной какой-либо системы. По истечении десятидневного выстаивания или нагревания до 70° в течение 8 часов отбирались пробы для полярографирования.

50 *мл* смеси из полулитровой колбы после добавления 10 *мл* 1 н. NaOH и 1 *мл* 0,5%-го раствора желатина разбавлялось до 100 *мл*.

Фотографирование волн восстановления, не вступившего в реакцию формальдегида, производилось на микрополярографе Гейровского (тип М-102, модель 1951 года) при чувствительности 1/50.

Исходные моно- и диметиламин готовились из товарных технических продуктов. Технический хлоргидрат метиламина очищался от следов аммиака и триметиламина повторными выпариваниями водного раствора, к которому добавлялось всякий раз небольшое количество свободного основания (от 5 до 10% к количеству связанного основания).

Хлоргидрат диметиламина для очистки дважды перекристаллизовывался из равного по весу количества воды, насыщенной бутанолом. Триметиламин синтезировался из хлоргидрата диметиламина исчерпывающим метилированием смесью муравьиной кислоты и формалина [8]. Чистый хлоргидрат триметиламина получался перекристаллизацией реакционного продукта из двойного количества бутанола, насыщенного водой.

Очищенный хлоргидрат метиламина не содержал примесей, способных растворяться в хлороформе, что свидетельствовало об отсутствии ди- и триметиламина [9]. Отсутствие аммиака устанавливалось по методу Леона (образование комплексной соли с кобальтинитритом натрия) [10].

Диметиламин на содержание основного вещества анализировался полярографически [11]. Возможная примесь монометиламина определялась по методу Ван-Слайка [12], примесь триметиламина — хроматографически [13]. Хлоргидрат триметиламина нацело растворялся в хлороформе. Отсутствие примеси диметиламина устанавливалось полярографическим методом.

Этиламины готовились из технических продуктов ректификацией на лабораторной колонке (число теоретических тарелок равно 12).

Пределы выкипания очищенных этиламинов (исправлено, 760 *мм* Hg) и аминные числа см. в табл. 1.

Формальдегид для очистки осторожно нейтрализовался щелочью по метиловому красному, фильтровался и перегонялся. Концентрация формальдегида определялась иодометрически [14] и полярографически [15].

Таблица 1

Амины	Пределы выкипания	Аминные числа		M
		1 опр.	1 опр.	
Этиламин	16,5—17,0	45,10	45,05	45,06
Диэтиламин	55,5—56,5	72,20	73,10	73,10
Триэтиламин	89,5—91,0	102,20	101,70	101,13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ДИАГРАММАМ СОСТАВ — МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС

Криоскопические определения молекулярных весов для чистых аминов и формальдегида представлены в табл. 2.

Таблица 2

Вещество	Число молей вещества в литре воды	Δt	M	Вещество	Число молей вещества в литре воды	Δt	M
CH_2O	1,980	2,870	38,0	NH_3	1,980	4,385	14,44
	1,552	2,183	40,3		1,654	3,755	14,04
	1,082	1,455	42,0		1,276	2,936	13,82
	0,567	0,705	45,2		0,832	1,830	14,45
	0,500	0,675	45,6		0,500	1,097	14,40
	0,000		48,0		0,000		14,70
$C_2H_5NH_2$	1,255	2,805	39,6	$(C_2H_5)_2NH$	1,540	3,855	61,2
	1,100	2,423	39,8		1,190	2,735	65,0
	0,942	2,066	39,6		0,776	1,655	67,7
	0,733	1,587	39,8		0,500	1,090	69,0
	0,500	1,092	39,9		0,000		70,5
	0,430	0,938	39,9				
	0,000		39,8				
CH_3NH_2	1,000	2,118	27,5	$(CH_3)_2NH$	1,000	2,130	40,3
	0,857	1,799	27,7		0,857	1,807	40,7
	0,667	1,400	27,7		0,667	1,384	41,1
	0,500	1,050	27,6		0,500	1,037	41,2
	0,400	0,842	27,5		0,400	0,823	41,2
	0,000		27,6		0,000		42,1
$(C_2H_5)_3N$	0,627	1,342	94,5	$(CH_3)_3N$	0,500	1,030	54,4
	0,500	1,070	93,7		0,350	0,720	54,1
	0,313	0,660	92,6		0,150	0,307	53,9
	0,269	0,565	91,8		0,000		53,7
	0,000		89,0				

Все амины и аммиак показывают молекулярные веса ниже теоретических, что указывает на диссоциацию молекул.

Молекулярные веса первичных аминов не зависят от разбавления и в пределах исследованных концентраций остаются практически постоянными. Молекулярные веса вторичных аминов при разбавлении несколько увеличиваются, третичных — уменьшаются.

Полимеризации или ассоциации формальдегида не происходит. М. Б. Нейман и М. И. Гербер на основании полярографических исследований [15] пришли к выводу, что формальдегид в разбавленных растворах гидратирован.

Наблюдаемое отсутствие полимеризации формальдегида в разбавленных растворах согласуется с данными Ауэрбаха и Бармаля [16]. Наличие полиметиленгликолей в изученных условиях не обнаруживается. Видимо, обратимое химическое равновесие

$$CH_2(OH)_2 \rightleftarrows (CH_2O)n \cdot H_2O,$$

на которое указывают В. М. Олевский и И. Ф. Голубев, полностью сдвинуто влево [17].

Системы метил (этил) амин — формальдегид

Молекулярные веса смесей, определенные для концентрации веще-

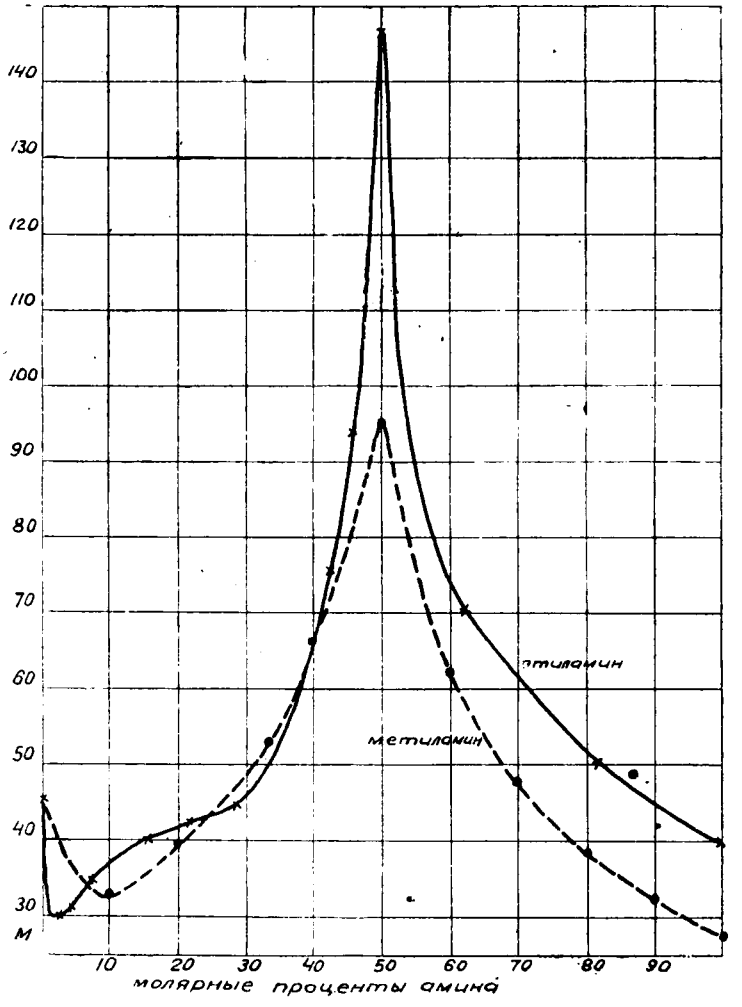


Рис. 1.

ства 0,5 моля в литре, см. в табл. 3 и 4 (в графах А — молекулярный процент амина).

Изоконцентраты для концентраций вещества 0,5 моля в литре см. на рис. 1.

Таблица 3

Этиламин			Аммиак		
A	Δt	M	A	Δt	M
2,01	0,957	29,8	8,63	1,061	27,7
4,42	0,925	30,8	15,15	0,896	29,7
7,35	0,836	34,5	25,0	0,542	46,4
15,60	0,708	40,0	30,40	0,400	64,8
21,70	0,727	42,5	39,7	0,322	76,6
28,60	0,710	44,5	49,8	0,457	49,5
42,50	0,444	75,6	61,70	0,658	31,1
45,80	0,358	94,1	75,30	0,794	24,2
50,00	0,237	146,6	91,30	1,008	17,0
62,50	0,583	70,4			
81,70	0,808	50,0			

Триэтиламин			Триметиламин		
A	Δt	M	A	Δt	M
11,0	1,175	36,4	10	1,091	28,3
14,0	1,210	31,2	20	1,018	33,0
15,95	1,222	30,4	30	0,981	37,1
18,45	1,239	33,4	40	1,058	37,0
26,30	1,266	36,2	50	0,941	44,7
32,70	1,252	40,8	60	0,950	47,1
60,20	1,057	60,0	70	0,949	50,2
72,20	1,152	67,3	80	0,978	52,8
89,80	1,120	83,0	90	1,029	51,7

Таблица

A	Метиламин		Диэтиламин		Диметиламин	
	Δt	M	Δt	M	Δt	M
10,0	0,885	32,1	—	—	1,067	29,6
20,0	0,720	39,5	1,117	31,7	0,933	33,3
30,0	—	—	1,010	39,1	0,810	40,0
33,33	0,543	52,7	—	—	—	—
40,0	0,434	66,0	—	—	0,705	47,9
50,0	0,302	94,9	0,878	54,7	0,613	58,1
60,0	0,470	61,9	—	—	0,504	73,0
66,7	—	—	0,849	64,3	0,560	76,4
70,0	0,596	47,8	0,862	64,8	0,518	74,9
80,0	0,750	38,3	0,912	66,2	0,695	57,2
85,0	—	—	0,941	65,7	—	—
90,0	0,896	32,4	0,962	66,8	0,864	47,8

Кривые состоят каждая из двух ветвей, смыкающихся в верхней точке, отвечающей составу продуктов конденсации, т. е. триметил- и триэтилтриметилентриамину.

При небольшом содержании первичного амина в смеси (для этиламина 2%) молекулярный вес ее приближается к 30. Таким образом, влияние амина и незначительного количества продуктов конденсации сказывается прежде всего в нарушении гидратации формальдегида.

Системы диметил (диэтил) амин — формальдегид

Диаграммы состав — молекулярный вес см. на рис. 2, цифровой материал см. в табл. 4.

Изоконцентрата диэтиламина состоит из одной ветви и максимума не имеет (точки с молекулярным весом бо̀льшим, чем у исходных компонентов). Кривая имеет перегиб в точке, приблизительно соответствующей содержанию 65 молевых процентов диэтиламина. Возможно, что существует нестойкое соединение, отвечающее по составу тетраэтилметилендиамину, которое в разбавленном растворе сильно диссоциировано. Изоконцентрата диметиламина состоит из двух ветвей, смыкающихся в точке, отвечающей составу тетраметилметилендиамина. Следовательно, диметиламин реагирует с формальдегидом иначе, чем диэтиламин, обра-

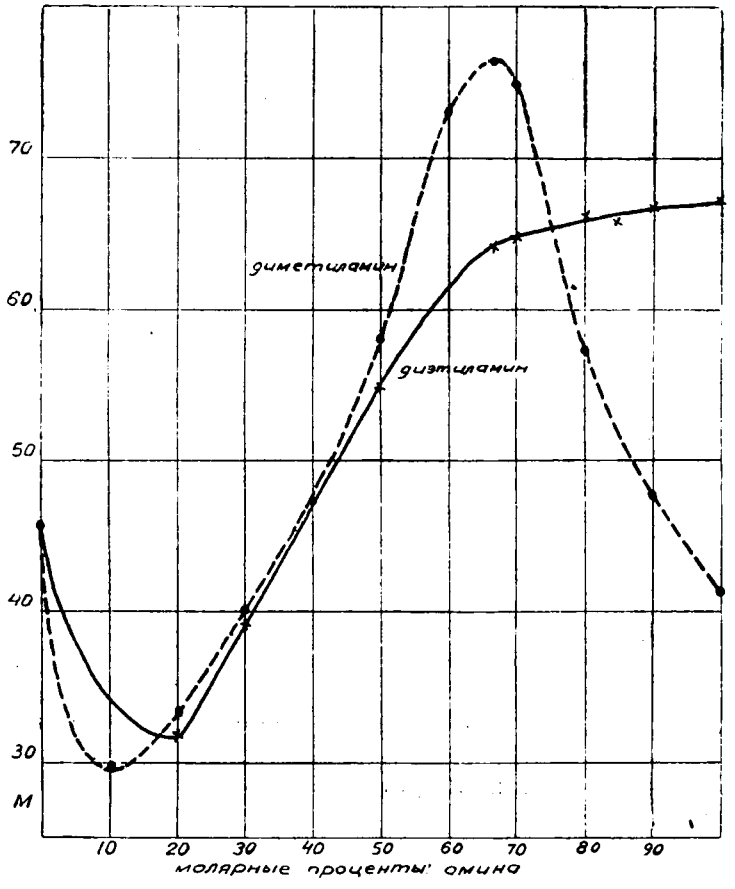


Рис. 2.

зуя соединение, устойчивое в разбавленном растворе. Присутствия метилоалкиламинов на диаграммах не обнаруживается.

Влияние примеси вторичных аминов, как и в случае с первичными аминами, сказывается в нарушении гидратации формальдегида.

Системы триметил (триэтил)амин — формальдегид

Диаграммы состав — молекулярный вес см. на рис. 3, цифровой материал см. в табл. 3.

Кривые для триметил (триэтил) амина имеют по одной ветви. Взаимодействия между компонентами нет. Примесь третичного метил

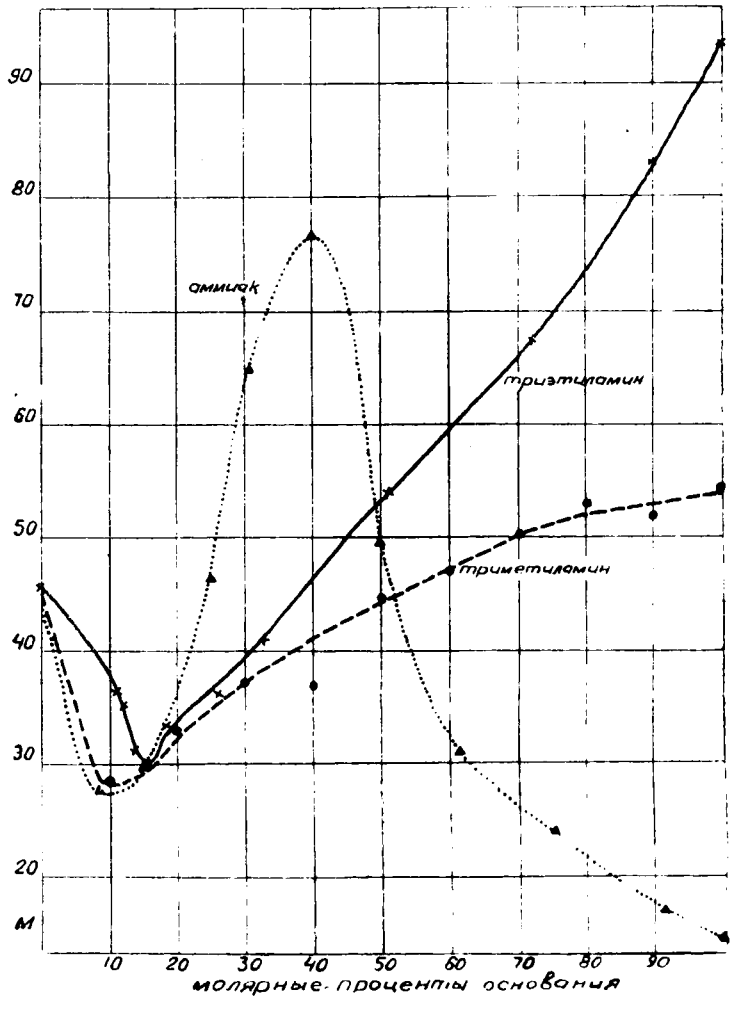


Рис. 3.

(этил) амина влияет на гидратацию формальдегида. При содержании в смеси 15 молевых процентов триэтиламина либо 10% триметиламина формальдегид в растворе не гидратирован.

На рис. 3 для сравнения с аминами представлена изоконцентрата для аммиака. Кривая имеет две ветви, сходящиеся в верхней точке, отвечающей составу гексаметилентетрамина.

В общем виде эта изоконцентрата похожа на изоконцентрату диметиламина.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Для полярографического исследования использованы растворы аминов следующих молярных концентраций:

Этиламин	— 2,148
Метиламин	— 0,500
Диэтиламин	— 0,926
Диметиламин	— 3,500
Триэтиламин	— 0,627
Триметиламин	— 1,155
Аммиак	— 1,501

Результаты полярографического исследования представлены в табл. 5.

Таблица 5

Этиламин			Метиламин		
А	Б	В	А	Б	В $t = 13°$
0,250	0,046	51,0	4,66	0,2	30,0
0,666	0,112	43,0	9,30	0,4	25,5
1,500	0,370	36,5	14,00	0,6	18,0
2,330	0,430	29,5	18,64	0,8	8,5
4,000	0,738	15,0			

Диэтиламин			Диметиламин		
А	Б	В $t = 23°,0$	А	Б	В
50,5	0,4	68,5	0,00	0,00	53,0
10,05	0,8	65,3	2,66	0,80	31,0
15,10	1,2	61,3	3,97	1,20	21,5
20,10	1,6	53,8	5,32	1,60	10,0
25,15	2,0	50,8			
37,70	3,0	46,2			
50,30	4,0	41,5			
63,00	5,0	37,5			
75,60	6,0	34,0			
88,20	7,0	30,0			

Аммиак		
А	Б	В
0,00	0,00	53,3
1,00	0,129	43,5
2,00	0,258	35,0
4,00	0,515	15,5

Триэтиламин			Триметиламин		
А	Б	В $t = 23,5°$	А	Б	В
9,3	0,5	76,8	5,03	0,5	52,5
18,6	1,0	76,8	10,07	1,0	54,0
37,1	2,0	77,5	20,14	2,0	54,0
55,7	3,0	77,5	30,2	3,0	55,5
			40,28	4,0	56,5

Принятые в таблице обозначения:

А — *мл* раствора основания, взятые для опыта;

Б — количество молей амина на один моль формальдегида;

В — высота волны формальдегида в *мм*, находящегося в смеси с амином, определенная при температуре 18° и чувствительности 1/50.

Этиламин, метиламин, диметиламин и аммиак гасят полярографическую волну формальдегида: частично при небольшом их содержании в смесях и полностью при молекулярных соотношениях, отвечающих

составу триметилентриэтил (триметил) амина, тетраметилметилендиамина и гексаметилентетрамина (см. рис. 4).

Триэтиламин и триметиламин не гасят полярографической волны формальдегида, что указывает на отсутствие какого-либо взаимодействия.

Диэтиламин снижает полярографическую волну очень медленно (см. рис. 5). Полное уничтожение волны происходит при молекулярном соотношении компонентов 14:1 (экстраполировано). Понижение поляро-

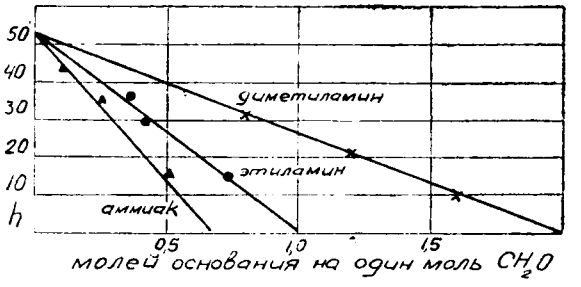


Рис. 4.

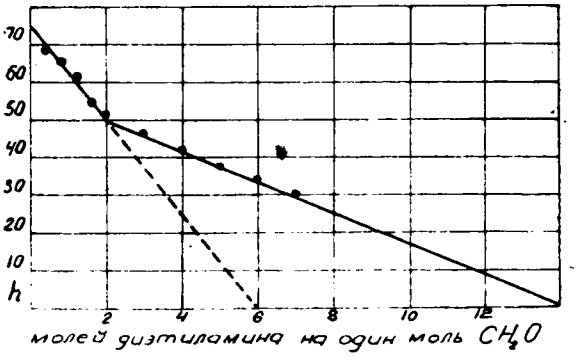


Рис. 5.

графической волны формальдегида в смесях с диэтиламином изображается прямой линией, имеющей перелом в точке, соответствующей содержанию двух молей диэтиламина на один моль формальдегида. В точке перелома высота волны равна точно двум третям высоты волны чистого формалина. Продолжение прямой линии от перелома пересекается с осью состава в точке 6.

Таким образом, на основании полярографического исследования можно констатировать наличие соединений, имеющих состав 6:3, 6:1 и 14:1.

В соединении 6:3 две молекулы формальдегида восстанавливаются легко, а одна связана более прочно.

Выводы

1. Произведен физико-химический анализ двойных систем, образованных метил- и этиламинами с формальдегидом по двум переменным свойствам: 1) молекулярный вес, определяемый криоскопически; 2) высота полярографической волны формальдегида, находящегося в смеси с аминами.

2. Метил- и этиламин в разбавленных водных растворах реагируют с формальдегидом совершенно одинаково.

На диаграммах состав — молекулярный вес левые и правые ветви кривых смыкаются в точках, отвечающих составу 1:1, образуя острые вершины.

Высокие молекулярные веса смесей в точках состава 1:1 указывают на то, что первоначально образующиеся N-метилметилен и *N*-этилметилен полимеризуются в тримеры. Таким образом, результаты исследования находятся в согласии с литературными данными.

Полярографическое исследование подтверждает данные, полученные по диаграммам состав — молекулярный вес. Оба амина полностью гасят полярографическую волну формальдегида при молекулярном соотношении компонентов 1:1.

3. Результаты, полученные при исследовании вторичных аминов, литературным данным не соответствуют. Наличия метилоламинов, образуемых присоединением одной молекулы амина к альдегидному кислороду, на диаграммах не обнаруживается. По-видимому, такие соединения существуют только в концентрированных растворах. Диметиламин и диэтиламин реагируют с формальдегидом по-разному. Диметиламин образует только одно соединение состава 2 : 1, т. е. известный в литературе тетраметилметилендиамин. Диэтиламин с формальдегидом образует три соединения, имеющие состав: 6:3, 6:1 и 14:1. Соединения состава 2:1 нет. Соединения диэтиламина с формальдегидом относятся к типу комплексных, на диаграмме состав — молекулярный вес они не обнаруживаются. Соединения 6:3 и 6:1 способны восстанавливаться на ртутном капельном катоде; соединение 14:1 не восстанавливается, т. е. является наиболее устойчивым.

4. Диметиламин и аммиак на диаграммах состав — молекулярный вес дают изоконцентраты, очень похожие по виду, что, несомненно, должно быть обусловлено некоторыми общими свойствами продуктов взаимодействия их с формальдегидом — тетраметилметилендиамина и гексаметилентетрамина.

5. Для третичных аминов, в соответствии с литературными данными, соединений с формальдегидом не найдено. По обоим исследованным свойствам результаты получены совершенно определенные и однозначные.

На диаграммах состав — молекулярный вес третичные амины дают по одной ветви. Примешивание к формальдегиду третичных аминов высоты его полярографической волны не уменьшает. Третичные амины не гасят полярографической волны формальдегида, будучи взяты даже и в большом количестве — три — четыре моля на один моль формальдегида.

6. Все исследованные амины и аммиак показывают молекулярные веса, определенные криоскопически в воде, меньше теоретических.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dybing O., Kong. Vèterinaer—Lands-bohojskole Aarskr. 49—59, Kopenhagen, 1936.
2. Kahovec L., Physik. chem., Abt. B. 43, 364—75, Juli, 1939.
3. Henry, Bulletin de l'Academie Royale de Belqique [3] 28, 359.
4. Cerf de Mauny H., Bull. Soc. chem. France [5] 4. 1460—68. Aug./Sept. 1937. Paris, Sorbonne.
5. Bodendorf K., Korabwski G,. Arch. pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges 271, 101—16. Febr. 1933. Berlin Pharmazeut. Inst. d. univ.
6. Guinot H., Bellier, Bull. Soc. chim. France. № 6, p. 727—732, 1954.
7. Удовенко В. В., ЖОХ, 11, 4, 276, 1941. Удовенко В. В. и Бабак С. Ф. Зав. лаб., т. XVII, вып. 4, стр. 655, 1947.

8. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии, ч. 2, стр. 259, Москва, 1950.
9. Stanley E., Baum H., Gove J., Analyt. chem., 1951. vol. 23, № 12. p. 1779—1782.
10. Gove I. L., Baum H., Stanley E. L., Anal. chem., 23, № 5, 721—724, 195.
11. English, F. L. Analitical chemistry, 1951, v. 23, № 2, 344.
12. Кайль И. и Абрамов Е., Спирто-водочная промышленность, 16. № 11, 41, 1939.
13. Фукс Н. А. и Раппопорт М. А., Доклады Академии наук СССР, т. LX, 7, 1219, 1948.
14. Коренман И. М., ЖОХ, 8, 1476—77, 1935.
15. Нейман М. Б. и Гербер М. И. Журнал анал. химии, 2, 3, 135, 1947.
16. Ауэрбах и Бармаль, Arbeit der keiserl. Gesundheitsamte, 22, 584, 1904.
17. Олевский В. М. и Голубев И. Ф. Труды Государственного научно-исследовательского и проектного института азотной промышленности, ГИАП, IV, Госхимтехиздат, 1954, стр. 36.

Поступила 18/IX-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Р. М. КУЛИКОВА, Ф. И. ТЕРПУГОВ, К. С. ВАСИНА, Л. И. КОВАЛЬ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ СЕРНАЯ КИСЛОТА — УКСУСНАЯ КИСЛОТА — ВОДА

Система серная кислота — уксусная кислота — вода была изучена по электропроводности Холлом и Воджем [1].

Нами эта система была изучена по двум свойствам: по вязкости и электропроводности.

Экспериментальная часть

Исследование велось в приборе, позволяющем определять и вязкость, и электропроводность. Плотность определялась пикнометрически. Источником переменного тока служил генератор звуковой частоты типа 3Г-2А.

Серная и уксусная кислоты брались химически чистыми. Уксусная кислота перегонялась, для исследования бралась фракция уксусной кислоты, кипящая при 116—117° и вымораживалась. Содержание воды в кислотах определялось титрованием. Оно оказалось равным в уксусной кислоте 1,7%, в серной кислоте — 4,1%. В измерениях использовалась дважды перегнанная вода с удельной электропроводностью 10^{-} обратных омов. Содержащаяся в кислотах вода учитывалась при приготовлении смесей. Опыты проводились в термостате при температуре 20°С ± 0,1°.

Экспериментальные данные по вязкости и электропроводности сведены в табл. 1 и 2 и изображены на графиках 1, 2 и 3.

В таблицах во второй колонке по вертикали дается содержание серной кислоты в двойной системе серная кислота — уксусная кислота. Состав выражен в молекулярных процентах. Экспериментальные данные для двойных систем взяты из работ Клочко [3], Усановича и Наумовой [4], Глаголевой [5]. Вязкость выражена в миллипуазах.

Обсуждение результатов

Все компоненты системы являются сильно ассоциированными жидкостями, в двойных системах между компонентами образуется ряд соединений различного состава. Наложение процессов ассоциации, диссоциации и химических превращений в системе приводит к значительной трудности толкования диаграммы состав — свойство.

На рис. 1 показана зависимость изменения электропроводности серно-уксусной смеси при приливании к ней воды (кривая 1 соответствует 10% уксусной кислоты и 90% серной кислоты, 2 — 20% уксусной кислоты и 80% серной кислоты и т. д.).

Кривые электропроводности почти однотипны: при прибавлении воды к двойной системе серная кислота — уксусная кислота электропроводность проходит через пологий минимум для составов с большим содержанием серной кислоты, который отсутствует у систем, содержащих серной кислоты менее 50%. Для всех систем минимум электропро-

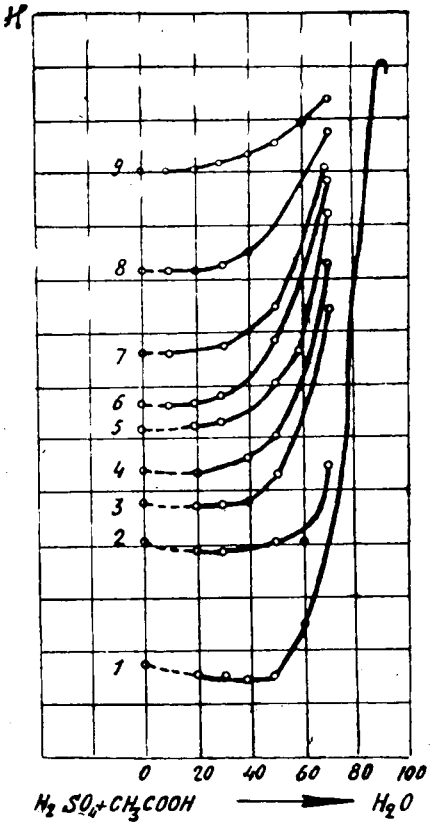

H
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
20
40
60
80
100
$H_2SO_4+CH_3COOH$
H_2O

Рис. 1.

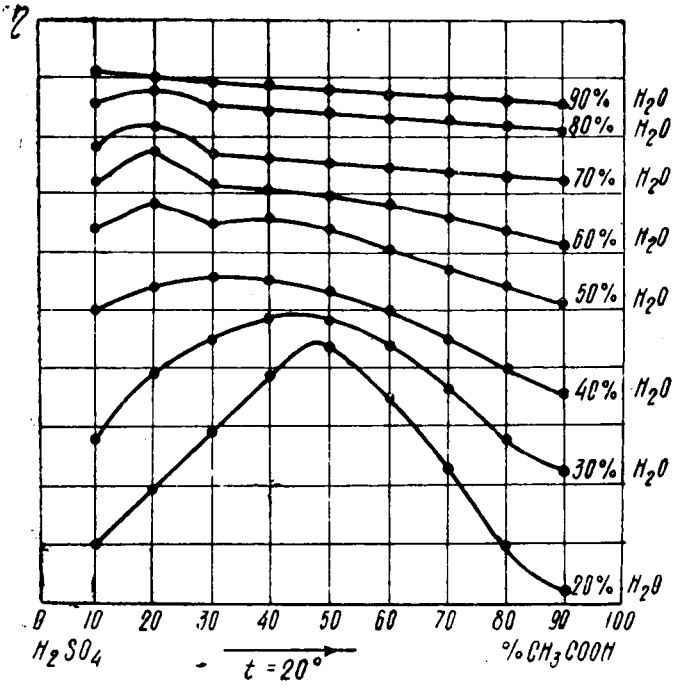

η
90% H_2O
80% H_2O
70% H_2O
60% H_2O
50% H_2O
40% H_2O
30% H_2O
20% H_2O
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
H_2SO_4
t = 20°
% CH_3COOH

Рис. 2.

Таблица 1

Вязкость тройной системы

№№ п. п.	Процент H_2SO_4 в серно-уксусной смеси	Процент воды											
		0	10	20	30	38,6	40	48,8	50	60	70	80	90
1	10	50,00	111,80	68,17	64,89	—	56,52	—	50,19	41,93	31,00	23,96	18,46
2	20	260,00	366,66	202,80	161,80	—	94,88	—	79,60	55,17	39,51	27,01	18,48
3	30	700,00	559,90	458,40	335,80	—	217,30	—	140,90	78,30	49,60	29,19	21,77
4	40	1100,00	823,70	671,90	456,50	—	310,60	—	200,70	100,10	45,04	32,32	19,70
5	50	1400,00	—	856,05	569,89	—	364,68	—	229,70	130,77	59,19	39,86	24,74
6	60	1225,00	—	791,16	558,52	—	409,04	—	257,83	146,70	75,16	42,78	42,78
7	70	830,00	—	570,00	497,43	—	390,08	—	254,01	153,90	80,14	45,19	40,62
8	80	490,00	—	407,86	414,11	403,40	—	338,84	—	160,33	84,27	46,70	33,80
9	90	251,68	—	209,96	150,33	3.6,80	—	284,97	—	165,00	90,52	49,79	40,88

Таблица 2

Электропроводность тройной системы ($\varkappa \cdot 10^2$)

№ п. п.	Процент H_2SO_4 в серно-уксусной смеси	Процент воды											
		0	10	20	30	38,6	40	48,8	50	60	70	80	90
1	10	1,200	0,6184	0,6924	1,101	—	1,823	—	3,033	4,953	7,141	9,982	10,660
2	20	1,076	1,064	0,976	1,496	—	2,831	—	5,204	9,574	14,220	19,860	20,850
3	30	1,215	1,002	1,121	1,646	—	2,922	—	5,640	10,700	18,140	27,000	27,620
4	40	1,048	1,045	1,266	1,890	—	3,271	—	7,149	11,840	22,110	32,350	38,660
5	50	1,360	—	1,506	1,937	—	3,120	—	5,424	8,640	21,300	37,610	48,310
6	60	1,765	—	2,099	3,082	—	3,538	—	5,663	11,300	21,710	38,180	50,750
7	70	4,268	—	4,207	4,369	—	4,521	—	7,058	12,000	22,740	39,780	57,500
8	80	7,330	—	4,840	4,800	4,829	—	5,646	—	5,760	13,260	33,570	57,500
9	90	8,969	—	8,056	8,179	7,578	—	7,794	—	13,000	22,910	44,120	65,440

водности переходит в резко выраженный максимум, приходящийся приблизительно на 90% воды.

Уменьшение электропроводности смеси кислот (азотной и уксусной) при прибавлении воды наблюдал и объяснил М. И. Усанович [2].

На треугольной диаграмме вязкости (рис. 2) максимум ее приходится на химическое соединение $H_2SO_4 \cdot CH_3COOH$ бинарной системы H_2SO_4 — CH_3COOH. Отсюда идет хребтовая линия к соединению $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ бинарной системы серная кислота — вода.

Такой характер изменения вязкости обусловлен, очевидно, гидролизом солеобразного соединения уксусной и серной кислот. Особенно хорошо это видно на кривых водных изоконцентрат вязкости (рис. 3).

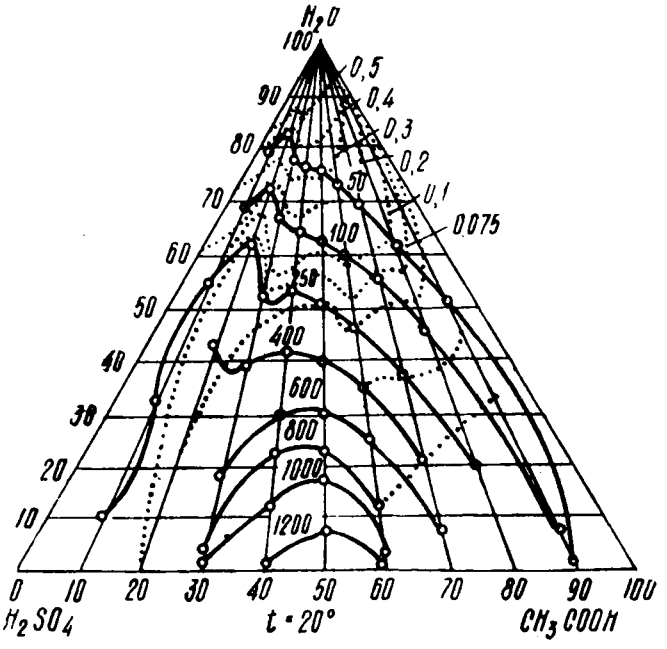


Рис. 3.

(Для избежания наложения кривых вязкости они сдвинуты друг относительно друга с сохранением масштаба).

Максимум на кривых вязкости, приходящийся на соединение состава $H_2SO_4 \cdot CH_3COOH$, с увеличением содержания воды, становится более плоским и сдвигается в сторону серной кислоты. При 50% воды кривые превращаются почти в прямые, из чего мы делаем заключение, что полный гидролиз соединения наступает уже при 50% содержания воды в системе.

Диаграмма электропроводности, построенная по нашим данным, полностью совпадает с диаграммой Холла и Воджа, а именно точка максимальной проводимости лежит близ «водного» угла, от нее начинается хребтовая линия, идущая на значительном протяжении параллельно бинарной стороне вода — уксусная кислота.

Выводы

1. Изучена вязкость и электропроводность тройной системы серная кислота — уксусная кислота — вода при 20°С.

2. В наших исследованиях по кривой электропроводности мы не смог

ли сделать выводов о характере химических процессов, протекающих в системе.

3. На треугольной диаграмме вязкости ясно отражается лишь одно соединение $H_2SO_4 \cdot CH_3COOH$.

4. Высказана мысль о гидролизе этого соединения, которая подтверждается характером изменения кривых водных изоконцентрат вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hall, Voge, J. Amer. Chem Soc, **55**, 139, 1933.
2. Усанович М. И. Вестник АН Казах. ССР, № 3 (89), 78, 1952.
3. Клочко и Курбанов, Изв. сект. физ.-хим. анализа, **24**, 264, 1954.
4. Усанович М. И., Наумова А. С., ЖОХ, **5**, вып. 5. 1935.
5. Глаголева А. А., ЖОХ, **15**, вып. 3, 1945, **18**, вып. 6, 1948.

Поступила 17/V-1958 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Р. М. КУЛИКОВА, Г. Н. СУХИХ и В. П. СЛУГИН

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СИСТЕМЫ СЕРНАЯ КИСЛОТА — УКСУСНАЯ КИСЛОТА — ВОДА

Проведенное ранее исследование электропроводности и вязкости системы серная кислота — уксусная кислота — вода [1, 2] показало, что солеобразные соединения серной и уксусной кислот [3] при прибавлении воды подвергаются практически полному гидролизу. Представляет интерес изучить эту систему по показателю преломления, что выполнено в данной работе.

Исследования проводились с рефрактометром типа Аббе при температуре 23°.

В табл. 1 дается показатель преломления, причем во второй колонке по вертикали указывается содержание серной кислоты в двойной системе серная кислота—уксусная кислота в молярных процентах. По горизонтали в первой колонке указывается содержание воды.

Рис. 1 характеризует изменение показателя преломления серно-уксусной смеси при прибавлении к ней воды (верхняя кривая сдвинута относительно других кривых с сохранением масштаба.

Кривые выпуклы к оси состава и выпуклость возрастает с увеличением содержания серной кислоты в смеси. Максимумы на кривых смещаются вправо с увеличением содержания серной кислоты в смеси.

На рис. 2 дается показатель преломления для водных молекулярных изоконцентратов.

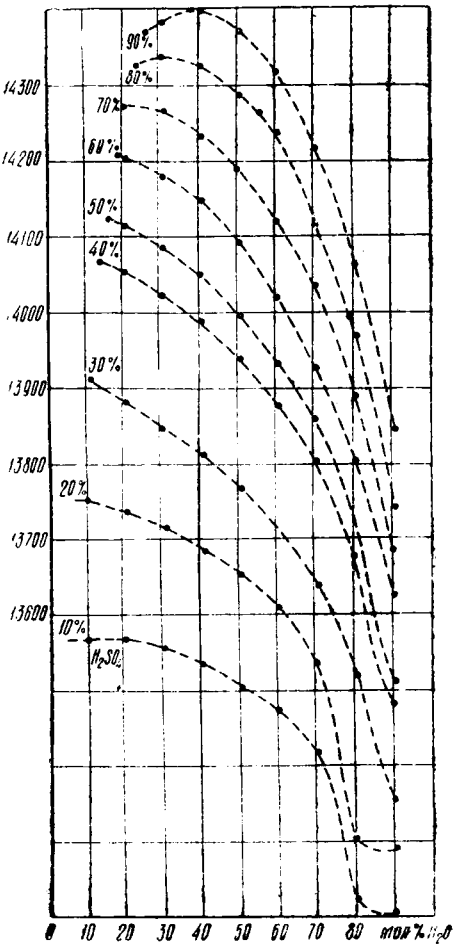


Рис. 1.

С увеличением содержания воды кривые становятся менее выпуклыми и при 60% H_2O превращаются в прямые. Эти кривые указывают

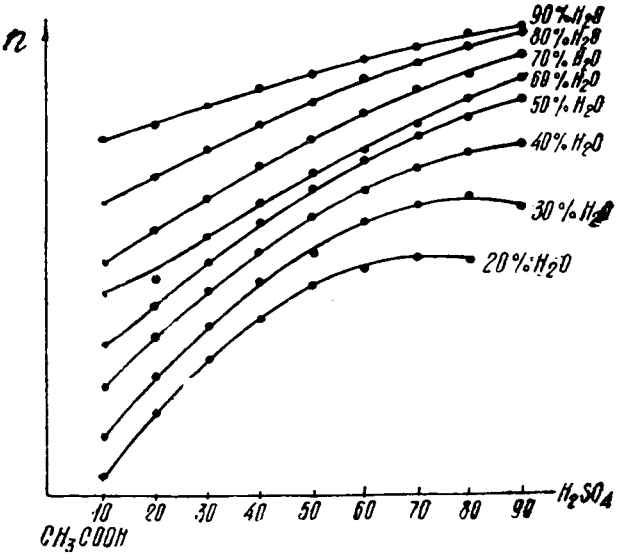

n
90% H2O
80% H2O
70% H2O
60% H2O
50% H2O
40% H2O
30% H2O
20% H2O
10 20 30 40 50 60 70 80 90
H2SO4
CH3COOH

Рис. 2.

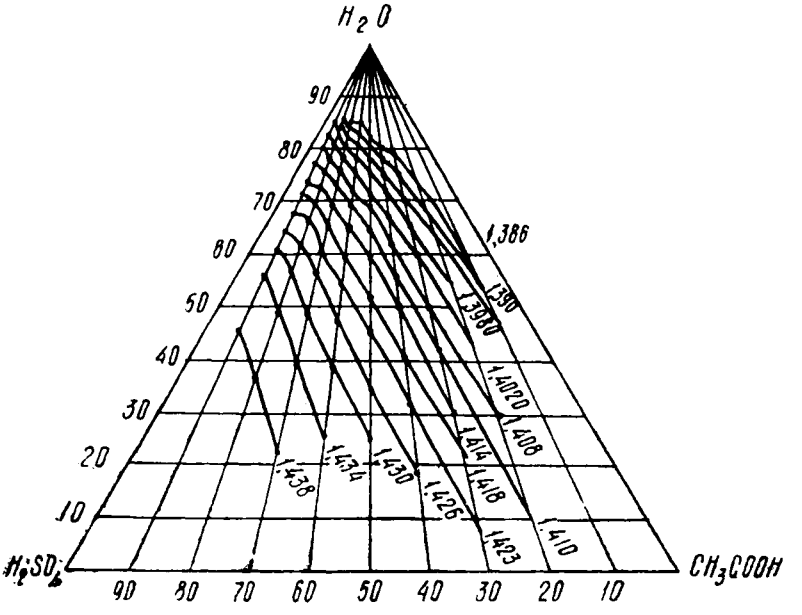

H2O
90
80
70
60
50
40
30
20
10
1,386
1,390
1,398
1,402
1,408
1,414
1,418
1,423
1,410
1,426
1,430
1,434
1,438
H2SO4
CH3COOH
90 80 70 60 50 40 30 20 10

Рис. 3.

Таблица

Показатель преломления

№ п. п.	Процент H_2SO_4 в серно-уксусной смеси	Процент воды									Показатель преломления (процент воды)
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	
1	10	1,3964	1,3964	1,3949	1,3930	1,3904	1,3970	1,3812	1,3615	1,3593	1,3964 (3,6)
2	20	1,4102	1,4083	1,4060	1,4030	1,3998	1,3967	1,3885	1,3650	1,3637	1,4100 (6,9)
3	30	1,4210	1,4180	1,4143	1,4110	1,4064	1,4011	1,3933	1,3830	1,3651	—
4	40	—	1,4252	1,4222	1,4184	1,4134	1,4073	1,3998	1,3875	1,3680	1,4271 (13,0)
5	50	—	1,4314	1,4285	1,4250	1,4192	1,4132	1,4054	1,3916	1,3711	1,4320 (15,7)
6	60	—	1,4352	1,4331	1,4297	1,4240	1,4183	1,4075	1,3949	1,3772	1,4355 (18,3)
7	70	—	—	1,4364	1,4328	1,4290	1,4210	1,4132	1,3980	1,3763	1,4369 (19,2)
8	80	—	—	1,4381	1,4373	1,4335	1,4285	1,4163	1,4018	1,3786	1,4376 (23,0)
9	90	—	—	1,4377	1,4395	1,4370	1,4315	1,4215	1,4057	1,3843	1,4368 (25,4)

на разложение двойного соединения уксусной кислоты с серной. Таким образом, кривые показателя преломления подтверждают наши прежние выводы, сделанные на основании анализа кривых вязкости.

На рис. 3 дается показатель преломления тройной системы.

Показатель преломления, в зависимости от состава, характеризуется прямыми линиями (в пределах ошибок опыта), исходящими из «водного» угла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hall Voge, J. Amer. Chem. Soc, **55**, 239, 1935.
2. Куликова Р. М., Терпугов Ф. И., Васина К. С. и Коваль Л. И., этот же сборник стр. 253.
3. Усанович М. И. и Наумова А. С. ЖОХ, **5**, вып. 5, 1935.

Поступила 15/III-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

А. С. САМАРИН, Н. А. САМАРИНА и Н. Н. ОЛЕЙНИК

К ВОПРОСУ СИНТЕЗА НОВЫХ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ СРЕДСТВ

Из литературных данных известно, что целый ряд хинонов и их производных обладают сильным бактерицидным действием в отношении многих микроорганизмов.

Значительный интерес представляют антибиотики-хиноны фумигатин (3-окси-4-метокси-2,5-толухинон), спинолузин (3,6-диокси-4-метокси-2,5-толухинон), юглон (5-окси-1, 4-нафтохинон, плюмбагин (2-метокси-5-окси-1, 4-нафтохинон).

Перечисленные соединения действуют в отношении стафилококков и стрептококков в разведении 1:17000—1:33000 [1].

При изыскании новых дезинфицирующих средств мы обратили внимание на хингидроны как вещества, обладающие рядом ценных свойств. Хингидроны легко получаются. Многие из них устойчивы при хранении и достаточно хорошо растворимы в воде [2].

В настоящем сообщении описываются хингидроны, полученные нами путем конденсации хинона с о-, м-, р-фторфенолами.

Получение хингидронов осуществлялось нами в среде петролейного эфира.

На основании результатов микробиологических исследований была установлена высокая бактерицидность полученных хингидронов (действуют губительно в концентрации 0,03%-ном растворе) в отношении кишечной палочки.

Особый интерес предсталяет хингидрон (хинон + о-фторфенол), который в концентрации 1,85%-ном растворе обладает бактерицидным действием в отношении споровых микроорганизмов (B. anthracoides).

Экспериментальная часть

Получение хингидрона (хинон + о-фторфенол).

0,9 *г* хинона растворяем при нагревании в 50 *мл* петролейного эфира. К полученному раствору приливаем раствор 2 *мл* о-фторфенола в небольшом количестве петролейного эфира.

Хингидрон выпадает в виде кристаллов красного цвета.

Полученные кристаллы промываем несколько раз петролейным эфиром и сушим. Полученный хингидрон хорошо растворим в органических растворителях. Умеренно растворим в воде.

Т. пл. 57°. При хранении разлагается.

Анализ на фтор.

Найдено: 8,16% F.

Вычислено: 8,63% F.

2. Получение хингидрона (хинон + м-фторфенол).

0,9 *г* хинона растворяем при нагревании в 50 *мл* петролейного эфира. К полученному раствору приливаем раствор 2 мл м-фторфенола в небольшом количестве петролейного эфира.

Хингидрон выпадает в виде кристаллов темно-красного цвета. Кристаллы промываем несколько раз петролейным эфиром и сушим.

Полученный хингидрон хорошо растворим в органических растворителях. Умеренно растворим в воде. Разлагается при хранении.

Анализ на фтор.

Найдено: 8,13% F.

Вычислено: 8,63% F.

3. Получение хингидрона (хинон + р-фторфенол).

0,9 *г* хинона растворяем при нагревании в 50 *мл* петролейного эфира. К полученному раствору приливаем раствор 2 *мл* р-фторфенола в небольшом количестве петролейного эфира. При охлаждении выпадает осадок, который промываем несколько раз петролейным эфиром и сушим.

Полученный хингидрон выпадает в виде пластинок оранжевого цвета хорошо растворимых в органических растворителях.

Умеренно растворим в воде. При хранении не разлагается.

Т. пл. 73—74°.

Анализ на фтор.

Найдено: 8,37% F.

Вычислено: 8,63% F.

Выводы

1. Получено три, не описанных в литературе, хингидрона: хинон + о-фторфенол, хинон + м-фторфенол, хинон + р-фторфенол.

2. Установлена высокая бактерицидность полученных хингидронов в отношении кишечной палочки.

3. Установлено, что хингидрон (хинон + о-фторфенол) обладает бактерицидным действием в отношении споровых микроорганизмов (B. anthracoides) в концентрации 1,85%-ном растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шемякин М. и Хохлов А., Химия антибиотических веществ, 1953 г., стр. 149—165.

2. Pfeiffer, Organische Molekularverbindungen.

Поступила 2/II-1961 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

А. С. САМАРИН, А. Г. ЛЕБЕХОВ и Н. Н. ОЛЕЙНИК

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АМИНОФЕНОКСИ-АКРИДИНОВ

В последнее время производные акридина получили широкое применение в качестве лекарственных препаратов.

Такие производные акридина, как акрихин, флавакридин, септофлавин, риванол давно используются в качестве лекарственных и дезинфицирующих средств [1].

По физиологическому действию производные акридина можно разделить на две группы.

К первой группе будут относиться вещества, обладающие антималярийным действием. Эти соединения содержат в своем составе аминоалкиламиновую цепь (акрихин и его аналоги) [2].

Ко второй группе производных акридина относят вещества, обладающие ясно выраженным дезинфицирующим действием. К ним относятся такие известные дезинфицирующие средства как трипафлавин, септофлавин и др.

Характерным их отличием является наличие в составе их молекул — NH_2, — OC_2H_5 групп (3).

Большинство дезинфицирующих средств ряда акридина труднодоступно из-за сложности их получения. Поэтому они находят применение только в медицине в качестве порошков для дезинфекции ран и для приготовления антисептических растворов.

В настоящей работе мы попытались получить более доступные дезинфицирующие средства путем конденсации мезохлоракридина с аминофенолами.

Необходимый для синтеза мезохлоракридин был получен по способу, предложенному Ф. Ульманом [4].

Конденсация мезохлоракридина с *о*-, *м*-, *р*-аминофенолами была осуществлена в среде метилового спирта при температуре 65°.

На основании результатов анализа нами сделано предположение, что полученные соединения построены по типу феноксиакридина.

На основании результатов микробиологических исследований установлена высокая бактерицидность полученных соединений; *о*- и *м*-аминофеноксиакридины действуют губительно в отношении кишечной палочки в разведении 1:20 000, а *р*-аминофеноксиакридин в разведении 1:100 000.

Экспериментальная часть

1. Конденсация мезохлоракридина с о-аминофенолом.

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл*, снабженной обратным холодильником, растворяем 5 *г* 9-хлоракридина и 3 *г* о-аминофенола в 50 *мл* метилового спирта. Полученный раствор нагреваем на водяной бане в течение трех часов. Затем раствор отфильтровываем и полученный маточный раствор упариваем. По охлаждении выпадает аморфный осадок,

который отсасываем, промываем разбавленным метиловым спиртом и сушим.

Полученный продукт представляет собой красного цвета аморфное вещество без запаха, растворяется при нагревании в метиловом спирте; умеренно растворяется при нагревании в ацетоне, диоксане. Т. пл. 232—236°.

Анализ на азот.

Найдено: 9,23%

Вычислено: 9,8%

2. Конденсация мезохлоракридина с м-аминофенолом.

Синтез осуществлялся в тех же условиях, что и при получении о-аминофенокси-9-акридина.

Полученный продукт представляет собой желтого цвета аморфный порошок без запаха, хорошо растворимый при нагревании в метиловом спирте. Умеренно растворим при нагревании в ацетоне и диоксане. Т. пл. 250—254°

Анализ на азот.

Найдено: 9,78%

Вычислено: 9,8%

3. Конденсация мезохлоракридина с р-аминофенолом.

Условия синтеза были те же, что и при получении о- и м-аминофеноксиакридинов.

Полученный продукт представляет собой коричневого цвета аморфный порошок без запаха.

Продукт хорошо растворим при нагревании в метиловом спирте. Умеренно растворим при нагревании в ацетоне и диоксане. Т. пл. 276—280°.

Анализ на азот

Найдено: 9,24%

Вычислено: 9,8%.

Выводы

1. Синтезировано три, не описанных в литературе, продукта конденсации 9-хлоракридина (мезохлоракридина) с *о*-, *м*-, *р*-аминофенолами.

2. На основании результатов анализа сделано предположение о возможном строении полученных веществ.

3. Установлена высокая бактерицидность полученных веществ в отношении кишечной палочки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григоровский А. М., Усп. хим., т. 21, вып. 5, стр. 636—637, 1952 г.
2. Дженкинс Г., Хартунг У. Химия органических лекарственных препаратов, 1949 г., стр. 559—563.
3. Беркенгейм А. М. Химия и технология синтетических лекарственных средств, 1935 г., стр. 286—287.
4. Ullmann, Wagner. Ann., т. 355, стр. 327—371.

Поступила 14/X-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

А. С. САМАРИН

О СИНТЕЗЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФИОЛЕТОВОГО

Кристаллический фиолетовый является одним из самых распространенных красителей трифенилметанового ряда.

В значительных количествах он используется в производстве чернил, химических карандашей, штемпельной краски, для крашения хлопчатобумажных волокон. Кроме того, кристаллический фиолетовый применяют в микробиологии для окраски различных микроорганизмов.

Кристаллический фиолетовый получается при реакции кетона Михлера с диметиланилином в присутствии хлорокиси фосфора как конденсирующего средства.

Применяемая в синтезе кристаллического фиолетового чистая хлорокись фосфора не всегда бывает доступна в лабораторных условиях в связи с трудностью ее хранения и транспортировки.

В настоящей работе мы рекомендуем использовать хлорокись фосфора, получаемую при взаимодействии муравьиной кислоты с пятихлористым фосфором по реакции:

$$H-C\begin{matrix}/\!/O\\ \backslash OH\end{matrix} + PCl_5 \rightarrow CO\nearrow + 2\,HCl + POCl_3$$

Хлорокись фосфора, полученная этим способом, содержит 9,6% хлористого водорода.

При синтезе кристаллического фиолетового с применением смеси (хлорокись фосфора + хлористый водород) мы брали избыток диметиланилина в количестве, необходимом для нейтрализации хлористого водорода, содержащегося в хлорокиси фосфора.

Экспериментальная часть

Исходные вещества:

1. Диметиланилин ... 12 *г*.
2. Кетон Михлера ... 2,5 *г*.
3. $POCl_3$ ... 3 *г*.

Смесь 12 *г* диметиланилина, 2,5 *г* кетона Михлера и 3 *г* $POCl_3$ нагреваем в сухой колбе, снабженной обратным холодильником, в течение пяти часов на сильно кипящей водяной бане. Окрашенный в синий цвет плав выливаем в 100 *мл* воды, подщелачиваем NaOH и непрореагировавший диметиланилин отгоняем с водяным паром. После охлаждения застывшее основание красителя отделяем фильтрованием, промываем водой и кипятим со смесью 250 *мл* воды и 2 *мл* HCl (1,19). Горячий раствор отфильтровываем от остатка и кипятим его с разведенной HCl порциями по 100 *мл*, пока почти все не перейдет в раствор. К соединенным фильтратам добавляем после охлаждения при перемешивании поваренную соль, пока при дальнейшем прибавлении не перестанут выпа-

дать кристаллы. Полученный продукт отсасываем и перекристаллизовываем из небольшого количества воды, фильтруем и сушим.

Выход 71%.

Выводы

1. Предложен новый способ получения кристаллического фиолетового.

2. Не исключена возможность применения смеси (хлорокись фосфора + хлористый водород) при синтезах других красителей трифенилметанового ряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Родионов В. М., Богословский Б. М., Федорова А. М., Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей, М.-Л., 1948, стр. 146—147.

2. Фаворский А., Курс органической химии, стр. 552.

3. Вицингер Р., Органические красители, стр. 64.

Поступила 9/VI-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

А. С. САМАРИН, А. Г. ЛЕБЕХОВ и Н. Н. ОЛЕЙНИК

СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА АКРИДИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Известно, что целый ряд производных акридина обладает сильным дезинфицирующим действием. Одним из наиболее активных дезинфектантов ряда акридина является риванол (лактат 2-этокси 6,9-диаминоакридина) [1].

Сильное дезинфицирующее действие риванола обусловлено наличием в его молекуле — NH_2, — OC_2H_5 групп [2].

Для нас представляло интерес исследовать влияние эфирных групп заместителя, находящегося в мезо-положении, на бактерицидные свойства производных акридина.

С этой целью нами была проведена реакция конденсации натрийма лонового эфира с мезохлоракридином [3].

Конденсация проводилась в среде эфира при нагревании реакционной смеси на водяной бане.

На основании результатов анализа сделано предположение, что полученное нами соединение является этиловым эфиром акридилмалоновой кислоты.

Этиловый эфир акридилмалоновой кислоты обладает бактериостатическим действием в отношении B. Coli в концентрации 0,075%-ном растворе.

Экспериментальная часть

К раствору 15,4 *мл* малонового эфира в 25 *мл* сухого эфира постепенно (небольшими порциями) прибавляем 0,5 *г* металлического натрия. В конце прибавления раствор нагреваем на водяной бане.

К полученному натриймалоновому эфиру прибавляем раствор 5 *г* 9-хлоракридина в 300 *мл* эфира и реакционную смесь нагреваем на водяной бане в течение 2 часов.

После охлаждения выделившийся осадок отфильтровываем, промываем эфиром и сушим.

Полученный продукт после перекристаллизации из спирта представляет собой не имеющие запаха золотисто-желтые иглы с температурой плавления 360°. Продукт нерастворим в бензоле, толуоле; растворим при нагревании в спирте.

Анализ на азот.

Найдено азота: 4,03%.

Вычислено азота: 4,15%.

Выводы

1. Осуществлен синтез не описанного в литературе этилового эфира акридилмалоновой кислоты.

2. На основании результатов анализа сделано предположение о возможном строении полученного эфира.

3. Установлено высокое бактериостатическое действие полученного эфира в отношении кишечной палочки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григоровский А. М., Усп. хим. т. 21, вып. 5, стр. 637, 1952.
2. Беркенгейм А. М., Химия и технология синтетических лекарственных средств, 1935 г., стр. 282—286.
3. Ullmann, Wagner, Ann., т. 355, стр. 327—371.

Поступила 3/IX-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

А. С. САМАРИН и А. Г. ЛЕБЕХОВ

К ВОПРОСУ СИНТЕЗА 9-ХЛОРАКРИДИНА

Согласно литературным данным, 9-хлоракридин получается по следующей прописи (1, 2):

20 *г* фенилантраниловой кислоты в 100 *г* хлорокиси фосфора нагревалось на масляной бане до кипения хлорокиси в течение 2 часов. Избыток хлорокиси затем был отогнан, а остаток вылит на лед. Водный раствор соли хлоракридина отделяется от загрязнений фильтрованием и осаждается 10%-ным аммиаком.

Выпавший хлоракридин отсосан и перекристаллизован из спирта. Т. пл. 119—120°. Выход 15 *г*.

С целью упрощения синтеза нами была предложена реакция образования 9-хлоракридина с использованием хлорокиси фосфора, полученной по реакции:

$$H-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + PCl_5 \rightarrow POCl_3 + 2HCl + CO$$

Полученная этим методом хлорокись фосфора использовалась в реакции без предварительной очистки.

Кроме того, осаждение 9-хлоракридина проводилось при комнатной температуре без предварительного выливания реакционной смеси на лед.

Экспериментальная часть

Синтез 9-хлоракридина

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл*, снабженной обратным холодильником, смешиваем 50 *г* фенилантраниловой кислоты с 170 *мл* хлорокиси фосфора (полученной из пятихлористого фосфора и муравьиной кислоты).

Смесь медленно нагреваем на водяной бане до начала бурной реакции. После этого колбу снимаем с водяной бани и оставляем стоять до прекращения кипения. Затем колбу помещаем в песчаную баню и нагреваем реакционную смесь при 135—140° в течение 2 часов.

По окончании реакции избыток непрореагировавшей хлорокиси фосфора отгоняем. Остаток охлаждаем до комнатной температуры и осаждаем 9-хлоракридин 8%-ным аммиаком.

Выпавший после нейтрализации аммиаком осадок отфильтровываем, промываем разбавленным аммиаком, водой и сушим при 70°.

9-хлоракридин получается в виде светло-желтого порошка с сильным запахом мяты. Т. пл. 120—121°. Выход 49,5 *г*.

Выводы

1. Предложен новый способ получения 9-хлоракридина.
2. Показано, что осаждение из реакционной массы 9-хлоракридина может проводиться при комнатной температуре без предварительного выливания реакционной массы на лед.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григоровский А. М. ЖОХ, 19, 1124, 1907.
2. Ullmann, Ann., 355, 319, 1907.

Поступила 13/IV-1961 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

А. С. САМАРИН и В. П. ВОСТРЕЦОВ

КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА 9-ХЛОРАКРИДИН

За последние годы 9-хлоракридин находит все более широкое применение в органическом синтезе (1). Однако в литературе, относящейся к химии акридина и его производных, а также в руководствах по анализу и исследованию органических соединений мы не нашли указаний на качественное определение 9-хлоракридина.

В настоящем сообщении описана качественная цветная реакция на 9-хлоракридин.

Выполнение качественной цветной реакции на 9-хлоракридин

К раствору 0,3 *мг* 9-хлоракридина в 0,5 *мл* этилового спирта приливаем раствор 1 *мг* барбитуровой кислоты 0,5 *мл* этилового спирта. Затем реакционную смесь нагреваем на водяной бане. Через несколько минут нагревания образуется осадок ярко-красного цвета.

Полученный продукт хорошо растворим в 12%-ном растворе спирта и в 0,5%-ном растворе щелочи. Т. пл. 388—390 (разл).

Выводы

1. Разработана цветная реакция на 9-хлоракридин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григоровский А. М., ЖОХ, 19, 1124, 1907.

Поступила 12/V-1961 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Б. М. МАРЬЯНОВ и В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Определение малых количеств отдельных редкоземельных элементов или их суммы в облученных нейтронами образцах обычно требует применения специальных методов анализа. В настоящей работе описывается радиометрическое титрование неодима и лютеция щавелевой кислотой в присутствии радиоактивных изотопов Nd^{147}, Lu^{177} и Pm^{147}.

Определение неодима в присутствии Nd^{147}

Установка, применяемая нами для измерения активности в растворах солей неодима, описана в литературе [1]. Она состояла из торцового счетчика Т-25-БФЛ, стеклянного резервуара, которые помещались в свинцовый домик, микрофильтровальной трубки со стеклянным пористым фильтром № 4 и радиометра типа Б-2. Сущность этого метода заключается в измерении активности титруемого раствора, всасываемого в стеклянный резервуар через микрофильтровальную трубку.

Для анализа был взят раствор сернокислого неодима, образующего со щавелевой кислотой крупнокристаллический осадок, удобный для фильтрования [2]. Раствор был приготовлен растворением навески сернокислого неодима в дистиллированной воде. К определенному объему этого раствора добавляли изотоп Nd^{147} так, чтобы активность его в стеклянном резервуаре составляла около 2000 *имп/мин*. Начальный объем титруемого раствора был 4—6 *мл*, объем раствора, засасываемого в резервуар,—около 2—2,5 *мл*. Титруемый раствор периодически нагревался до 50—60°С и перемешивался на магнитной мешалке. Для полноты выделения осадка раствор оставляли стоять перед каждым всасыванием на один час.

Эквивалентная точка титрования находилась графически либо по двум точкам по формуле $V_э = \frac{V_2(A_1-\Phi)-V_1(A_2-\Phi)}{A_1-A_2}$, где V_1 и V_2—объемы титруемого раствора, A_1 и A_2—активности анализируемого раствора после прибавления V_1 и V_2, Φ—фон, $V_э$ — эквивалентный объем титрующего раствора.

Результаты определения неодима этим методом с добавкой носителя 0,1—0,2 *мг*, количество которого не включено в данные таблицы, приведены в табл. 1. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, ошибка определения составляет ±1—6 %.

Таблица 1

Взято Nd, *мг*	Найдено Nd, *мг*	Ошибка, %
2,96	2,91	—1,7
2,96	2,99	+1,0
2,96	3,05	+3,0
2,96	3,01	+1,7
0,99	0,95	—4,0
0,48	0,45	-6,2
0,198	0,195	—1,5
0,099	0,097	—1,9

Определение лютеция в присутствии Lu^{177}

Измерение активности в растворах лютеция проводилось по иной, чем вышеописанная, методике, ввиду того, что при осаждении лютеция щавелевой кислотой получаемый раствор с трудом просасывается через фильтр № 4, применение же менее плотных фильтров приводит к попаданию осадка внутрь стеклянного резервуара. Определение проводилось в центрифужных пробирках, в которые вводились равные объемы анализируемого раствора, спирт для полноты выделения осадка [3], рассчитанное количество Lu^{177} и возрастающие количества щавелевой кислоты. Общий объем во всех пробирках был одинаков и равен 3—7 *мл*.

После полного выделения осадков растворы центрифугировались, из каждой пробирки отбирали часть раствора (0,05 *мл*), наносили на кружок фильтровальной бумаги и после высушивания измеряли ее активность на торцовом счетчике Т-25-БФЛ. Начальная активность составляла около 3000 *имп/мин*.

В качестве исходного раствора были взяты растворы хлористого и сернокислого лютеция, приготовленные растворением навески окиси лютеция в соответствующей кислоте. Данные анализа этих растворов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Взято Lu, *мг*	Найдено Lu, *мг*	Ошибка, %
4,22	4,18	—0,9
3,38	3,32	—1,8
3,05	3,11	+2,0
2,53	2,50	—1,2
2,04	2,04	0
1,68	1,66	—1,2
1,02	0,96	—5,9
0,84	0,93	+10,7
0,42	—	—

Как видно из табл. 2. при содержании лютеция в анализируемом растворе не ниже 1 *мг* на 5 *мл* ошибка определения составляет ±3 %.

Определение неодима в присутствии индикатора изотопа Pm^{147}

Определение проводилось в центрифужных пробирках, аналогично определению лютеция в присутствии Lu^{177}. В качестве исходного раствора был взят раствор хлористого неодима, приготовленный растворением навески окиси неодима в соляной кислоте.

Данные, полученные по этой методике, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Взято Nd, *мг*	Найдено Nd, *мг*	Ошибка %
10,30	10,12	−1,8
9,39	9,47	+0,8
8,45	8,32	−1,5
7,51	7,46	−0,7
6,58	6,63	+0,8
5,64	5,63	−0,2
4,71	4,75	+0,8
3,74	3,80	+0,8
2,83	2,86	+1,1
1,87	1,91	+2,1
0,98	0,93	−5,1
0,37	0,35	−5,4

Они показывают, что ошибка определения не превышает ошибки счета на радиометре.

Выводы

1. Показана возможность определения некоторых редкоземельных элементов радиометрическим титрованием щавелевой кислотой в присутствии радиоизотопов этих элементов.
2. Ошибка определения для неодима и лютеция составляет 2—6%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сиротина И. А., Алимарин И. П., Ж. анал. хим., 12, 367—368, 1957.
2. Glasner A., Steiberg M., Levy E., Chemist — Analyst, 48, № 2, 37—38, 1959.
3. Алимарин И. П., Павлоцкая Ф. И., Редкоземельные элементы, изд. Акад. наук СССР, 164—166, 1958.

Поступила 3/II-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Н. А. УГОЛЬНИКОВ, и Б. М. МАРЬЯНОВ

НОВЫЙ ИНДИКАТОР ДЛЯ МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЙ

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол образует с катионами многих тяжелых металлов цв лические внутрикомплексные соединения, окрашенные в красный цвет за исключение комплексов Co и Pd, имеющих зеленую окраску. Этот краситель может быть получе по методу Чичибабина [1] сочетанием натрий-пиридиндиазотата с β-нафтолом в абс лютном спиртовом растворе при осторожном пропускании CO_2. Диазотат получак взаимодействием натриевого производного аминопиридина с амилнитритом (бутилн тритом) в абсолютном эфире, либо реакцией между этилатом натрия и смесью аминопиридина с амилнитритом (бутилнитритом) в абсолютном спиртовом раствор Краситель представляет собой вещество красного цвета, нерастворимое в воде, но х рошо растворимое во многих органических растворителях с образованием раствор оранжево-красного цвета. При подкислении раствора окраска становится желтой.

Комплексное соединение 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола с металлами получается пр добавлении нескольких капель 0,1%-ного раствора красителя в метиловом (этиловом спирте к раствору соли тяжелого металла.

Устойчивость и окраска образующихся комплексов зависят от pH раствора.

В ряде работ [2—10] изучалось применение 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола как инд катора при прямом комплексометрическом титровании In, Cd, Bi, Cu, Zn, Ni, Co, F Pb, Se, Tl и др. Образование окрашенных комплексов использовано также для обн ружения и колориметрического определения различных металлов.

Нами изучены условия применения 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол как индикатора при меркуриметрическом определении хлоридов.

Титрование хлоридов $Hg(NO_3)_2$ с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтоло оказалось возможным потому, что краситель не реагирует с раств ром $HgCl_2$, но в растворах хорошо диссоциированных солей ртути (I образует комплексное соединение фиолетово-красного цвета (в разба ленных растворах—фиолетово-розового цвета). Образующийся компле почти не растворим в воде, но хорошо растворяется в крепком спи те, эфире, ацетоне, диоксане, четыреххлористом углероде, амилово спирте и других органических растворителях.

По литературным данным [3], соединение устойчиво при pH 3,0-4,5, однако, в 50%-ном спиртовом растворе комплекс образуется, к нам удалось установить, еще при концентрации кислоты в раствор равной 0,05 N. Чувствительность реакции, по литературным данны [3], равна 0,4 γ Hg в водном растворе. В органических раствор чувствительность реакции понижается, так в 90%-ном спиртов растворе открываемый минимум составляет, по нашим данным, у около 3γ Hg на 1 *мл* раствора. Чувствительность реакции зависит та же от кислотности раствора.

С увеличением кислотности чувствительность реакции понижаетс

Определение хлоридов

Поскольку данный краситель весьма мало растворим в воде, титрование оказалось возможным производить только в среде органических растворителей (спирт, ацетон, диоксан и др).

Наиболее удобным для этой цели оказался этиловый спирт.

При титровании надо брать такое количество спирта, чтобы конечная концентрация его в растворе была не ниже 50%. Другим необходимым условием должно быть соблюдение определенных границ pH при титровании. Титрование можно производить только в слабокислых растворах с таким расчетом, чтобы конечная концентрация кислоты была не выше 0,01 N.

В эквивалентной точке краситель меняет свою краску от желтой к фиолетово-красной (в разбавленных растворах—к фиолетово-розовой). Наилучшие условия индикации обеспечивают титрование 0,1N растворов, но можно проводить титрование и 0,01 N растворов. В более разбавленных растворах переход окраски недостаточно резок.

Существенное значение имеет также объем титруемого раствора. Наилучшие результаты получаются при титровании от 1 до 5*мл* раствора. Титрование небольших количеств раствора выгодно также и в том отношении, что расходуется меньшее количество спирта и возможно определять хлорид в небольших количествах.

Для титрования вполне пригоден спирт-сырец.

Приготовление растворов $Hg(NO_3)_2$. Соответствующую навеску $Hg(NO_3)_2$ растворяли в 150 *мл* 0,1 N раствора HNO_3 и разбавляли дистиллированной водой до литра. Титр приготовленного раствора меркуринитрата устанавливали по х. ч. хлориду натрия.

Для титрования брали от 1 до 5*мл* раствора хлорида, с содержанием хлора от 2 до 30 *мг*, приливали тройное (по объему) количество спирта (нами использовался 80%-ный спирт-сырец), прибавляли 1—2 капли 0,1%-ного спиртового раствора индикатора и титровали 0,1 N раствором $Hg(NO_3)_2$.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, титрование хлоридов меркуринитратом с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в качестве индикатора дает довольно точные результаты.

Таблица 1

Определение хлорид-иона

Взято Cl, *мг*	Найдено Cl, *мг*	Ошибка	
		абсолютн. *мг* Cl′	относит. %
3,55	3,48; 3,51	−0,07;−0,04	−2,00;−1,14
7,09	7,11; 7,09	+0,02; 0	+0,28; 0
10,61	10,63	+0,02	+0,19
14,09	14,18	+0,09	+0,64
17,61	17,64	+0,03	+0,17
21,14	21,18	+0,04	+0,19
24,69	24,74	+0,05	+0,20

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что определению хлорид-иона не мешают ионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Не оказывают существенных помех также многие тяжелые металлы, так как комплексные соединения некоторых из них разруша-

Таблица 2

Определение хлорид-иона в присутствии посторонних веществ

Взято		Найдено Cl, *мг*	Ошибка	
ионов, *мг*	Cl, *мг*		абсолют. *мг* Cl	относит.
1,4 Ba; 0,4 Ca; 0,4 Sr; 0,3 Mg; 0,5 Co(III); 0,5 Zn; 0,6 Ni; 1,0 Cd; 0,6 Cu; 1,0 Al.	7,09	7,08	−0,01	−0,14
0,6 Zn; 0,5 Co (III); 1,0 Cd; 0,4 Cr (III); 1,0 Al; 1,8 Pb; 0,4 Ca; 0,3 Mg; 1,4 Ba.	7,09	7,08; 7,12	−0,01; +0,03	−0,14; +0,43
0,5 Fe (III)	3,55	3,50	−0,05	−1,4
7,5 Fe (III) Титрование не удается				
10 Fe (II)	3,55	3,51	−0,04	−1,1

ются в процессе титрования ввиду изменения pH раствора, други же хотя и изменяют оттенок окраски в эквивалентной точке (хро (III), железо (III), медь, никель и др.), однако, переход окраски оста ется достаточно четким.

При большом содержании Fe(III) титрование затрудняется, либо вовсе становится невозможным. Мешают определению также сурьма висмут и олово, так как они гидролизуются, осадок адсорбируе индикатор и титрование не удается.

Возможно также и обратное титрование раствора $Hg(NO_3)_2$ раствором хлорида.

Выводы

1. Показана возможность определения хлоридов меркуриметрически с помощью 1-(2-пиридил)-азо-2-нафтола как индикатора.

2. Установлено, что определение хлоридов с 1-(2-пиридилазо)-2 нафтолом можно вести в присутствии ионов щелочных, щелочноземельных и многих ионов тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чичибабин А. Е., Рязанцев М. Д. ЖРФХО, **47**, 1582, (1815); **50**, 513 (1918
2. Cheng K. L., Anal. Chem., **27**, 1582, 1955.
3. Cheng K. L., Bray R. H, Anal. Chem., **27**, 782, 1955.
4. Flaschka H., Abdine H., Mikrochim. akta, № 4—6, 770, 1956; Chemist—Analyst, **45**, № 1, 2 (1956).
5. Cheng K. L., Williams, Chemist—Analyst, **44**, № 4, 96, 1955.
6. Flaschka H., Abdiene H., Chemist—Analyst, **45**, № 3, 58, 1956.
7. Blaedel W. I., Knight H. T. Anal. Chem., **26**, 741, 1954.
8. Бусев А. И., Ж. анал. хим.. **12**, 386, 1957.
9. Бусев А. И., Типцова В. Г., Ж. анал. хим., **13**, 2, 180, 1958.
10. Бусев А. И., Киселева А. В., Черкесов А. И., Зав. лаб., **24**, 1 (1958)

Поступила 3/II-1960 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Н. А. УГОЛЬНИКОВ и Д. Е. ГАЛКИН

ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

В минеральных водах сульфаты обычно определяются весовым методом. Этот метод требует большой затраты времени и труда [1]. Нами был разработан электрометрический метод определения сульфатов, который позволяет быстро и с достаточной точностью определять указанные ионы [2, 3].

В основе этого метода лежит титрование сульфат-ионов нитратом свинца в спирто-водной среде, используя ферри-ферроцианидную систему в качестве индикатора. Эквивалентная точка титрования при этом определяется с помощью платино-серебряной биметаллической пары электродов, замкнутых через сопротивление порядка 3 *мегаом* на зеркальный гальванометр. Шунт гальванометра подбирается таким образом, чтобы световой зайчик в процессе титрования не уходил за пределы шкалы. В настоящей работе мы использовали электрометрический метод для определения сульфатов в минеральных водах. Для исследования были взяты нарзан, ижевская, словяновская и смирновская минеральные воды.

Ход анализа

20 *мл* исследуемой воды помещались в титрационный стакан и подкислялись соляной кислотой по метиловому оранжевому для разрушения и предупреждения осаждения карбонатов. Затем к ним добавлялись 1 *мл* 0,1 *м* раствора феррицианида калия, 0,1 *мл* 0,005 *м* раствора ферроцианида калия и 25 *мл* этилового спирта.

В приготовленный таким образом раствор вводились платиновый (в виде проволоки) и серебряный (в виде пластинки) электроды. Последние замыкались, как указано выше, через высокоомное (порядка 3 мегаом) сопротивление на зеркальный гальванометр типа ГЗС-47 с горизонтальной шкалой отсчета. В качестве высокоомного сопротивления использовались потенциометры, обычно применяемые в радиотехнике. Титрование производилось ~ 0,1 н. раствором нитрата свинца, эмпирический титр которого определялся этим же методом по сульфату натрия известной концентрации. Отсчет показания на шкале гальванометра производился вблизи эквивалентной точки через каждые 0,1 *мл* титрующего раствора $Pb(NO_3)_2$. Эквивалентная точка находилась по вторым разностям величин $\Delta l/\Delta v$(Δl — разность показаний шкалы гальванометра в интервале Δv *мл* раствора нитрата свинца), которые пропорциональны величинам $\Delta E/\Delta v$ и как известно [4], в эквивалентной точке равны нулю. Электроды после каждого титрования промывались дистиллированной водой и протирались фильтровальной бумагой. В процессе работы серебряный электрод покрывается плотным белым налетом, который, однако, не вредит титрованию и специальная очистка электрода не требуется [3]. Продолжительность одного определения не превышает 20 минут.

В таблице приведены результаты некоторых титрований. Для сравнения приводятся данные весового анализа.

Как видно из таблицы, расхождения с весовым методом лежат в практически допустимых пределах. Предлагаемый метод может быть использован для определения сульфатов в минеральных водах.

Воды	Найдено SO_4^{2-} в *г/л*	
	весовым	электрометрическим
Ижевская	2,10	2,11 2,13 2,09
Нарзан	0,58	0,61 0,60 0,56
Славяновская	0,85	0,86 0,84 0,84
Смирновская	0,72	0,70 0,71 0,73

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольтгоф И. М. и Сендэл Е. Б., Количественный анализ, М.-Л., 1948.
2. Угольников Н. А. и Галкин Д. Е., Ученые записки Томского университета, вып. 26, 1955.
3. Галкин Д. Е., «Труды ТГУ», 145, 69—72; 163—172, 1957.
4. Кольтгоф И. и Фурман Н., Потенциометрическое титрование, ОНТИ, 1935.

Поступила 3/X-1958 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Н. А. УГОЛЬНИКОВ и Д. Е. ГАЛКИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ПИРИТЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ НЕКОМПЕНСАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Наиболее распространенным методом определения серы в пирите является метод, основанный на разложении пирита с одновременным окислением серы до сульфата, который определяется весовым или объемным методом [1]. Разложение и окисление может быть произведено как сухим, так и мокрым способом [1, 2]. Оба эти метода имеют свои преимущества и недостатки [2].

За последние годы предложено ряд новых методов или усовершенствований и видоизменений известных методов [3—11]. Однако все эти методы весьма громоздки и трудоемки.

В настоящей работе сделана попытка применить для определения серы в пирите, разработанный нами [12] потенциометрический некомпенсационный метод определения сульфат-ионов. Сущность этого метода заключается в титровании сульфат-ионов нитратом свинца в спирто-водном растворе в присутствии ферро-феррицианидной окислительно-восстановительной системы, являющейся индикаторным электродом на ионы свинца [12, 13, 14, 15]. При этом эквивалентная точка титрования фиксируется с помощью платино-серебряной биметаллической пары электродов.

Как нами было показано [16], в случае применения этой пары электродов роль индикаторного электрода выполняет платиновый электрод; серебряный электрод служит электродом сравнения. Это дает возможность проводить определение сульфатов некомпенсационным методом без применения внешнего источника тока и стандартного электрода, что значительно упрощает метод.

Н. А. Угольниковым и М. Г. Гапоновой [6] была разработана методика определения серы в пирите компенсационным потенциометрическим методом с применением ферро-феррицианидного индикаторного электрода. При этом они установили, что лучшим способом разложения пирита и окисления серы до сульфата (наиболее пригодным для данного определения) является сплавление последнего с перекисью натрия. Поэтому в данной работе мы воспользовались методикой разложения пирита, предложенной указанными авторами.

Экспериментальная часть

Для работы был взят природный пирит, содержащий незначительные примеси посторонних веществ. Методика разложения была принята следующая:

0,5 *г* тонко измельченного пирита тщательно смешивались в железном тигле с 5 *г* перекиси натрия. Затем тигель закрывался крышкой и осторожно нагревался на газовой горелке так, чтобы сплавление шло без бурных вспышек. После того, как опасность бурной вспышки миновала, нагревание усиливалось и смесь доводилась до полного сплавления. Процесс сплавления длился не более 4-х минут, затем тигель со сплавом помещался в стакан с 200 *мл* горячей воды и закрывался часовым стеклом. Особо следует обращать внимание на предотвращение возможного разбрызгивания раствора, так как выщелачивание происходит весьма бурно. После выщелачивания тигель извлекался, тщательно про-

мывался горячей водой, а содержимое стакана кипятилось в течение 5—6 минут при перемешивании. Раствор частично нейтрализовался азотной кислотой, после чего фильтровался, осадок промывался (сначала декантацией, потом на фильтре) горячей водой до полного удаления сульфатов (проба с хлоридом бария). Фильтрат (вместе с промывными водами) нейтрализовался азотной кислотой (по метилоранжу), переносился в мерную колбу на 500 *мл* и объем его доводился до метки. Затем в одной части раствора содержание сульфата определялось весовым методом, в другой — потенциометрическим.

Методика потенциометрического определения

20 *мл* исследуемого раствора помещались в стакан для титрования, к ним добавлялись 1 *мл* 0,1 *м* раствора феррицианида калия, 0,1 *мл* (3 капли) 0,005 *м* раствора ферроцианида калия и 25 *мл* этилового спирта. Затем в стакан вводились платиновый (в виде проволоки) и серебряный (в виде пластинки) электроды, замкнутые медной проволокой через сопротивление 30—50 тысяч *ом* на гальванометр типа ГПМ. Титрование велось непрерывно по калиям 0,1 N раствором азотнокислого свинца, титр которого определялся этим же методом по сульфату натрия известной концентрации.

В процессе титрования потенциал индикаторного электрода оставался практически неизменным и только вблизи эквивалентной точки начинал несколько возрастать, что указывало на близость последней.

Титрование заканчивалось при отчетливом скачке потенциала, фиксируемом гальванометром.

Результаты нескольких определений приводятся в таблице.

Образец	Найдено серы, в %			Расхождение, в %	
	весовым методом	потенциометрическим методом		к среднему	максимальное индивидуальное
1	42,38	42,84			
		42,93	Среднее		
		42,06	42,44	+0,06	~±0,5
		41,88			
		42,50			
2	44,16	44,68			
		44,32	Среднее		
		43,80	44,19	+0,03	~±0,5
		43,96			
		44,18			

Как видно из приведенных в таблице данных, метод фиксирования эквивалентной точки с помощью биметаллической пары электродов является достаточно точным для практических целей, в то же время он позволяет значительно ускорить определение.

Применение зеркального гальванометра и построение кривых титрования может значительно увеличить точность определения, так как устранит субъективную ошибку в определении скачка потенциала.

Выводы

1. Описана методика определения серы в пирите потенциометрическим некомпенсационным методом с применением платино-серебряной биметаллической пары электродов.

2. Указанная методика дает возможность быстрого определения серы в пирите с достаточной для практических целей точностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берль-Лунге, Химико-технические методы исследования, т. II, ч. 1, в. 2, ОНТИ, 1937.
2. Кольтгоф И. М. и Сендэл Е. Б., Количественный анализ, Госхимиздат, М.-Л., 1948.
3. Алесковский В. Б. и Хейфец З. И., Тр. Ленингр. технолог. ин-та им. Ленсовета, № 27, 121—125, 1954; РЖХим. 1954, 8. 23991.
4. Голованов П. И., Тр. Ленингр. технологич. ин-та им. Ленсовета, 1953, № 27, 137—142; РЖХим.; 1954, 13, 32914.
5. Эфрос С. М., Зав. лаб. I, 35, 1955.
6. Угольников Н. А. и Гапонова М. Г., Ученые записки Томского гос. университета, вып. 26, 1955, 153—156.
7. Panicker A. R., Banerjee N. G., J. Scient. and Industr. Res., B. 12, № 9, 417—20, 1953; РЖХим., 1954, 12, 31116.
8. Mott R. A., Wilkinson H. C., J. Appl. Chem., 3, N5, 218—225, 1953; РЖХим., 1954, 7, 22177.
9. Horak O., Fresenius' Z. analyt., Chem., 1953, 139, N3, 196—201; РЖХим., 1954, 6, 20386.
10. Glabisz U., Przem, Chem., 1954, 10, № 9, 493; РЖХим., 1955, 7, 11888. РЖХим., 1955, 3, 3972.
11. Boulin R., Desguin R., Iandon E., Chim. analit., 38, № 5, 123—125, 1954;
12. Угольников Н. А. и Галкин Д. Е., Ученые записки Томского гос. университета, вып. 26, 147—152, 1955.
13. Кольтгоф И., Фурман Н., Потенциометрическое титрование, ОНТИ, 1935.
14. Жуков И. И., Райхинштейн П. Г., ЖПХ, IV, 7, 1936.
15. Зеликман С. Г., Макарьева С. П. и Пакшевер А. Б., Зав. лаб., XVI, 9, 1053, 1950.
16. Галкин Д. Е., Труды ТГУ, 145, 69—72; 163—172, 1957.

Поступила 10/XI-1958 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Н. А. УГОЛЬНИКОВ и З. П. ШОЛОХОВА

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ БЕСКОМПЕНСАЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ

Из-за дефицитности нитрата серебра для определения галогенидов и роданидов находят все более широкое применение меркури- и меркурометрические методы. Наряду с объемными методами предложены и потенциометрические методы определения галогенидов и роданидов путем титрования солями ртути [1, 2]. С. К. Чирковым [3] разработан электрометрический некомпенсационный метод определения хлоридов в разбавленных растворах, основанный на осаждении хлоридов меркуронитратом. В качестве индикаторного электрода он пользовался амальгамированным серебряным электродом, а в качестве электрода сравнения — электродом специальной конструкции с величиной потенциала, равной потенциалу индикаторного электрода в эквивалентной точке. Д. А. Вяхирев и С. С. и С. А. Гуглины [4] описали бескомпенсационный метод определения хлоридов путем титрования меркуринитратом. В качестве индикаторного электрода они пользовались хлорсеребряным электродом, а в качестве электрода сравнения — хингидронным, с величиной потенциала, равной потенциалу индикаторного электрода в эквивалентной точке. Оба эти метода основаны на принципе титрования до э. д. с. = 0.

Потенциометрические методы титрования до э. д. с. = 0 удобны в практическом отношении, так позволяют быстро проводить титрование, но имеют много недостатков, которые ограничивают их широкое применение. К таким недостаткам относятся: влияние посторонних ионов на величину потенциала индикаторного электрода; заметно сказывается влияние температуры; требуется изготовление специальных электродов для каждого титрования и др. [1]. Поэтому эти методы титрования дают достаточно точные результаты только при титровании близких по составу растворов, что и ограничивает их широкое применение. Целью настоящей работы является изучение возможности определения галогенидов и роданидов потенциометрическим бескомпенсационным методом с биметаллической системой электродов путем титрования меркуронитратом.

Определение хлоридов

Для подбора подходящей биметаллической системы электродов для бескомпенсационного титрования галогенидов меркуронитратом мы предварительно изучили поведение ряда электродов (серебряного, амальгамированного серебряного, ртутного, вольфрамового, платинового и графитового) при титровании хлоридов меркуронитратом компенсационным методом, с насыщенным каломельным электродом в качестве электрода сравнения. Кривые титрования, полученные с некоторыми из перечисленных электродов, показывают, что графитовый электрод практически почти не изменяет своего потенциала в процессе титрования и в паре с другими электродами может функционировать в качестве электрода сравнения, тогда как серебряный, ртутный и другие подобные электроды — как индикаторные электроды. Кроме того, нами обнаружено, что при титровании хлоридов меркуронитратом платиновый и вольфрамовый электроды ведут себя аналогично серебряному и ртутному электродам, т. е. реагируют на изменение концентрации галогенид ионов в растворе.

Выяснив поведение вышеуказанных электродов при титровании хлоридов меркуронитратом, мы провели серию предварительных титрований бескомпенсационным методом со следующими парами электродов: ртуть — графит, серебро — графит, серебро — платина, серебро — амальгамированный серебряный электрод.

Титрование проводилось по следующей методике. В стакан для титрования отмеривали бюреткой определенное количество раствора хлорида натрия, опускали в раствор электроды, замыкали цепь контактным ключом и титровали из бюретки раствором меркуронитрата сначала целыми *мл*, а вблизи эквивалентной точки — по каплям. Во время титрования раствор перемешивали стеклянной мешалкой, приводимой в движение моторчиком. В начале титрования стрелка гальванометра незначительно и равномерно перемещалась по шкале, вблизи эквивалентной точки движение стрелки несколько ускорялось и при достижении эквивалентной точки наблюдался отчетливый скачок стрелки. При дальнейшем прибавлении реактива стрелка гальванометра практически не перемещалась. Скачок замечается более отчетливо, если реактив вблизи эквивалентной точки прибавлять по каплям со скоростью 30—40 капель в минуту.

Предварительные опыты показали возможность потенциометрического бескомпенсационного титрования со всеми вышеперечисленными парами электродов.

Кривые титрования показывают, что при титровании с вышеперечисленными биметаллическими парами электродов вблизи эквивалентной точки имеет место значительный скачок потенциала, что позволяет устанавливать эквивалентную точку с достаточной точностью.

При титровании с парой электродов ртуть — графит скачок стрелки гальванометра в эквивалентной точке наблюдался несколько больший, чем с другими парами электродов, поэтому в дальнейших исследованиях мы остановились на этой паре электродов. В качестве ртутного электрода мы пользовались платиновой пластинкой, впаянной в стеклянную трубку, которая электролитически покрывалась ртутью из 1—2%-ного раствора меркуронитрата при силе тока 0,4—1 *ма* в течение не более двух минут. При электролизе свыше двух минут ртуть выделяется на электроде в виде капель. С приготовленным таким способом ртутным электродом можно проводить 10—15 титрований, не обновляя поверхности электрода. Графитовым электродом служил круглый графитовый стержень, изготовленный из природного графита, длиной около 4 *см* и диаметром 0,5 *см*, к которому припаян медный проводник для включения в цепь.

В работе мы пользовались раствором хлорида натрия, приготовленного по точной навеске из химически чистой соли. Раствор меркуронитрата 0,1 N концентрации был приготовлен путем растворения соли в дистиллированной воде, подкисленной 5 *мл* концентрированной азотной кислоты, и после растворения соли раствор разбавлялся водой до литра. Для устойчивости титра раствора последний сохраняли над небольшим количеством металлической ртути. Титр раствора меркуронитрата устанавливался по титрованному раствору хлорида натрия потенциометрически. Более разбавленные растворы готовились путем разбавления приготовленного раствора водой.

По вышеописанной методике мы провели серию титрований различных количеств хлорида натрия. Результаты некоторых из этих опытов приводятся в табл. 1.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, этим методом можно определять хлориды с достаточной точностью. По быстроте выполнения описываемый метод мало отличается от выполнения анализа объемным методом. При титровании 0,01 N растворов скачок стрелки гальванометра в эквивалентной точке несколько меньше, чем при титровании 0,1 N растворов, но все же достаточно заметный, чтобы установить эквивалентную точку.

Таблица 1

№ п. п.	Взято раствора NaCl, *мл*	Конц. раствора NaCl	Затрачено раствора $Hg_2(NO_3)_2$, *мл*	Должно быть затрачено раствора $Hg_2(NO_3)_2$, *мл*	Расхождение	
					в *мл*	в % отн.
1	5,00	0,1 N	5,10	5,12	0,02	—0,39
2	"	"	5,05	"	0,07	—1,36
3	10,07	"	10,29	10,31	0,02	—0,19
4	"	"	10,34	"	0,03	+0,29
5	15,05	"	15,39	15,41	0,02	—0,13
6	"	"	15,44	"	+0,03	+0,19
7	"	"	15,49	"	0,08	+0,52
8	20,10	"	20,58	20,57	0,00	+0,00
9	"	"	20,48	"	0,1	—0,50
10	5,00	0,01 N	4,75	4,72	0,03	+0,63
11	"	"	4,70	4,72	0,02	—0,42
12	10,07	"	9,55	9,51	0,04	+0,42
13	"	"	9,55	"	0,04	+0,42
14	"	"	9,45	"	0,06	—0,63
15	20,10	"	19,07	18,97	0,10	+0,52
16	"	"	18,92	"	0,05	—0,26
17	"	"	18,92	"	0,05	—0,26

Нами изучено также влияние кислотности среды и некоторых солей на ход и результаты титрования. Поставленными опытами установлено, что азотная кислота до 1 N концентрации в первоначальном растворе не оказывает влияния. Присутствие в растворе нитратов натрия, магния, аммония, кальция и алюминия 0,1 N концентрации в первоначальном растворе также не оказывает заметного влияния. В присутствии карбонатов щелочных металлов результаты получаются повышенными. Мешающее действие карбонатов легко устранить путем подкисления раствора. Нитрат трехвалентного железа мешает титрованию. При связывании ионов железа в комплексные ионы фторидом или фосфатом результаты получаются несколько повышенными.

Определение бромидов

Кроме определения хлоридов, мы изучали также возможность определения этим методом и бромидов. Для этих исследований мы пользовались раствором бромида калия, который был приготовлен химически чистым по точной навеске. Титр раствора меркуронитрата был установлен по бромиду калия. Титрование проводилось по той же методике, как и хлоридов с биметаллической парой электродов ртуть—графит. Проведенное исследование показало, что бромиды так же, как и хлориды, можно определять этим методом с достаточной точностью. При титровании бромидов скачок потенциала в эквивалентной точке почти в два раза больше, чем при титровании хлоридов, что обусловлено меньшей растворимостью меркуробромида. Результаты некоторых определений бромидов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

№ п. п.	Взято р-ра KBr, *мл*	Концентрация р-ра KBr	Затрачено р-ра $Hg_2(NO_3)_2$, *мл*	Должно быть затрачено $Hg(NO_3)_2$, *мл*	Расхождение	
					в *мл*	в % отн.
1	10,07	0,1N	9,30	9,26	0,04	+0,43
2	"	"	9,30	"	0,04	+0,43
3	15,05	"	13,80	13,80	0,00	±0,00
4	20,01	"	18,55	18,50	0,05	+0,27
5	"	"	18,40	"	0,10	—0,54
6	"	"	18,60	"	0,10	+0,54
7	5,00	0,01N	4,65	4,61	0,04	+0,90
8	10,07	"	9,35	9,28	0,07	+0,70
9	"	"	9,30	"	0,02	+0,20
10	"	"	9,35	"	0,07	+0,70
11	20,10	"	18,65	18,70	0,05	+0,25
12	20,10	"	18,70	"	0,00	±0,00

Выводы

1. Разработан потенциометрический бескомпенсационный метод определения хлоридов и бромидов с биметаллической системой электродов путем титрования меркуронитратом.

2. Предлагаемый метод по точности не уступает аргентометрическим методам и вместе с тем исключается расходование дефицитного реактива — нитрата серебра. По быстроте выполнения анализа метод мало отличается от объемных методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольтгоф И. и Фурман Н., Потенциометрическое титрование, ОНТИ, 1935.
2. Гильтнер В., Практика потенциометрических анализов, ОНТИ, 1936.
3. Чирков С. К., Зав. лаб., XIV, 12, 1424, 1948.
4. Вяхирев Д. А. и Гуглина С. А., Зав. лаб., XV, 12, 1426, 1949.
5. Хлопин Н. Я., Потенциометрическое некомпенсационное титрование в заводских лабораториях, ОНТИ, 1936.

Поступила 19/IX-1958 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Л. Б. КРИСТАЛЕВА

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СУРЬМЫ

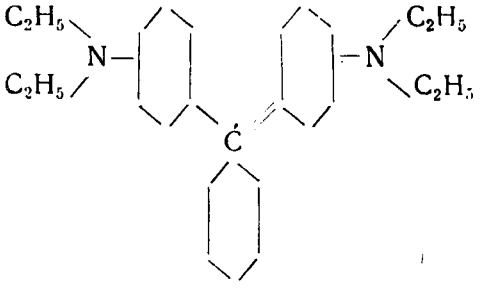
Большое практическое значение в настоящее время имеет определение следов сурьмы, как и следов других металлов, при контроле сложных химических процессов в производстве различных продуктов, при приготовлении химически чистых веществ, особо чистых металлов и т. д.

Для этих целей из существующих методов определения сурьмы: весовых [1], объемных [2, 3, 4, 6, 5], полярографических [8, 9, 10], электролитических [11, 12] наиболее пригодными в отношении большей чувствительности, точности и простоты выполнения являются колориметрические и фотоколориметрические.

Для колориметрического определения сурьмы предложено большое число реактивов, разработано много методов. Из них можно указать на йодид-пиридиновый [13, 14, 15, 2], родаминовый [16, 17, 15, 18, 19, 20], метилфиолетовый [21, 22, 15, 23, 24, 25], фосфорно-молибденовый и фосфорно-молибдено-вольфрамовый [14, 15, 26], йодид-аскорбиновый [27], йодидный [25, 14], йодид-тиомочевинный [28], фенилфлюороновый [29], метод с помощью галлеина (4-, 5-дигидроксифлюоресцеина) [30] и др.

Но как известно, из всех существующих методов трудно выбрать метод более надежный, лучший и наиболее распространенный. Поэтому вопрос о разработке чувствительного, точного и специфического метода определения сурьмы остается нерешенным.

Лапин и Гейн [31] для качественного обнаружения малых количеств сурьмы предложили использовать производное диаминотрифенилметана — бриллиантовую зелень.



Этот реактив, весьма доступный и широко применяющийся в медицине, в виде спиртового реактива, с ионом $SbCl_6^1$ в присутствии соляной кислоты образует соединения оранжевого цвета. Причем окрашенное соединение сурьмы с реактивом хорошо извлекается бензолом, толуолом или ксилолом с образованием экстракта зеленого цвета.

На основании таких данных мы поставили себе цель выяснить возможность применения бриллиантовой зеленой для количественного колориметрического метода определения сурьмы и оптимальные условия этого определения.

Растворы. 1. Стандартный раствор треххлористой сурьмы готовился из ч. д. а. соли при растворении ее в HCl. Титр раствора устанавливался по приготовленному 0,01 N раствору бромата калия. $T\ SbCl_3 = 0{,}0006080$.

2. Реактив — 0,5%-ный спиртовый раствор бриллиантовой зеленой.

3. 0,5%-ный раствор нитрита натрия.

4. 5 N раствор соляной кислоты.

Методика определения. В делительную воронку объемом 20—25 *мм* помещалось определенное количество раствора $SbCl_3$, прибавлялись 3 *мл* HCl, 3 капли раствора $NaNO_2$ для окисления Sb^1 до $SbCl_6^{\cdots}$ несколько капель раствора бриллиантовой зеленой. К смеси оранжевого цвета приливался 1—2 *мл* бензола, и воронка энергично встряхивалась. После расслаивания органический слой, окрашенный в интенсивно зеленый цвет, отделялся. Экстракция повторялась 2—3 раза до полноты извлечения окрашенного соединения. Экстракты сливались в мерную колбу по 10 *мл*, общий объем доводился до метки бензолом и раствор колориметрировался на фотоколориметре ФЭК-М в кювете с плоско-параллельными стенками, расстояние между рабочими гранями в которой — 1 *см*; светофильтр красный.

При колориметрировании ряда окрашенных бензольных растворов с различным содержанием сурьмы оказалось, что интенсивность окраски растворов пропорциональна содержанию сурьмы в растворе, что указывает на возможность использования реактива для количественного колориметрического определения сурьмы. Сам реактив бензолом не извлекается.

Изучена устойчивость окраски бензольных экстрактов. Для этого был приготовлен ряд бензольных экстрактов соединения сурьмы с бриллиантовой зеленой и измерялась их оптическая плотность на фотоколориметре сразу же после приготовления и через определенное время в течение двух суток. Оказалось, что растворы не изменяли интенсивность окраски даже на вторые сутки.

Для характеристики окрашенного соединения сурьмы с бриллиантовой зеленой была построена кривая адсорбции с использованием фотоколориметра ФЭК-Н-52. Для этого бензольный экстракт с определенным содержанием сурьмы колориметрировался при разных светофильтрах. Кривая адсорбции, представляющая собой зависимость поглощающей способности окрашенного раствора от длины волны света, представлена на рис. 1.

Для выяснения подчинения раствора закону Беера, а также для определения сурьмы в исследуемых объектах и выяснения воспроизводи-

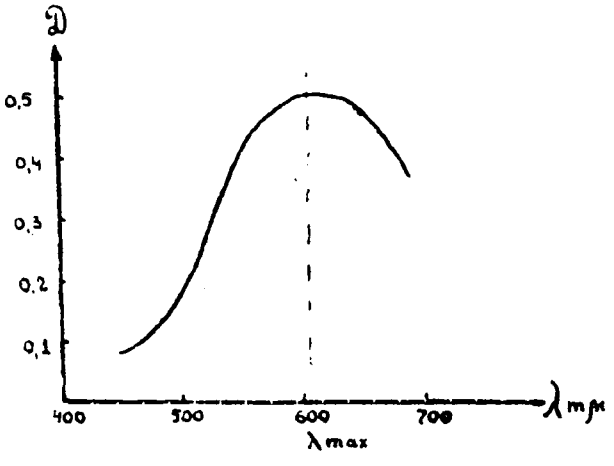


Рис. 1.

мости результатов, была построена калибровочная кривая, исходя из стандартных растворов сурьмы.

Для этого готовились окрашенные бензольные растворы из определенных количеств стандартного раствора сурьмы (01—1 *мл*) по вышеописанной методике и измерялись их оптические плотности. Данные измерений сведены в табл. 1.

По данным табл. 1 построена калибровочная кривая (рис. 2).

Таблица 1

№ п. п.	Взято *мл.* ст. раствора	Конец, в *мг/мл*	*Д* оптич. пл.
1	0,1	0,006080	0,06
2	0,2	0,01216	0,11
3	0,4	0,02432	0,25
4	0,5	0,03040	0,28
5	0,7	0,04256	0,41
6	0,8	0,04864	0,47
7	0,9	0,05472	0,52
8	1,0	0,06080	0,60

Из рис. 2 видно, что окрашенный раствор подчиняется закону Беера. При повторении определения воспроизводимость результатов по кривой хорошая. Чувствительность метода, выраженная в *М*-молярном ко-

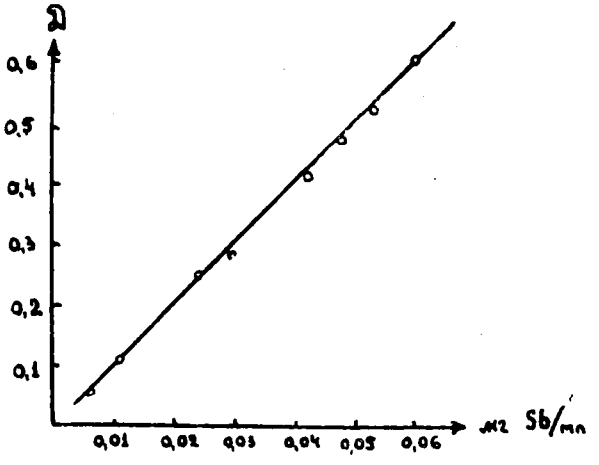


Рис. 2.

эффициенте экстинкции достигает ≈ 1200. $M = \frac{Д}{C}$, где *Д* — оптическая плотность, а *C* — концентрация раствора, рассчитанная в *грамат./л* Sb.

Исследование мешающего влияния катионов показало, что в условиях определения щелочные и щелочноземельные металлы, Cu, As, Pb, Co, Ni, Zn, Mn не реагируют с реактивом. Не мешают в малых количествах Fe, Cd, Bi, Sn, Hg. В больших количествах, превышающих содержание сурьмы в несколько десятков раз, они с реактивом образуют окрашенные соединения, экстрагируемые бензолом, но сине-зеленая окраска экстракта неустойчива и становится через несколько минут бледно-желтой.

Методика определения сурьмы бриллиантовой зеленой была применена для колориметрического определения сурьмы в металлическом мышьяке. Результаты определения сравнивались с результатами объемного броматометрического метода определения сурьмы.

Таблица 2

Результаты определения Sb *в металлическом* As

Навеска	Определено Sb			
	колориметрически		броматометрически	
	г	%	г	%
0,5015	0,009760	1,94	0,009540	1,92
	0,009855	1,96	0,009495	1,89
0,5240	0,01112	2,10	0,01007	1,92
	0,01104	2,01	0,00998	1,87

Выводы

1. Разработана методика фотоколориметрического определения сурьмы с помощью бриллиантовой зеленой.
2. Построена кривая адсорбции соединения сурьмы с бриллиантовой зеленой.
3. Разработанный метод применен для определения сурьмы в металлическом мышьяке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тредвелл Ф., Голл В., Курс аналитической химии, Весовой анализ, 1935.
2. Гиллебрандт В. Ф., Лендель Г. Э., Практическое руководство по неорганическому анализу, 1935.
3. Шувалов Е. Ф., Тр. Новочеркасского политехнического ин-та, XIX, 1949.
4. Хухия В. А., Арелидзе Т. В., Зав. лаб., 2, 7, 1955.
5. Петрашень В. И., Объемный анализ, 1946.
6. Кольтгоф И. М., Сендел Е. Б., Количественный анализ, 1948.
7. Мамбетов А. А., Гусейнов Н. Г., Труды Азербайджанского с.-х. института, X, 1955.
8. Алимарин И. П., Зав. лаб., 20, 1, 1954.
9. Кольтгоф И. М., Лингеим Дж., Полярография, госхимтехиздат, 1948.
10. Павелкина В. П., Ученые записки Казанского университета, 110, кн. 2, 1950.
11. Коваленко П. Н., Зав. лаб., 15, 10, 1949.
12. Фишер А., Электроанализ, 1935.
13. Лебова Н. В., Определение мышьяка и сурьмы в рудах, 1946.
14. Сендел Е. Б., Колориметрическое определение следов металлов, 1949.
15. Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Колориметрический анализ, 1951.
16. Кузнецов В. И., ДАН СССР, т. 52, № 3, 1946.
17. Кузнецов В. И., Зав. лаб., 16, 6, 1950.
18. Сабинина А. Е., Золотухина А. П., Зав. лаб., 15, 4, 1949.
19. Уорд, Z. Analyt. Chem, N 7, 1954.
20. Уайатт, Analyst, N 950, 1955.
21. Жан, Analyt chim Acta. N 1, 1954.
22. Никитина Е. И., Ненашева Л. А., Зав. лаб., 20, 5, 1954.
23. Попов М. А., Зав. лаб., 14, 2, 1948.
24. Кузнецов В. И., ЖАХ, 2, 3, 1947.
25. Лурье Ю. Ю., Филиппова И. А., Зав. лаб., 18, 1, 1952.
26. Кокорина А. И., Зав. лаб., 12, 1, 1946.
27. Никитина Е. И., Зав. лаб., 14, 8, 1948.
28. Финкельштейн Д. И., Крючкова Г. Н., ЖАХ, 9, 3, 1954.
29. Назаренко В. А., Лебова Н. В., ЖАХ, 10, 5, 1955; ЖАХ, 11, 5, 1956.
30. Ван Куй, Хуассюэ, Сюэбоо, Asta chim Sinoca, N 1, XX, 1956.
31. Лапин Л. Н., Гейн В. О., Труды комиссии по аналитической химии, т. VII (x), 1956.

Поступила 19/IX-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Л. Б. КРИСТАЛЕВА

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

Из существующих в настоящее время колориметрических методов определения фосфора наиболее распространенным является метод, основанный на способности фосфора с молибдатом аммония образовывать окрашенную в желтый цвет фосфорномолибденовую гетерополикислоту. Но чаще всего в колориметрии используют способность желтой гетерополикислоты восстанавливаться различными восстановителями до синей формы, так называемой «сини».

В качестве восстановителей применяется большое количество веществ: хлористое олово [1, 9], гидрохинон с сульфитом или бисульфитом натрия [2], п-метиламинофенолсульфат (метол) [3], монометил-р-аминофенолсульфат в присутствии сульфита и бисульфита натрия [4], соль железа (II) в присутствии сульфита натрия [5, 6], аскорбиновая кислота [7, 8, 12] и др.

При восстановлении гетерополикислоты прибавленный избыток восстановителя со временем восстанавливает синие окислы молибдена («синь») до низших бесцветных окислов и синий раствор, достигнув максимальной интенсивности, постепенно обесцвечивается. На реакцию восстановления большое влияние оказывает кислотность раствора. Известно, что образование молибденовой «сини» усиливается при уменьшении кислотности, но до известного предела, ниже которого восстанавливается избыток молибдата аммония и интенсивность увеличивается. При слишком же большой кислотности начинает разлагаться гетерополикислота и интенсивность уменьшается.

Изучая процесс восстановления фосфоромолибдата, многие исследователи [9, 10] считают, что допустимый интервал кислотности при применении хлористого олова очень узкий. Оптимальная кислотность 0,8—0,85 N H_2SO_4, что создает известные неудобства, так как трудно добиться строго определенной кислотности в ходе анализа. Кроме того, окраска раствора «сини» малоустойчива. Ковамура [11] считает оптимальной кислотностью при использовании хлористого олова 0,65 N H_2SO_4, что является недостаточно, так как при этой кислотности восстанавливается свободный молибдат.

Бабко и Евтушенко [10], изучая влияние кислотности при восстановлении $Sn^{\cdot\cdot}$ и $Fe^{\cdot}$, нашли, что оптимальная кислотность при применении $Fe^{\cdot\cdot}$ 0,25—0,9 N. H_2SO_4. Сравнительно широкий интервал кислотности при применении $F^{\cdot\cdot}$ является значительным преимуществом перед $Sn^{\cdot\cdot}$.

Задачей нашей работы является изучение влияния кислотности, устойчивости окраски и других условий на колориметрическое определение фосфора при использовании аскорбиновой кислоты.

Для выяснения минимальной кислотности — нижнего предела, брали определенное количество раствора молибдата аммония, добавляли воды, серной кислоты до нужной кислотности и аскорбиновой кислоты. Оптическую плотность раствора измеряли через 5 мин. после прибавления восстановителя на фотоколориметре ФЭК-М с желтым светофильтром. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что аскорбиновая кислота не восстанавливает молибдат при кислотности $> 0{,}8\ N\ H_2SO_4$.

Для определения максимальной кислотности — верхнего предела раствор молибденовой «сини» получали при различной кислотности, и оптическую плотность «сини» измеряли на ФЭК-М через 5 мин. Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что оптимальная кислот-

ность при использовании аскорбиновой кислоты 08 — 1,4 N H_2SO_4, на что указывает горизонтальный участок кривой.

При определении фосфора в сталях Жан [13] рекомендовал прибавлять аскорбиновую кислоту без последующего кипячения раствора.

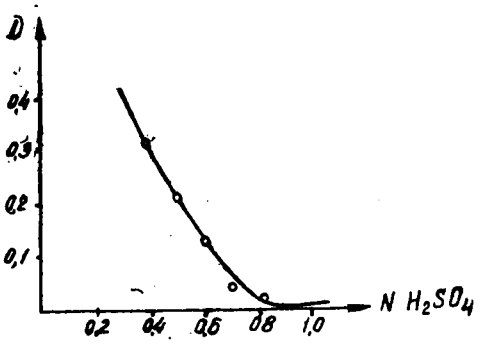


Рис. 1. Восстановление молибдата аммония аскорбиновой кислотой в зависимости от кислотности раствора.

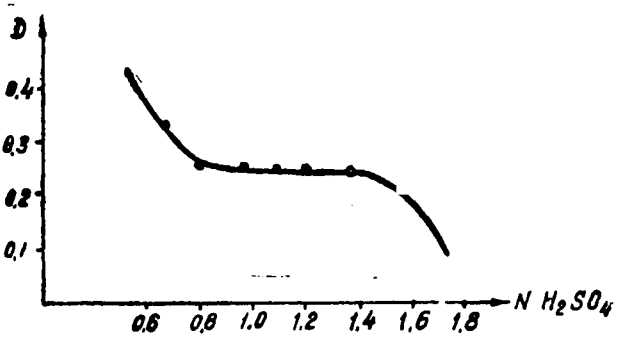


Рис. 2. Восстановление фосфорномолибденового комплекса с помощью аскорбиновой кислоты в зависимости от кислотности раствора.

Проведенная нами экспериментальная проверка и выяснение условий определения показали, что аскорбиновую кислоту нужно прибавлять в виде свежеприготовленного раствора или в сухом виде в количестве 0,1—0,2 *г*, после чего раствор необходимо прокипятить для разрушения избытка восстановителя, чем предотвращается последующее восстановление свободного молибдата. При этом изменение концентрации избытка молибдата не имеет значения и раствор молибденовой «сини» становится устойчивым в течение нескольких недель. Молибденовую «синь» экстрагировали бутиловым спиртом, что значительно повышает чувствительность метода.

Методика определения фосфора. К определенному количеству раствора фосфата добавляли воды до 30—35 *мл*, 5—7 *мл* 5 N H_2SO_4 для создания кислотности в пределе 0,8—1,4 N и 0,1—0,2 *г* аскорбиновой кислоты. Раствор кипятили 1 минуту, охлаждали и переносили в делительную воронку объемом 100 *мл*. Молибденовую «синь» экстрагировали бутиловым спиртом до полноты экстракции. Экстракты сливали в мерную колбу на 10 *мл*, доводили до метки бутиловым спиртом и измеряли оптическую плотность на ФЭК-М с желтым светофильтром.

Выводы. Изучено влияние кислотности раствора при колориметрическом определении фосфора в виде молибденовой «сини» при ис-

пользовании в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты. Оптимальная кислотнось 0,8—1,4 N H_2SO_4.

Установлено, что наиболее воспроизводимые результаты, устойчивая окраска «сини» получаются при применении аскорбиновой кислоты в сухом виде с последующим кипячением раствора в течение 1 минуты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова Н. Д., Зав. лаб., XII, 2, 246, 1946.
2. Йоу, Д., Колориметрия, 1935.
3. Edson, Chemist-Analyst, 46, 4, 105, 1957.
4. Бутенко Г. и Кирш Н. В., Зав. лаб., IX, 5—6, 555, 1940.
5. Бабко А. К. и Пилипенко А. Г., Колориметрический анализ, 1952.
6. Бурсук А. Я., Зав. лаб., IX, 1, 95, 12, 1940.
7. Fogg D. N. и Wilkinson, N. T., The Analyst, 83, 988, 406, 1958.
8. Бабко А. К. и Ивановская С. С., Зав. лаб., XVIII, 12, 1958.
9. Калитаева Л. С. и Резник Б. Е., Зав. лаб., IX, 6, 623, 1940.
10. Бабко А. К. и Евтушенко Л. М., Зав. лаб., XXVII, 4, 423, 1957.
11. Kawamyra J., Analyst, 7, 4, 1958.
12. Rauterberg E., Ossenherg Z., Pflanzenernähr, Düng Boden kunde, 82, № 1, 46—49, 1958.
13. Jean M., Analyt chim acta., 14, № 2. 172. 1956.

Поступила 17/II-1959 г.

ТРУДЫ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

Том 154 1962

Г. А. КАТАЕВ, Л. Б. КРИСТАЛЕВА, З. Г. КИЛИНА, Н. И. СЛЕЗКО и З. П. ИКОННИКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ЦИНКА В ОЛОВЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ЕГО ОТ ОЛОВА МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ И ОСАЖДЕНИЕМ

По определению цинка в олове литературных данных не имеется. Ввиду отсутствия специфических методов для определения цинка в олове необходимо его отделить от основного количества олова.

В настоящей работе была изучена возможность определения цинка в олове на стационарной ртутной капле с предварительным отделением цинка хроматографическим методом и осаждением.

I. Отделение цинка от олова хроматографическим методом

Метод разделения основан на предварительном связывании Sn (IV) в оксалатный комплекс $[Sn(C_2O_4)_3]^{-2}$, который проходит через катионит, а цинк в этих условиях задерживается на катионите.

Для отделения цинка от олова использовали хроматографическую колонку с катионитом КУ-2 сульфофенолового типа. В качестве колонок брали бюретки на 25 *мл* и заполняли их на 2/3 катионитом. Катионит отмывали от железа и других примесей 4 н. HCl, а затем водой до нейтральной реакции.

Катионит заряжали в Na^+ форму 4н. хлористым натрием, а затем пропускали насыщенный раствор оксалата натрия для предотвращения гидролиза олова. После такой предварительной обработки катионита пропускали через него исследуемый раствор.

Растворы готовили из реактивов марки ч. д. а. ($SnCl_4$) из расчета 5 *г* олова в 200 *мл*, ч. КОН — 6% раствор и х. ч. Zn ($1{,}5 \cdot 10^{-2}$) на бидистилляте.

Методика: 1 *мл* $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ М раствора цинка, разбавляли в колбе на 100 *мл*. Отбирали 2,5 *мл* этого раствора и разбавляли раствором олово до 100 *мл*. В данном случае количество цинка по отношению к олову 10^{-3}%. Затем прибавляли 7 *г* щавелевой кислоты.

При пропускании этого раствора через колонку, олово количественно проходит в фильтрат, а цинк задерживается на катионите. Цинк вымывали 6% раствором КОН. Раствор с цинком собирали в колбу на 50 *мл*.

Цинк определяли методом амальгамной полярографии. При этом использовали фоторегистрирующий полярограф ПА—I, электролизер, изготовленный из молибденового стекла.

Для удаления кислорода пропускали водород в течение 15 минут. Водород, полученный от аппарата Киппа ($Zn+H_2SO_4$), очищали раствором $K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$.

Перемешивание раствора производилось с постоянной скоростью электромагнитной мешалкой. В качестве электрода служила платиновая короткая проволочка, впаянная в стеклянную трубку. На платиновую проволочку наращивалась ртутная капля по методу Кальвода (I).

Электролиз вели при 1,7 в, при чувствительности гальванометра 1/5. Электролиз проводили в течение 5 минут для раствора, где цинка содержится 10^{-3}%, 10 минут — цинка 10^{-4}%.

Прежде всего полярографировали фон 6% КОН. В фоне не было обнаружено присутствия цинка, свинца, меди. После снятия кривой фона, снимали полярограмму с содержанием цинка 10^{-3}% и 10^{-4}%.

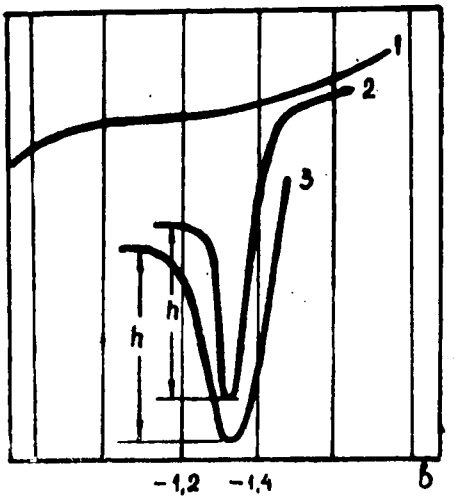


Рис. 1. Полярограмма анодного растворения амальгамы цинка: 1 фон, 2—стандартный раствор, 3—исследуемый раствор (10^{-3}%)

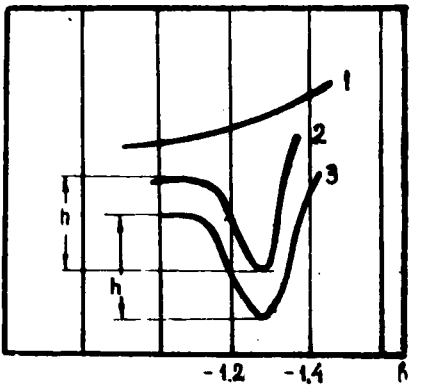


Рис. 2. Полярограмма анодного растворения амальгамы цинка. 1—фон, 2—стандартный раствор, 3—исследуемый раствор (10^{-4}%)

Из рисунков 1 и 2 видно, что глубина пика стандартного раствора совпадает с величиной пика исследуемого раствора, в случае содержания цинка 10^{-3}% и 10^{-4}% в олове.

2. Метод отделения цинка от олова осаждением

Метод отделения цинка от олова осаждением основан на предварительном осаждении олова аммиаком в присутствии соляной кислоты с последующим фильтрованием осадка и определением цинка в фильтрате [2].

Растворы применяли те же, что и при отделении цинка хроматографическим методом.

Для определения брали 5 *мл* исходного раствора цинка и разбавляли раствором олова до объема 200 *мл* в мерной колбе, что составляло 10^{-3}% цинка по отношению к олову. Затем из 10 *мл* этого раствора осаждали олово смесью концентрированного аммиака (8 *мл*) и 2 *мл* 4н. HCl. Осаждение вели из нагретого раствора горячим раствором осадителя, при непрерывном перемешивании. Осадок промывали декантацией горячим раствором фона (2н. NH_4OH + 2н. NH_4Cl) и отфильтровывали. Фильтрат собирали в колбу 50 *мл*, прибавляли к нему 2 *мл* 1%-го раствора желатины и определяли цинк полярографически (рис. 3) на полярографе ПВМ-1 при чувствительности гальванометра $^1/_{20}$.

Из рис. 3 видно, что получаются воспроизводимые результаты при

определении цинка в количестве 10^{-3}% по отношению к олову. При меньшем количестве цинка результаты получаются занижены вследствие соосаждения цинка с оловом.

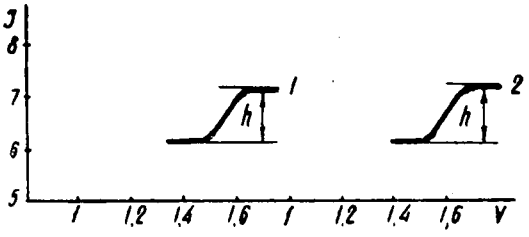


Рис. 3. Полярографическая волна цинка
1 — стандартный раствор, 2 — исследуемый раствор (10^{-3} %)

Выводы

1. Изучены возможности отделения малых количеств цинка от олова методом ионного обмена.

2. Показано, что хроматографический метод отделения может быть применен при полярографическом определении тысячных и десятитысячных долей цинка в олове.

3. Показана возможность полярографического определения цинка в олове после предварительного отделения цинка от олова осаждением последнего аммиаком при содержании цинка в олове в количестве, не меньшем, чем 10^{-3} %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Кальвода. Заводская лаборатория XXIV, 11, 1319 (1958).
2. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева. Полярографический анализ, 1959 г.

Поступила 17/XII-1960 г.

СОДЕРЖАНИЕ

А. П. Бунтин и Г. В. Сакович — Дегидратация кристаллогидратов сульфатов меди, никеля, кобальта, марганца и цинка 3
А. П. Бунтин и В. Н. Неустроева — Влияние радиоактивного облучения на скорость топохимических реакций типа обмена 14
В. Н. Неустроева — Влияние добавок порошков металлов на скорость топохимических реакций типа обмена 23
В. П. Иванцов — Кинетика реакций хлоридов с перегретым водяным паром . 32
В. П. Иванцов — Кинетика реакций хлоридов с перегретым водяным паром . 42
А. П. Бунтин, Я. И. Ивашенцев и Н. М. Трушкин — О хлорировании нефелиновой породы хлористым водородом и парами CCl_4 52
Я. И. Ивашенцев — К вопросу о хлорной переработке ильменитового концентрата 56
Я. И. Ивашенцев и Г. Г. Бодунова — Хлорирование NiO хлором, хлористым водородом и CCl_4 63
Г. А. Катаев — Влияние температуры на скорость растворения галогенидов ртути в различных растворителях 71
Г. А. Катаев и Б. А. Куликов — Некоторые особенности кинетики растворения галогенидов свинца в воде 78
Г. А. Катаев и Б. А. Куликов — Химическая связь и энергия активации растворения галогенидов свинца 87
Г. А. Катаев, Б. А. Куликов и О. В. Девякович — Кинетика растворения хлорида свинца в растворах соляной кислоты 91
Г. А. Катаев и Б. А. Куликов — Влияние некоторых индифферентных электролитов на скорость растворения хлорида свинца в воде . . . 96
Л. А. Алексеенко и В. В. Серебренников — О растворимости соединений редкоземельных элементов 99
Г. И. Васильев и В. В. Серебренников — О растворимости карбонатов и иодатов редкоземельных элементов в воде 103
А. М. Александрович и В. В. Серебренников — Растворимость и произведение растворимости селенитов и сульфитов легких редкоземельных элементов 105
Г. И. Васильев, С. П. Казанцева и В. В. Серебренников — Растворимость в 0,1 н. растворах соляной, азотной и серной кислот и произведение растворимости арсенатов некоторых редкоземельных элементов . . . 110
Г. И. Васильев и В. В. Серебренников — Арсениты лантана, церия, празеодима и неодима 115
Г. А. Катаев и Л. Н. Розанова — К вопросу о химической активности германия 119
Г. А. Катаев и Л. Н. Розанова — Поведение германия в щелочных растворах перекиси водорода 122
С. И. Громов и Г. А. Катаев — О взаимодействии цинка со смесью четыреххлористого углерода и метанола 128
Г. А. Катаев, Р. А. Платонова и В. С. Митрошина — Влияние температуры на скорость гетерогенных реакций. Реакции контактного осаждения 132
В. В. Серебренников, Т. А. Панова, Л. Г. Сакович и В. С. Лопатина — Об электролитическом окислении и восстановлении соединений церия 137
Э. И. Перов и В. В. Серебренников — О восстановлении европия на капельном ртутном электроде в цитратно-ацетатной среде 161
Л. Г. Майдановская, Л. Н. Курина и П. И. Каушанская — Окисление метилового спирта на смешанных катализаторах 166
Л. Г. Майдановская, Т. П. Черменина и Н. П. Безрукова —

Влияние температурной обработки окиси магния на адсорбцию на ней некоторых электролитов 174
Л. Г. Майдановская и Л. А. Шаповалова — Извлечение малых количеств фенола из водных растворов 177
Я. И. Ивашенцев и Н. А. Ахмазова — Разложение ильменитового концентрата в токе диссоциированного хлористого аммония 181
Я. И. Ивашенцев и Г. А. Катаев — Очистка мышьяка термическим способом 189
Г. А. Катаев, А. Г. Григорьева и Л. Н. Розанова — К вопросу о получении монокристаллических пластинок арсенида галлия 193
Б. В. Тронов — Комплексообразование как первая стадия реакции спиртов и аминов с галогенангидридами карбоновых кислот 195
Б. В. Тронов и О. А. Терехова — Комплексы некоторых полигетероциклических аминов с фенолами 201
Б. В. Тронов и И. М. Бортовой — Новые данные о комплексообразовании нитросоединений с аминами 210
Г. Л. Рыжова — Влияние растворителей на комплексообразование и изомерию комплексов 219
Б. В. Тронов и Н. Ф. Алексеев — Физико-химический анализ двойных систем, образованных метил- и этиламинами с формальдегидом . . . 224
Р. М. Куликова, Ф. И. Терпугов, К. С. Васина и Л. И. Коваль — Электропроводность и вязкость системы серная кислота — уксусная кислота — вода 235
Р. М. Куликова, Г. Н. Сухих и В. П. Слугин — Показатель преломления системы серная кислота — уксусная кислота — вода 241
А. С. Самарин, Н. А. Самарина и Н. Н. Олейник — К вопросу синтеза новых дезинфицирующих средств 245
А. С. Самарин, А. Г. Лебехов и Н. Н. Олейник — Синтез некоторых аминофенокси-акридинов 247
А. С. Самарин — О синтезе кристаллического фиолетового 249
А. С. Самарин, А. Г. Лебехов и Н. Н. Олейник — Синтез этилового эфира акридилмалоновой кислоты 251
А. С. Самарин и А. Г. Лебехов — К вопросу синтеза 9-хлоракридина . 253
А. С. Самарин и В. П. Вострецов — Качественная реакция на 9-хлоракридин 255
Б. М. Марьянов и В. В. Серебренников — Определение редкоземельных элементов методом радиометрического титрования щавелевой кислотой 256
Н. А. Угольников и Б. М. Марьянов — Новый индикатор для меркуриметрических титрований 259
Н. А. Угольников и Д. Е. Галкин — Электрометрический метод определения сульфатов в минеральных водах 262
Н. А. Угольников и Д. Е. Галкин — Определение серы в пирите потенциометрическим некомпенсационным методом 264
Н. А. Угольников и З. П. Шолохова — Потенциометрический бескомпенсационный метод определения хлоридов и бромидов 267
Л. Б. Кристалева — Фотоколориметрический метод определения малых количеств сурьмы 271
Л. Б. Кристалева — К вопросу о применении аскорбиновой кислоты для восстановления фосфорномолибденовой гетерополикислоты 273
Г. А. Катаев, Л. Б. Кристалева, З. Г. Килина, Н. И. Слезко и З. П. Иконникова — Определение примеси цинка в олове с предварительным отделением его от олова методом хроматографии и осаждением . . 278

Редактор издательства Л. Г. Мордовина

Корректоры Т. А. Никифорова и М. И. Сваровская

К303113 Сдано в набор 14/XII-60 г. Подписано к печати 12/XII-62 г.
Бумага 70×108¹/₁₆. Объем 17,63 печ. л., 24,1 уч.-изд. л., 8,8 бум. л.
Заказ 8186 Тираж 700 экз. Цена 1 руб. 68 коп.
Цена в переплете 1 руб. 83 коп.

Цена 1 руб. 83 коп.

769209

Томский госуниверситет 1878
Научная библиотека 00766813