

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

26

ХИМИЯ

Томск—1955

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В. В. КУЙБЫШЕВА

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

26

ХИМИЯ



Томск—1955

Отв. редактор проф. А. П. Бунтин

Редактор выпуска проф. П. П. Попов и доц. В. В. Серебrennikov

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Проф. А. П. Бунтин (отв. редактор, ректор университета), проф. В. А. Пегель (зам. отв. редактора), проф. Б. Г. Иогансен (ученый секретарь редколлегии), доц. Н. Ф. Бабушкин, доц. З. Я. Бояршинова, доц. Д. А. Васильев, доц. А. И. Данилов, к. ю. н. А. И. Ким, доц. А. В. Коваленок, член-корр. АН СССР В. Д. Кузнецов, проф. П. П. Куфарев, проф. М. М. Окунцов, проф. И. М. Разгон, доц. П. И. Скоропелова, проф. М. В. Тронов.

А. Т. СГИБНЕВ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ

Кинетика восстановления окислов металлов является предметом многочисленных исследований, в результате которых сложились две теории: теория стадийного восстановления, связанная с именем А. А. Байкова, и адсорбционно-автокаталитическая теория, предложенная Г. И. Чуфаровым. По теории металлургических процессов исследования посвящены преимущественно равновесиям водорода и окиси углерода с различными окислами железа. Исследований о влиянии добавок твердых веществ на скорость восстановления окислов металлов очень мало. В этой области имеются лишь исследования Чуфарова, Есина и Гельда о роли твердого и газообразного продуктов реакции восстановления. Было установлено, что твердый продукт восстановления ускоряет превращение исходного вещества, а газообразные продукты замедляют процессы восстановления (1), (2). Из исследований о влиянии посторонних твердых веществ на скорость восстановления окислов металлов можно указать лишь работу Есина и Гельда о роли поташа на восстановление хромита железа (3).

Процессы восстановления окислов металлов водородом и окисью углерода относятся к реакциям с участием твердых веществ. Поэтому изучение характера влияния добавок на скорость восстановления окислов металлов имеет важное значение в разработке теоретических вопросов топочимии и реакционной способности твердых веществ. С практической стороны важно было изучить, в какой мере добавки других твердых веществ изменяют ход восстановления, можно ли их применять и в каком состоянии для процессов восстановления. Результаты этой работы могли бы быть использованы в порошковой металлургии и получении при низких температурах каталитически активных металлов.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение кинетики восстановления окислов металлов с добавками проводилось динамическим методом: изменение веса окисла при восстановлении регистрировалось с помощью кварцевой пружины. За ходом реакции можно было следить, не прерывая опыта, и делать отсчеты по сокращению пружины, обусловленному уменьшением веса в результате восстановления окисла до металла. Восстановителем был избран водород. Исследованию были подвергнуты химически чистая окись железа и ее препараты с добавками твердых веществ. В качестве добавок были взяты следующие вещества:

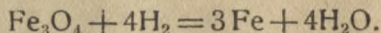
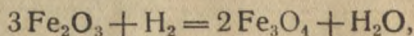
1. Легковосстановимые окислы CuO , Ni_3O_4 и Co_3O_4 .

2. Трудновосстановимые окислы Al_2O_3 , SiO_2 и MnO_2 .

3. Металлы Ni, Pt, Cu, Mn, Co, Pd, Cr.

4. Соли щелочных металлов—сода и поташ.

Добавки к изучаемым окислам добавлялись путем совместного осаждения или разложением непрочных соединений. Восстановление проводилось при 500 и 570°. При таких температурах восстановление окиси железа протекает по двум ступеням:



Между этими ступенями существует некоторый индукционный период, который показан на рис. 1. Навеска окиси железа составляла 270 мг, которая при полном восстановлении должна дать убыль в весе на 81 мг (вес кислорода в 270 мг).

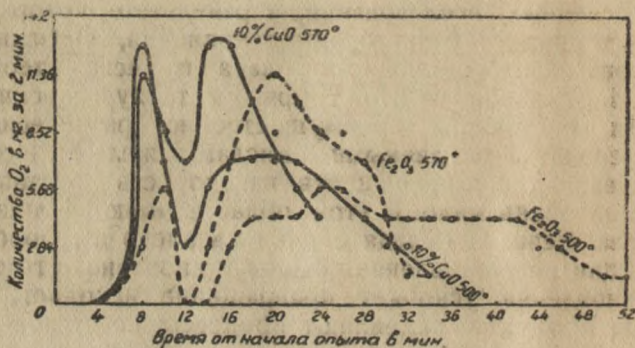


Рис. 1. Скорость восстановления окиси железа с добавкой окиси меди.

Проведенные эксперименты показали, что в присутствии легко восстановимых окислов значительно возрастает скорость восстановления окиси железа. Наибольшее ускорение реакции восстановления наблюдается в присутствии окиси меди. Разница в скорости восстановления чистой окиси железа и с добавкой 10% окиси меди показана на рис. 1. На оси абсцисс показано время, а оси ординат — количество кислорода, отнятого за 2-х минутный интервал. На рисунке видно, как при восстановлении препаратов $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\%\text{CuO}$ сокращается время разрыва между ступенями восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$. Даже при 500° после перехода гематита в магнетит скорость восстановления не падает до нуля, как это наблюдается при восстановлении чистой окиси железа.

Добавка 3 % трудновосстановимых окислов значительно тормозит восстановление окиси железа. Наибольшее тормозящее действие оказывает окись алюминия и двуокись кремния. Восстановление Fe_2O_3 с добавкой 3% MnO_2 протекает с несколько большей скоростью в начале реакции, а в конце происходит замедление процесса.

Из металлов по интенсивности ускоряющего действия на восстановление окиси железа отчетливо выделяется никель, после этого можно поставить в ряд по убывающему действию платину, медь, марганец и кобальт, а палладий и в особенности хром тормозят процесс восстановления. Металлы добавлялись в количестве 1—2%. Восстановление препарата окиси железа с добавкой никеля показано

на рис. 2. У этого образца сокращается индукционный период между стадиями восстановления. Скорость процесса после перехода $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ быстро нарастает до максимума и реакция резко заканчивается полным восстановлением образца. К концу максимального значения скорости при 570° восстанавливается 73,6% окиси, а чистая окись железа дает 49% отнятого кислорода.

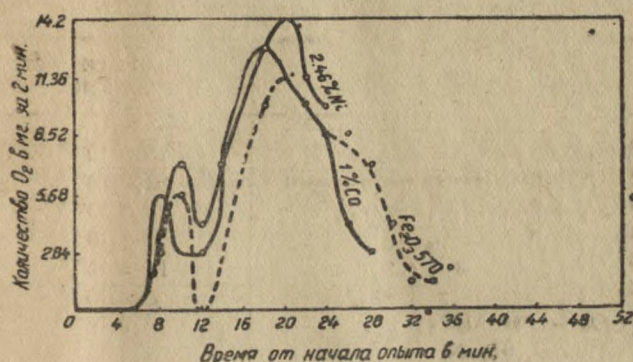


Рис. 2. Скорость восстановления окиси железа с добавкой никеля и кобальта.

Изучение действия солей щелочных металлов показало, что в присутствии соды восстановление окиси железа затягивается, а добавка 3% поташа заметно ускоряет процесс. Более ясное представление о скорости реакций восстановления можно сделать по константам скорости реакций, сводка которых приводится в табл. 1. Константы скорости реакций вычислялись по уравнению для поверхностно-фронтального процесса при топочимических реакциях по спаду восстановления (4):

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

a — начальный вес кислорода в окисле,

x — вес прореагировавшего кислорода.

Из табл. 1 видно, что скорость восстановления окиси железа с добавкой легко восстанавливаемых окислов CuO и Ni_3O_4 в 1,5 раза выше, чем у Fe_2O_3 без добавок. Скорость восстановления с добавкой трудно восстанавливаемых окислов Al_2O_3 и SiO_2 в 3 раза ниже. На основании величин констант скорости реакций восстановления окиси железа с добавкой металлов последние можно поставить в ряд: Ni , Pt , Cu , Mn , Co , Pd , Cr , где первые ускоряют процесс восстановления, а Pd и Cr замедляют.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

При восстановлении окиси железа образующееся металлическое железо является катализатором для дальнейшего хода реакции. Образуется оно уже после превращения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. В случае восстановления окиси железа с добавками окиси меди или закиси — окиси никеля начальными центрами реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ могут явиться те точки, где образуется медь или никель, которые получают ранее металлического железа. Нельзя отрицать и роли того тепла, которое

выделяется при восстановлении окиси меди водородом. В местах, где происходит образование металлической меди, может произойти разогрев, ускоряя при этом процесс восстановления основного окисла.

Таблица 1

*Значения констант скорости реакций
восстановления окиси железа*

Состав препаратов	Константа скорости реакции
FeO_3	$15,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ CuO}$	$24,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ Ni}_3\text{O}_4$	$23,5 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ Co}_3\text{O}_4$	$12 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\% \text{ MnO}_2$	$15,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\% \text{ SiO}_2$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\% \text{ Al}_2\text{O}_3$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,46\% \text{ Ni}$	$34,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,5\% \text{ Pt}$	$27,8 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ Cu}$	$27,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,5\% \text{ Mn}$	$18,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ Co}$	$17,5 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ Pd}$	$12,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ Cr}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\% \text{ K}_2\text{CO}_3$	$28 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$	$6,7 \cdot 10^{-2}$

Вторая серия опытов включала изучение влияния на восстановление окислов металлов трудно восстанавливаемых окислов. Окись алюминия и двуокись кремния могли бы поддерживать большую поверхность окислов. Благодаря прослойке окиси алюминия и двуокиси кремния окись железа могла оказаться наиболее дисперсной. Добавка двуокиси марганца, предполагалось, вызовет при восстановлении цепную реакцию. Но предположения о благоприятном действии указанных трех окислов на реакции восстановления не оправдались. Замедляющее действие Al_2O_3 и SiO_2 на реакции восстановления окиси железа можно представить следующим образом. При прокаливании окиси железа промотированной окисью алюминия и двуокисью кремния могут образоваться алюминаты и силикаты. Корочка этих соединений могла препятствовать взаимодействию водорода с восстанавливаемым окислом. Если бы окись алюминия и двуокись кремния сохранялись в рыхлом состоянии, то снижение скорости реакций восстановления не наблюдалось бы, так как нельзя отрицать положительной роли увеличения объема промотированных окислов. Такое суждение подтверждается большой скоростью восстановления окиси ртути с добавкой гидроокиси алюминия. Сушка препарата проводилась при 40° . При этом условии алюминаты не могли образоваться и препарат получился весьма пористым.

Двуокись марганца водородом восстанавливается до закиси марганца. При этом она достаточно хорошо адсорбирует водород. В этот период восстановление окиси железа может облегчиться. В отличие от MnO_2 для MnO величина адсорбции водяных паров больше ад-

сорбции газа—восстановителя (2). Последнее обстоятельство могло быть причиной торможения реакции восстановления окиси железа в конце процесса, так как замедляющее действие газообразных продуктов реакции на процессы восстановления окислов доказано многочисленными исследованиями Чуфарова.

Третья серия опытов проведена с препаратами окиси железа в присутствии металлов. Некоторые исследователи роль добавки другого вещества видят в создании нарушений в кристаллической решетке исходного вещества и увеличении тем самым числа потенциальных центров. Опыты, подвергаемые здесь обсуждению, показали, что не всякие нарушения в кристаллической решетке приводят к ускорению реакции восстановления окиси железа. Предположение о связи влияния металла с его адсорбцией водорода мало убедительно, ибо наибольшее ускорение реакции надо было бы ожидать с добавкой палладия и платины. Вполне вероятно, что палладий так прочно удерживает адсорбированный водород, что медленно его передает для взаимодействия с окислом металла. Для химического взаимодействия адсорбированного газа с твердым веществом необходим не наибольший, а оптимальный адсорбционный потенциал (5). Таким оптимальным адсорбционным потенциалом к водороду, повидимому, обладает никель и платина, а хром обладает недостаточным адсорбционным потенциалом и палладий—чрезмерным. Но более убедительным может оказаться объяснение с помощью возможности образования неустойчивых гидридов. Из всех изучаемых нами металлов гидриды достоверно образуют лишь никель (6). Гидриды никеля не отличаются большой прочностью и легко разлагаются с образованием атомарного водорода, который с большой активностью восстанавливает окисел металла. Поскольку восстановление окислов металлов протекает на поверхности окисла атомарным водородом, поэтому в присутствии никеля легче развивается и поддерживается цепной характер восстановления, чем в присутствии остальных металлов. В присутствии никеля происходит наибольшая активизация водорода.

Выражаю глубокую благодарность проф. А. П. Бунтину за ценные советы при выполнении данной работы.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено значительное возрастание скорости восстановления окиси железа в присутствии окиси меди.

2. Показано, что трудно восстанавливаемые окислы Al_2O_3 , SiO_2 и MnO_2 оказывают сильно тормозящее действие на процесс восстановления окиси железа.

3. Установлено, что значительно возрастает скорость восстановления окиси железа в присутствии никеля, в меньшей степени с добавкой Pt, Cu, Mn, Co, а палладий, и в особенности хром, тормозят реакцию.

4. Установлено, что скорость восстановления окиси железа возрастает в присутствии поташа и замедляется с добавкой соды.

Литература

1. Татиевская Е. П. и Чуфаров Г. И. ЖФХ, 10, 5, 747, 1937; ЖФХ, 13, 4, 495, 1939.
2. Чуфаров Г. И., Авербух Б. Д., Татиевская Е. П. и Антонов В. К. ЖФХ, 26, 1, 31, 1952; ЖФХ, 26, 6, 834, 1952.
3. Гельд П. В. и Есин О. А. ЖПХ, 23, 12, 1271, 1950.

4. Бунтин А. П. Реакционная способность твердых веществ и кинетика топочимических реакций. Доктор. диссерт., Томск, 1941.
5. Пермитина Н. Г. и Шлыгин А. И. ЖФХ, 26, 6, 874, 1952.
6. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.
7. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, том 13, 905, 1942.

Сибирский металлургический институт
имени С. Орджоникидзе

В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ и И. А. СЕРЕБРЕННИКОВА

О НЕКОТОРЫХ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ АКТИНИДОВ

Изучением энергетического изменения в состоянии систем в неорганической химии занимается, главным образом, термохимия. Изменение внутренней энергии систем и выделяющиеся теплоты химических реакций она рассматривает в духе термодинамических идей. Несмотря на очевидность закономерного изменения теплот образования соединений в зависимости от структуры реагирующих атомов, связь тепловых эффектов с электронноструктурной теорией до последних лет отсутствовала. Отнесение тепловых эффектов к грамм-эквиваленту, как необходимое условие сравнимости, предложенное русскими учеными Д. П. Коноваловым и позже А. М. Беркенгеймом, является в настоящее время общепризнанным. Сопоставление тепловых эффектов реакций с порядковыми номерами далее делалось также многими русскими учеными и вошло даже в учебную литературу (Б. В. Некрасов, „Курс общей химии“ и другие).

В результате подобного типа сопоставлений полученные сложные кривые не подвергались анализу, исходящему из каких-либо определенных физико-химических предпосылок. В этом отношении сделана первая попытка членом - корреспонд. Акад. Наук, проф. А. Ф. Капустинским (1) только в 1948 году. Им формулировано правило термохимической логарифмики, согласно которого „для атомов, дающих ионы типа благородных газов, теплоты образования соединений какого-либо элемента с другими элементами, отнесенные к грамм-эквиваленту в стандартных условиях, являются линейной функцией логарифма порядкового номера этих элементов“. На ряде различного типа соединений: галогенидах, окислах, перекисях и гидридах ему удалось показать применимость этого правила. Однако не все экспериментальные данные термохимии с достаточной точностью укладываются в рамки указанного правила. Более или менее удовлетворительно согласуется в пределах точности термохимических измерений правило термохимической логарифмики для атомов, дающих ионы с электронным антуражом типа благородных газов и восемнадцати-электронный антураж. Термохимия атомов, дающих ионы с иным электронным антуражом, не укладывается в рамки этого правила. Отступление от правила в той или иной мере можно наблюдать для атомов первого малого периода, для атомов с недостроенной восемнадцати-электронной оболочкой и для атомов, следуемых в периодической системе за редкоземельными элементами.

Таким образом сопоставление термохимических данных со структурой атома и его положением в периодической системе, выявление термохимических закономерностей на основе электронно-структурных

особенностей атома является своевременным и заслуживающим внимания.

Более изученными соединениями в термохимическом отношении как у лантанидов, так и у актинидов являются их галогениды и окислы. Поэтому для выявления термохимических особенностей актинидов мы используем, прежде всего, эти классы соединений.

Весь накопленный экспериментальный материал по актинидам позволяет сделать заключение, что в известных пределах их свойства однотипны свойствам лантанидов. Так, однотипно с лантанидами у них изменяются кристаллические радиусы, абсорбционные спектры и т. д. Можно считать достоверным, что у актинидов (по меньшей мере от урана) происходит достройка 5 *f* уровня, так же как это имеет место у редкоземельных элементов, у которых достраивается 4 *f* уровень.

Более лабильный характер 5 *f*-электронов по сравнению с 4 *f*-электронами, вероятно, обуславливает усиленную реакционную способность актинидов. С этой особенностью актинидов, на наш взгляд, связана у них более резко выраженная переменная валентность. Разделяя мнение А. Ф. Капустинского о зависимости тепловых эффектов от электронно-структурной особенности, в настоящей работе нами сделана попытка сопоставления термохимических данных для некоторых соединений актинидов и лантанидов.

Сходство свойств соединений актинидов и лантанидов связано прежде всего с наличием у них очень близких и подчас совпадающих величин кристаллических радиусов. Так, величина кристаллического радиуса трехвалентного иона церия (смотри табл. 1) совпадает с величиной кристаллического радиуса трехвалентного иона нептуния, а величина кристаллического радиуса трехвалентного иона празеодима совпадает с величиной кристаллического радиуса трехвалентного иона америция. Это налагает отпечаток на многие термохимические характеристики соединений рассматриваемых элементов. В частности оно приводит к близким величинам энергии решеток хлоридов и диоксидов, что можно видеть из табл. 1, сопоставляя энергии решеток соединений актинидов и соединений церия и празеодима.

Таблица 1

Энергии решеток соединений типа MeCl_3 , MeCl_4 и MeO_2 в ккал

Соединение Элемент	MeCl_3	MeCl_4	MeO_2	Радиус иона по Захариасену (4)	
				Me^{3+}	Me^{4+}
Th	—	1739	2440	—	0.95
U	1010	1751	2502	1.04	0.89
Np	1019	1756	—	1.02	0.88
Pu	1022	1767	2528	1.01	0.86
Am	1026	1773	2536	1.00	0.85
					По Гольдшмидту
Ce	1019	—	2509	1.02	1.02
Pr	1026	—	2528	1.00	1.00

Энергии кристаллических решеток (табл. 1) рассчитаны по формуле А. Ф. Капустинского (3): $U = 287.2 \frac{n \cdot Z_1 \cdot Z_2}{1.16r_1 + r_2} \left(1 - \frac{0.345}{1.16r_1 + r_2} \right)$, где r_1 —радиус катиона по Захариасену (4) и r_2 —радиус аниона по Гольдшмидту.

Таблица 2

Теплоты образования галогенидов и двуокисей в Ккал

Соединение Элемент	Фторид		Хлорид		Бромид		Иодид	Двуокись
	Me ³⁺	Me ⁴⁺	Me ³⁺	Me ⁴⁺	Me ³⁺	Me ⁴⁺	Me ³⁺	[MeO ₂]
89 Ac	—	—	—285 (1)	—	—	—	—	—
90 Th	—	—	—	—335 (10)	—	—281.5 (10)	—	—294 (17)
92 U	—	—439	—213 (10)	—251 (10)	—181 (5)	—	—	—259 (17)
93 Np	—360 (5,7)	—428 (5)	—216 (5,16)	—238 (5,16)	—185 (5)	—	—141 (5)	—
94 Pu	—375 (13)	—	—230 (14)	—	—199 (15)	—	—	—251
95 Am	—	—	—251 (8)	—	—	—	—	—240 (8)
57 La	—	—	—263.7 (19)	—	—	—	—	—
58 Ce	—	—	—259.8 (19)	—	—	—	—	—234.6 (18)
59 Pr	—	—	—257.8 (19)	—	—	—	—	—233 (7)
60 Nd	—	—	—254.3 (19)	—	—	—	—	—

В табл. 2 приведены теплоты образования двуокисей и галогенидов некоторых трех- и четырехвалентных актинидов и для сопоставления теплоты образования двуокисей и трихлоридов некоторых редкоземельных элементов. Теплоты образования галогенидов актинидов уменьшаются естественно по ряду от фтора к йоду. Особенно наглядно это можно наблюдать в случае нептуния.

Если сопоставить изменение величины теплоты образования трихлоридов и трибромидов актинидов с теплотами образования тетрахлоридов в зависимости от порядкового номера элемента, то бросается в глаза прежде всего противоположный порядок их изменения. В то время как у трихлоридов актинидов с возрастанием порядкового номера (от урана) происходит увеличение теплоты образования, у тетрахлоридов актинидов, как и у трихлоридов редкоземельных элементов, наблюдается уменьшение ее. Теплоты образования двуокисей, как в случае актинидов, так и лантанидов, уменьшаются с увеличением порядкового номера элемента. Порядок изменения теплот образования двуокисей, трихлоридов лантанидов и тетрахлоридов некоторых актинидов с увеличением их порядкового номера вполне согласуется с обычным представлением о „лантанидном сжатии“, наблюдаемом у них.

Таким образом изменение теплоты образования трихлоридов актинидов в порядке возрастания их атомного числа выходит из рамок обычного представления о достройке 4 *f*-электронного уровня атома. В этой связи интересно сопоставить изменения энергетического состояния при процессах, связанных с образованием ионов (теплоты образования газообразного иона и теплоты образования гидратированных ионов) и взаимодействием ионов с окружающей средой (теплоты гидратации ионов), которые зависят от структуры нейтрального атома или иона.

В табл. 3 приводятся значения теплот образования гидратированных ионов, теплот образования газообразных ионов и теплот гидратации ионов, понимая под последними по К. Б. Яцимирскому (2) изменение энергии при переходе от газообразных к гидратированным ионам в бесконечно разбавленном растворе.

Теплоты образования газообразных ионов нами рассчитаны по К. Б. Яцимирскому (2) при использовании уравнения:

$$U = -\Delta H_{\text{КА}}^0 + \Delta H_{\text{К}}^0 + \Delta H_{\text{А}}^0,$$

где: $\Delta H_{\text{КА}}^0$, — $\Delta H_{\text{К}}^0$ и — $\Delta H_{\text{А}}^0$ — теплоты образования соответственно кристаллической соли, газообразного катиона и газообразного аниона и U — энергия кристаллической решетки.

Теплоты образования гидратированных ионов заимствованы нами у различных авторов (смотри табл. 2 и 3).

Теплоты гидратации ионов рассчитаны нами при использовании предложенного К. Б. Яцимирским (2) уравнения: $L = -\Delta H_{\text{лаq}} + \Delta H_{\text{I(газ)}} - 101n$, где L — теплота гидратации иона, $\Delta H_{\text{лаq}}$ — теплота образования иона в водном растворе, при условии для образования протона — $\Delta H_{298}^0 = 0,000$ ккал., $\Delta H_{\text{I(газ)}}$ — теплота образования газообразного иона и n — заряд иона.

Сопоставление данных табл. 3 показывает, что в случае лантанидов с возрастанием их порядкового номера естественно происходит увеличение теплоты образования газообразного трех- и четырехзарядного иона и уменьшение теплоты образования гидратированного иона. Теплота гидратации трех- и четырехзарядных ионов актинидов возрастает с увеличением их порядкового номера. Теплота образования газообразных и гидратированных четырехзарядных ионов акти-

Таблица 3

*Теплоты образования газообразных и гидратированных ионов
и теплоты гидратации ионов в Ккал*

Элемент	Теплота образования газообразного иона		Теплота образования гидратированного иона		Теплота гидратации иона	
	Me ³⁺	Me ⁴⁺	Me ³⁺	Me ⁴⁺	Me ³⁺	Me ⁴⁺
89 Ac	—	—	—	—	—	—
90 Th	—	—1727	—	—238 (10)	—	1561
91 Pa	—	—	—	—	—	—
92 U	—992.5	—1823	—123.6 (6)	—	812	—
93 Np	—990.5	—	—127.8 (5,16)	—132.9 (5,16)	815	—
94 Pu	—979.5	—1858	—141.9 (6)	—129 (-)	818	1583
95 Am	—962.2	—1877	—163.2 (8)	—115.9 (7)	822	1589
96 Cm	—	—	—	—	—	—

Элемент	Теплота образования газообразного иона		Теплота образования гидратированного иона		Теплота гидратации иона	
	M ³⁺ (2)	Me ⁴⁺	Me ³⁺	Me ⁴⁺	Me ³⁺ (2)	Me ⁴⁺
57 La	—932	—	—	—	805	—
58 Ce	—948	—1956	—167.4 (11)	—134.2 (12)	819	1686
59 Pr	—955	—2000	—	—108.9 (7)	825	1705
60 Nd	—961	—	163.3 (11)	—	829	—
61 Pm	—	—	—	—	—	—
62 Sm	—970	—	—	—	—	—
63 Eu	—	—	—	—	—	—
64 Gd	—982	—	—	—	862	—

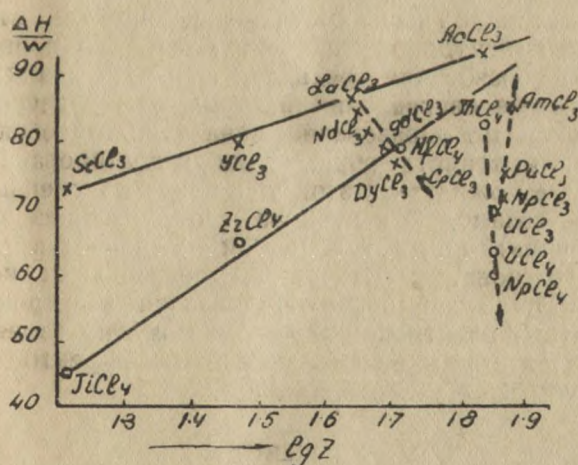


Рис. 1. Изменение теплот образования хлоридов в зависимости от логарифма порядкового номера элемента

нидов изменяется так же, как и у лантанидов. В случае теплот образования газообразных и гидратированных трехзарядных ионов актинидов (так же, как и изменение теплот образования их трихлоридов имеет место обратный порядок изменения по сравнению с лантанидами. Более наглядно такое поведение актинидов видно из рис. 1

и 2, на которых представлены теплоты образования три- и тетрахлоридов, а также двуокисей, отнесенные к эквиваленту, в функции от $\lg z$ (z —порядковый номер элемента) (1). Пунктирная линия на этих рисунках соединяет вышеуказанные величины для лантанидов и актинидов. Стрелкой показано направление увеличения порядкового номера элемента.

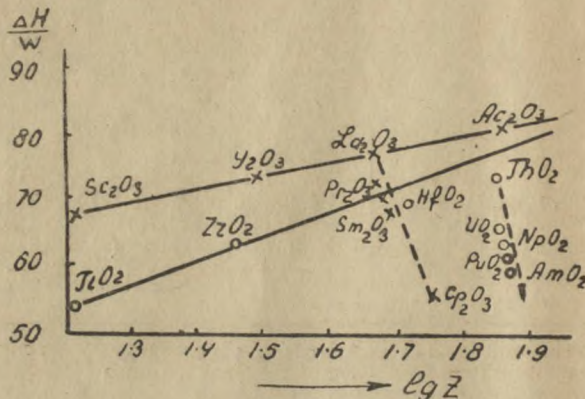


Рис. 2. Изменение теплот образования окислов в зависимости от логарифма порядкового номера элемента.

Такая картина изменения теплот образования соединений и теплот процессов образования ионов актинидов может быть объяснена только соотношением внутриатомных сил притяжения электронов ядром и взаимного отталкивания валентных электронов ближайшими к ядру электронами, так как у них происходит заполнение 5 f -электронного уровня. Можно полагать, что у первых трех валентных электронов актинидов силы отталкивания другими электронами с накоплением 5 f -электронов увеличиваются. Это приводит к увеличению теплоты образования трехвалентных соединений и должно отражаться в том же направлении на теплотах процессов, в результате которых происходит образование иона (теплота образования газообразного иона и теплота образования гидратированного иона) и напротив, следует ожидать с этой точки зрения уменьшения теплового эффекта при взаимодействии иона с окружающей средой (теплота гидратации иона), когда в основном проявляется влияние радиуса уже готового иона. В случае четырехзарядных ионов актинидов соотношение сил взаимного отталкивания электронов и сил притяжения валентных электронов ядром значительно изменяется в сторону последних. Поэтому изменение тепловых эффектов становится аналогичным с таковым у лантанидов.

ВЫВОДЫ

1. Сопоставлен характер изменения теплот образования галогенидов и двуокисей лантанидов и актинидов.

2. Показано, что наличие 5 f -электронов в атоме актинидов резко влияет на ход изменения теплот образования их трехвалентных соединений и теплот процессов образования трехзарядных ионов. Этот ход имеет обратное направление по сравнению с изменением теплот образования соединений лантанидов и четырехвалентных соединений актинидов.

3. Приводятся рассчитанные теплоты образования газообразных и гидратированных ионов, теплоты гидратации ионов некоторых актинидов и энергии кристаллических решеток их хлоридов и двуокисей.

Литература

1. Капустинский А. Ф. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, вып. 6, 568—580, 581—589, 1948.
2. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. Изд. АН СССР, Москва, 1951.
3. Капустинский А. Ф. ЖОХ, 13, вып. 7—8, 497, 1943.
4. Zachariasen W. H. Phys. Rev., 73, 1104, 1948.
5. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L. National Nuclear Energy Series, Div. IV, 14B, Transuran. Elem., Pt. II, 1111, 1949.
6. Westrum E. F., Eyring L. R. J. Am. Chem. Soc., 73, 3396, 1951.
7. Eyring L. R., Lohr H. R., Cunningham B. B. J. Am. Chem. Soc., 74, 1186, 1952.
8. Lohr H. R., Cunningham B. B. J. Am. Chem. Soc., 73, 2025, 1951.
9. Blower L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L. National Nuclear Energy Series, Div. IV, 14B, Transuran. Elem., Pt. II, 861, 1949.
10. Термические константы неорганических веществ. Под редакцией Я. В. Брицке, А. Ф. Капустинского, М.-Л. Изд. Акад. Наук СССР, 1949.
11. Spedding F. H., Miller C. F. J. Am. Chem. Soc., 74, 4195, 1952.
12. Evans M. E. National Nuclear Energy Series Div. IV, 14B, Transuran. Elem., Pt. I, 281, 1949.
13. Westrum E. F., Eyring L. R. National Nuclear Energy Series, Div. IV, 14B, Transuran. Elem., Pt. I, 208, 1949.
14. Westrum E. F., Robinson H. P. National Nuclear Energy Series, Div. IV, 14B, Transuran. Elem., Pt. II, 926, 1949.
15. Westrum E. F. National Nuclear Energy Series, Div. IV, 14B, Transuran. Elem., Pt. II, 926, 1949.
16. Westrum E. F., Eyring L. R. J. Am. Chem. Soc., 74, 2045, 1952.
17. Huber E. J., Holley Ch. E. J. Am. Chem. Soc., 74, 3406, 1952.
18. Braunen. Proc. Chem. Soc., 17, 66; Ch. Z., 1, 1936, 1901.
19. Bommer H., Hohmann E. Z. anorg. allgem. Chem., 248, 357—373, 373—382, 1941.

Кафедра неорганической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ, Л. М. БОЛЬШАКОВА, и Н. М. ТРУШКИН

О ТРИОКСАЛАТАХ НЕКОТОРЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В аналитической химии редкоземельных элементов широко используется осаждение в виде оксалатов. Осаждение оксалатов в присутствии железа, титана, хрома, марганца и других элементов, как было замечено уже давно, приводит к захватыванию этих элементов осадком. Так как склонность таких трехвалентных ионов как Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} к образованию комплексных ионов типа $[\text{M}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ велика, то естественно предположить образование комплексных соединений, состоящих из катиона редкоземельного элемента и комплексного аниона триоксалата трехвалентного металла.

Действительно, как описано Д. И. Рябчиковым и Е. А. Терентьевой (1), и одновременно с которыми было обнаружено одним из нас, при сливании достаточно концентрированных растворов солей редкоземельных элементов с насыщенным раствором триоксалатохромаата калия выпадает зеленого цвета кристаллический осадок в виде мелких ромбоидов. Осадок, образующийся при этом, представляет кристаллогидрат состава $\text{Me} [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ и Nd^{3+} . Редкоземельные элементы после неодима дают белый осадок простого оксалата, который получается за счет внутрисферных заместителей хромооксалата калия.

В настоящей работе мы предприняли попытку получения соединений церия с триоксалатами трехвалентного кобальта, молибдена, титана, железа, ванадия и марганца и на основании сопоставления магнетохимических, электроноструктурных представлений о триоксалатах, а также нашего эксперимента делаем некоторые заключения относительно характера связи в указанных триоксалатах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез исходных триоксалатов трехвалентных металлов

Триоксалатокобальтиат калия был получен по измененной нами прописи из книги Неорганические синтезы (2), так как синтез по указанной прописи не всегда удается.

Растворяют 23,8 г CoCO_3 в горячем растворе 25,2 г щавелевой кислоты, приливая ее к порошку карбоната кобальта. Затем, когда карбонат кобальта полностью переведен в оксалат, что обнаруживается по приобретению осадком однородного нежно-розового цвета, прибавляют раствор 73,7 г $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Объем раствора с осадком должен составлять около 500 мл. Его охлаждают до 40°C и медленно

при интенсивном перемешивании добавляют PbO_2 , до тех пор пока не прекратится шипение при прибавлении по каплям 25 мл ледяной уксусной кислоты; после этого продолжают перемешивание около часа до изменения цвета от красного до темнозеленого. Избыток двуокиси свинца отфильтровывают и осаждают триоксалатокобальтиат калия прибавлением 500 мл спирта.

Триоксалатоферриат калия был получен по прописи, указанной в книге Неорганические синтезы (2).

Триоксалатомолибдениат калия был получен, исходя из трихлорида молибдена, который был превращен в гидроокись путем осаждения аммиаком. Гидроокись была растворена в растворе рассчитанного количества KHC_2O_4 . Нерастворившаяся часть $Mo(OH)_3$ была отфильтрована и из коричневого цвета раствора при приливании спирта были выделены светлорыжевеного цвета мелкие кристаллы соли.

Триоксалатотитаниат калия был получен при использовании раствора сульфата трехвалентного титана, приготовленного по Карякину (3). Из раствора сульфата трехвалентного титана была выделена в инертной атмосфере добавкой едкого калия гидроокись, осадок которой был растворен в растворе рассчитанного количества кислого оксалата калия с образованием рыжево коричневого раствора. Избыток гидроокиси титана был отфильтрован и при прибавлении спирта были выделены рыжевые мелкие кристаллы, похожие по структуре на триоксалатомолибдениат калия.

Триоксалатованадиат калия был получен по Пиццини и Бризи (4) в виде кристаллического, зеленого цвета порошка.

Триоксалатоманганиат калия был выделен по Керману (5) в виде черных на краях с розовой окраской кристаллов.

2. Взаимодействие триоксалатокобальтиата калия с хлористым церием

К насыщенному при температуре около $0^\circ C$ раствору триоксалатокобальтиата калия был прилит концентрированный раствор хлористого церия. При этом выпадал светлорыжевый объемистый осадок, который через некоторое время уплотнялся в порошкообразный. Под микроскопом осадок представлял зеленые кристаллические обломки неопределенной формы. Осадок был отфильтрован, промыт холодной водой и высушен на воздухе.

При изменении концентрации растворов может быть получен характерный кристаллический осадок. Так, при сливании раствора хлорида церия, содержащего 0,008 г $CeCl_3$ в 1 мл и раствора 0,02 г триоксалатокобальтиата калия в 1 мл, сначала осадка не выпадало. Спустя некоторое время происходило образование зеленого кристаллического осадка, совершенно аналогичного под микроскопом осадку триоксалатохромиата церия (смотри рис. 1), описанного Д. И. Рябчиковым и Е. А. Терентьевой (1).

Анализ триоксалатокобальтиата церия $Ce [Co(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$. Сумма окислов $\left(CeO_2 + \frac{Co_2O_3}{3} \right)$ была определена прокаливанием навески соли при $800^\circ C$. Содержание двуокиси церия определялось по Виллард и Юнгу (6), закись-окись кобальта была получена по разности. Кристаллизационная вода и уголекислота были определены обычным методом органического сжигания при поглощении воды серной кислотой и уголекислота едким калием.

0,8212 г вещ.: 0,3630 г $\text{CeO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$; 0,2450 г CeO_2 ; 0,1180 г Co_3O_4 ; 0,6372 г вещ.: 0,2810 г $\text{CeO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$; 0,1930 г CeO_2 ; 0,0880 г Co_3O_4 ; 0,1191 г H_2O ; 0,2931 г CO_2 .
Найдено %: 44,2 и 44,1 $\text{CeO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$; 29,8 и 30,3 CeO_2 ; 14,3 и 13,8 Co_3O_4 ; 18,7 H_2O и 46,0 CO_2 . $\text{Ce}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: $\text{CeO}_2 + \frac{\text{Co}_3\text{O}_4}{3}$ 44,18; CeO_2 30,13 Co_3O_4 14,05; H_2O 18,91 и CO_2 46,23.

3. Взаимодействие триоксалаattoферриата калия с хлористым церием

К насыщенному при температуре около 0°C раствору триоксалаattoферриата калия был прилит концентрированный, охлажденный до той же температуры раствор хлористого церия. Выпадал желтовато-белый осадок, сначала хлопьевидный, затем уплотняющийся в порошкообразный. Осадок был отфильтрован, промыт холодной водой и высушен при комнатной температуре на воздухе.



Рис. 1. Микрофотография триоксалаattoкобальтиата церия

Анализ осадка. Сумма окислов была определена прокаливанием навески при 800°C . Остаток от прокаливания, состоящий из CeO_2 и Fe_2O_3 , был переведен в раствор выпариванием с концентрированной серной кислотой и содержание железа определялось объемным перманганатометрическим методом после восстановления. Содержание CeO_2 было определено по разности между суммой окислов и найденным Fe_2O_3 .

0,2647 г вещ.: 0,1437 г $\text{CeO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; 0,0030 г Fe_2O_3 ; 0,2248 г вещ.: 0,1170 г $\text{CeO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; 0,0022 г Fe_2O_3 . Найдено %: $\text{CeO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 51,3 и 52,4; Fe_2O_3 1,10 и 0,98; CeO_2 53,2 и 51,4. $\text{Ce}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: $\text{CeO}_2 + \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2}$ 49; $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2}$ 15,5; CeO_2 33,5. Найдено молекулярное соотношение $\text{CeO}_2 : \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2} = 20 : 1$ и $22 : 1$.

4. Взаимодействие триоксалатомолибдениата калия с хлористым церием

Получение осадка триоксалатомолибдениата церия проводилось так же, как триоксалатокобальтиата церия. Выпадающий вначале в виде хлопьевидного, затем переходящий в порошкообразный осадок светлорозового цвета был отфильтрован, промыт холодной водой и высушен в эксикаторе, заполненном углекислотой, над серной кислотой в течение двух суток.

Анализ осадка. Сумма окислов была определена, после обработки навески вещества азотной кислотой, прокаливанием при 450°C . Из прокаленной суммы окислов затем извлекалась аммиаком трехокись молибдена с последующим прокаливанием двуокиси церия при 800°C .

0,1570 г вещ.: 0,1005 г $\text{CeO}_2 + \text{MoO}_3$; 0,0538 г CeO_2 . Найдено %: $\text{CeO}_2 + \text{MoO}_3$ 63,6; CeO_2 34,2; MoO_3 28,33. $\text{Ce}[\text{Mo}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Вычислено %: $\text{CeO}_2 + \text{MoO}_3$ 63,2; CeO_2 34,4; MoO_3 28,8.

5. Взаимодействие триоксалатотитаниата калия с хлористым церием

Получение триоксалатотитаниата церия было осуществлено в тех же условиях, что и в предыдущих случаях. Сначала выпадал хлопьевидный, затем переходящий в порошкообразный оранжевого цвета осадок, который под микроскопом представлял оранжевые мелкие кристаллы неопределенной формы. Осадок очень легко окислялся и попытка высушить его в эксикаторе, заполненном углекислым газом, не привела к желаемым результатам. Поэтому осадок после отфильтрования и промывания водой и отжатия между листами фильтровальной бумаги сразу же анализировался.

Анализ осадка. Для того чтобы установить соотношение между двуокисью церия и титана и оксалат-анионом, были взяты две параллельные навески сырого вещества. Первая навеска была растворена в воде, к которой было прибавлено 10 мл серной кислоты (1:1). Для окисления трехвалентного титана в четырехвалентный через раствор продувался воздух, после чего было определено содержание оксалат-аниона титрованием 0,1 н. раствором перманганата калия. Вторая навеска была прокалена при 800°C , и остаток сплавлением с бисульфатом калия был переведен в раствор. Полученный раствор был перенесен в мерную колбу на 100 мл, откуда брались аликвотные части для определения двуокиси церия и титана.

Определение содержания двуокиси церия было проведено так, как уже описано при анализе триоксалатокобальтиата церия.

Двуокись титана была определена перманганатометрическим методом при восстановлении амальгамированным цинком в редукторе Джонса с последующим приемом восстановленного раствора в эрленмейерскую колбу с раствором феррисульфата.

Часть осадка была высушена в эксикаторе, заполненном углекислым газом, и прокалена для определения суммы окислов.

Как видно из нижеприведенных данных, соотношение между составляющими компонентами соединения и процент суммы окислов отвечают комплексному соединению: $\text{Ce}[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, высушенному над серной кислотой.

0,5333 и 0,2641 г вещ.: 0,3031 и 0,1498 г $\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$. $\text{Ce}[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Найдено %: 56,8 и 6,5 $\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$. Вычислено %: 55,7 $\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$. Сырое вещество. Найдено г: CeO_2 0,0685 и 0,0190; TiO_2 0,0319 и 0,0235; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,1197 и 0,0856. Молекулярное соотношение $\text{CeO}_2 : \text{TiO}_2 : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 1:1:3,3 и 1:1:3,3.

6. Взаимодействие триоксالاتоманганиата калия с хлористым церием

Получение осадка триоксالاتоманганиата церия производилось как в предыдущих случаях. Выпавший белый осадок был отфильтрован, промыт и высушен при комнатной температуре.

Анализ осадка. Сумма окислов была определена прокаливанием навески при 800°C. Прокаленная сумма окислов была переведена в раствор, и сульфаты превращались в нитраты. Раствор нитратов был выпарен с азотной кислотой и хлоратом калия. Образующаяся двуокись марганца была отфильтрована, промыта и прокалена при 800°C. Из фильтрата был выделен оксалат церия и также прокален при 800°C.

0,2495 и 0,2475 г вещ.: 0,1190 и 0,1151 г $\text{CeO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$; 0,0956 г CeO_2 . Найдено %: $\text{CeO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ 47,6 и 46,5; CeO_2 39,4 и 38,6; Mn_2O_3 8,2 и 7,8. $\text{Ce}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.
 Вычислено %: $\text{CeO}_2 + \frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{3}$ 54,0; CeO_2 37,4; $\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{3}$ 16,6. Найдено молекулярное отношение $\text{CeO}_2 : \frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{3}$ 2,1:1 и 2:1.

7. Взаимодействие триоксالاتованадиата калия с хлористым церием

Операция получения триоксالاتованадиата церия аналогична предыдущим. Выпадающий сначала хлопьевидный осадок постепенно уплотнялся в порошкообразный серо-коричневого цвета. Осадок был отфильтрован, промыт и высушен при комнатной температуре.

Анализ осадка. Сумма окислов была определена прокаливанием навески осадка при 800°C. Для определения двуокиси церия сумма прокаленных окислов была выпарена с концентрированной серной кислотой. К раствору была прибавлена перекись водорода и церий был осажден в виде оксалата при добавлении щавелевой кислоты.

0,2306 и 0,1475 г вещ.: 0,1165 и 0,0755 г $\text{CeO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$; 0,0750 и 0,0510 г CeO_2 . Найдено %: $\text{CeO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ 50,5 и 51,2; CeO_2 32,5 и 33,8; V_2O_5 18,0 и 16,7. $\text{Ce}[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.
 V_2O_5
 $\text{3H}_2\text{O}$. Вычислено %: $\text{CeO}_2 + \frac{\text{V}_2\text{O}_5}{2}$ 51,6; CeO_2 33,8; $\frac{\text{V}_2\text{O}_5}{2}$ 17,9. Найдено молекулярное отношение $\text{CeO}_2 : \frac{\text{V}_2\text{O}_5}{2}$ 1:1 и 1,1:1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе описанного экспериментального материала прежде всего следует разобрать вопрос о характере взаимодействия водных растворов хлористого церия с триоксалами трехвалентных металлов. Протекает ли это взаимодействие с образованием простого церооксалата или оно связано с осаждением комплексного оксалата.

Образование комплексного оксалата или простого церооксалата будет прежде всего зависеть от величины константы нестойкости комплексного триоксалата трехвалентного металла. В случае малой величины константы нестойкости можно ожидать образование комплексного триоксалата церия, а при ее большой величине вероятнее всего образование простого церооксалата.

Константа нестойкости комплексного иона зависит от природы координативной связи. По мнению К. Б. Яцимирского (7), "...увеличение

степени ковалентности связи внутри комплексного иона приводит к увеличению стабильности комплексного иона по отношению к распаду его на составляющие ионы, т. е. константа нестойкости комплексного соединения меньше, если связи внутри комплекса ковалентные, и больше, если связи—ионные. Вопрос о степени ковалентности или ионности связи в разбираемых нами комплексных триоксалатах приобретает поэтому особую важность.

Наиболее эффективными в смысле познания природы связи, по мнению А. А. Гринберга (8), являются магнитные данные, которые, кстати, для разбираемых комплексных триоксалатов в большинстве известны.

Использование измерений магнитной восприимчивости для изучения комплексных соединений, как общеизвестно, основано на том факте, что электроны, участвующие в образовании ковалентной связи, являются всегда спаренными и ничего не вносят в постоянный магнитный момент молекулы, который меняется, если изменяется число холостых электронов у центрального атома комплекса.

Рассматриваемые в данной работе элементы-комплексообразователи являются элементами с d -электронами. Если связь в комплексе ионная, магнитный момент комплексного иона по величине должен совпадать с магнитным моментом свободного центрального иона. Такое же положение наблюдается и тогда, когда связь в основном гомеоплярна, но осуществляется при посредстве s -и p -электронов. Если же образуются dsp -связи преимущественно ковалентные, то это приводит к изменению магнитного момента комплексного иона, который может даже стать равным нулю, как это наблюдается в случае кобальта.

В случае разбираемых нами ионов-комплексообразователей, характеризующихся координационным числом 6, координационная связь образуется за счет двух d -, одной s -и трех p -орбит.

Схемы распределения электронов, ограничиваясь ячейками внешних слоев для атома ванадия, хрома, марганца, железа, титана и молибдена, в соответствии с правилом Гунда о максимальном размещении числа холостых электронов на d -орбитах, могут быть представлены таким образом.

	3d	4s	4p										
Ti	<table><tr><td>.</td><td>.</td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	.	.				<table><tr><td>.</td><td>.</td></tr></table>	.	.	<table><tr><td></td><td></td><td></td></tr></table>			
.	.												
.	.												
V	<table><tr><td>.</td><td>.</td><td>.</td><td></td><td></td></tr></table>	.	.	.			<table><tr><td>.</td><td>.</td></tr></table>	.	.	<table><tr><td></td><td></td><td></td></tr></table>			
.	.	.											
.	.												
Cr	<table><tr><td>..</td><td>.</td><td>.</td><td>.</td><td>.</td></tr></table>	..	.	.	.	.	<table><tr><td>.</td><td></td></tr></table>	.		<table><tr><td></td><td></td><td></td></tr></table>			
..	.	.	.	.									
.													
Mn	<table><tr><td>.</td><td>.</td><td>.</td><td>.</td><td>.</td></tr></table>	.	.	.	.	.	<table><tr><td>.</td><td>.</td></tr></table>	.	.	<table><tr><td></td><td></td><td></td></tr></table>			
.	.	.	.	.									
.	.												
Fe	<table><tr><td>..</td><td>.</td><td>.</td><td>.</td><td>.</td></tr></table>	..	.	.	.	.	<table><tr><td>.</td><td>.</td></tr></table>	.	.	<table><tr><td></td><td></td><td></td></tr></table>			
..	.	.	.	.									
.	.												

Co	<table><tr><td>..</td><td>..</td><td>.</td><td>.</td><td>.</td></tr></table>	..	..	.	.	.	<table><tr><td>.</td><td>.</td></tr></table>	.	.	<table><tr><td></td><td></td><td></td></tr></table>			
..	..	.	.	.									
.	.												
	<i>4d</i>	<i>5s</i>	<i>5p</i>										
Mo	<table><tr><td>.</td><td>.</td><td>.</td><td>.</td><td>.</td></tr></table>	.	.	.	.	.	<table><tr><td>.</td><td></td></tr></table>	.		<table><tr><td></td><td></td><td></td></tr></table>			
.	.	.	.	.									
.													

Какие же выводы могут быть сделаны относительно числа холостых электронов и характера связи в комплексных триоксалатах вышеупомянутых трехвалентных металлов на основе данных магнитных измерений, наших экспериментальных данных и данных по изотопному обмену.

Комплексы трехвалентного хрома изучались многими исследователями (9). Все его комплексные соединения имеют эффективный магнитный момент, очень близкий к 3,8, что соответствует трем холостым электронам (10).

Если исходить из того, что трехвалентный хром имеет $\mu_B = 3,88$, то можно было бы прийти к выводу, что комплексные соединения трехвалентного хрома имеют внутрисферные связи, обладающие значительной степенью ионности, и константа нестойкости триоксалатохромат-иона должна быть большой величиной. Однако, как указывает А. А. Гринберг (8), „магнитный критерий не может быть прилагает для решения вопроса о природе связи в комплексных соединениях трехвалентного хрома“. Это, вероятно, связано с тем, что структуры предельных типов связи для d^2sp^3 электровалентной и ковалентной имеют одинаковое число холостых электронов.

Таким образом, магнитные данные для хрома не позволяют сделать какого-либо определенного заключения о характере связи в его триоксалате. Более оправдывающими надежды в этом отношении оказались исследования по изотопному обмену, проведенные Лонгом (11), который исследовал взаимодействие $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ с $\text{C}_2^{18}\text{O}_4$ в растворе с помощью радиоактивного изотопа углерода. Это исследование показало, что обмена между оксалат-ионом и хромооксалат-ионом в растворе не происходит и, следовательно, внутрисферные связи в триоксалатохромате калия преимущественно ковалентные.

Электронная структура иона трехвалентного хрома в таком случае должна быть таковой:

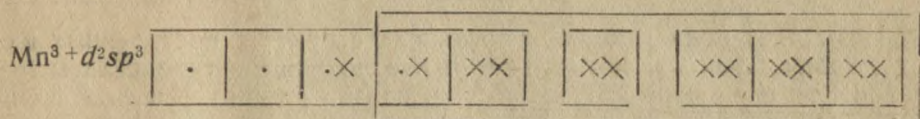
$\text{Cr}^{3+} d^2sp^3$	<table><tr><td>.</td><td>.</td><td>.</td></tr></table>	.	.	.	<table><tr><td>xx</td><td>xx</td></tr></table>	xx	xx	<table><tr><td>xx</td></tr></table>	xx	<table><tr><td>xx</td><td>xx</td><td>xx</td></tr></table>	xx	xx	xx
.	.	.											
xx	xx												
xx													
xx	xx	xx											

Электронная конфигурация Mo^{3+} повторяет электронную конфигурацию Cr^{3+} и магнитные свойства трехвалентного молибдена в аналогичных соединениях сходны со свойствами трехвалентного иона хрома. Магнитные эффективные моменты соединений трехвалентного молибдена приблизительно равны 3,7 μ_B (10) и соответствуют трем непарным электронам, аналогично иону трехвалентного хрома. Тогда его электронная структура будет:

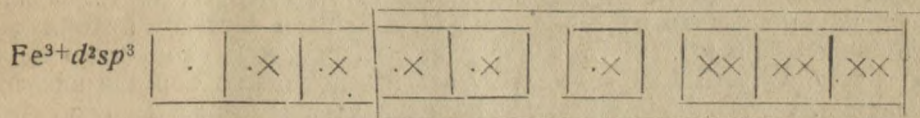
$\text{Mo}^{3+}d^2sp^3$	<table><tr><td>.</td><td>.</td><td>.</td></tr></table>	.	.	.	<table><tr><td>xx</td><td>xx</td></tr></table>	xx	xx	<table><tr><td>xx</td></tr></table>	xx	<table><tr><td>xx</td><td>xx</td><td>xx</td></tr></table>	xx	xx	xx
.	.	.											
xx	xx												
xx													
xx	xx	xx											

Для $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ магнитный момент измерялся Гольденбергом, Видеманном и Дженсоном (12), которые нашли для него значение μ_B 4,81, 4,96, 4,86. Это значение магнитного момента почти точно совпадает с магнитным моментом для свободного иона Mn^{3+} , т. е. центральный атом в комплексном соединении приближается к состоянию свободного иона и координационные связи имеют электро-валентную природу.

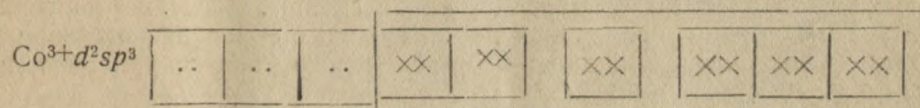
Электронная структура трехвалентного иона марганца с этих позиций будет такова:



Теоретически магнитный момент иона Fe^{3+} должен быть равен 5,92 μ_B . Для $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ экспериментальные исследования приводят к значению μ_B —5,75 (10). Теоретический магнитный момент, как видно, почти совпадает с экспериментальным, т. е. координационная связь в молекуле $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ должна быть преимущественно ионной. Тогда электронная структура Fe^{3+} должна быть представлена так:

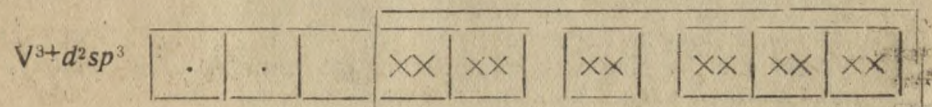


Так как структура комплекса Co^{3+} может быть представлена таким образом:

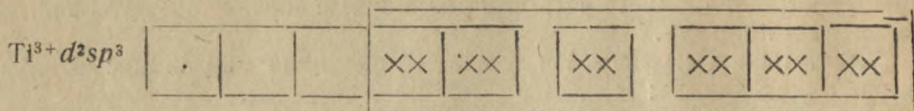


то, очевидно, при условии, что связи d^2sp^3 ковалентны, комплексы трехвалентного кобальта должны быть диамагнитны. Действительно, по данным Джонсона (10), комплекс $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ —диамагнитен. Преобладание степени ковалентности связи в $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ подтверждается и данными Лонга (11) по изотопному обмену между $[Co(C_2O_4)_3]'''$ и $C_2^*O_4''$. В противоположность системе $[Fe(C_2O_4)_3]'''$ — $C_2^*O_4''$, в которой происходит быстро обмен между меченым и простым ионом, в системе $[Co(C_2O_4)_3]'''$ — $C_2^*O_4''$, как и в системе $[Cr(C_2O_4)_3]'''$ — $C_2^*O_4''$ обмена между меченым ионом и простым ионом не обнаруживается.

Ион трехвалентного ванадия имеет, как показано выше, два d -электрона и свободные для образования прочной гибридной d^2sp^3 связи соответствующие орбиты. К сожалению комплексные соединения ванадия магнетохимически очень мало исследованы. Однако, можно предположить, что ион V^{3+} в комплексном соединении $K_3[V(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, которое изоморфно с соответствующими комплексными оксалатами других трехвалентных элементов, имеют аналогичное построение, т. е. его структура такова:



Ион трехвалентного титана имеет один d -электрон. Можно полагать, так как данных о Ti^{3+} в литературе совершенно нет, что, как и в случае ванадия, в комплексном триоксалате трехвалентного титана связи являются преобладающе ковалентными. Тогда ион Ti^{3+} в этом соединении имеет электронную конфигурацию:



Исходя из приведенных электронных структур, построенных в соответствии с данными магнетохимии, рассмотренные триоксалаты трехвалентных элементов можно разбить на две группы. К первой группе мы относим соединения с большой степенью ковалентной координационной связи, ко второй группе — соединения с меньшей степенью ковалентности координационной связи. К первой группе в таком случае могут быть отнесены: триоксалатохромат, триоксалатомолибденат, триоксалатокобальтиат, триоксалатованадиат, и триоксалатотитаниат калия. Ко второй группе следует отнести: триоксалатоферриат и триоксалатоманганиат калия.

Таким образом у соединений, отнесенных к первой группе, степень ковалентности координационной связи которых значительна и величина константы нестойкости мала, должны в растворе преобладать комплексные ионы. Поэтому при сливании раствора хлористого церия и триоксалата $Cr^{3+}, Co^{3+}, Mo^{3+}, V^{3+}$ и Ti^{3+} возможно образование соединений, состоящих из катиона церия и комплексного аниона триоксалата трехвалентного хрома, кобальта, молибдена, ванадия и титана, что мы и наблюдали при проведении эксперимента.

У соединений, отнесенных ко второй группе, степень ковалентности меньше, чем у соединений первой группы. Константа нестойкости этой группы соединений должна быть больше и в растворе их будет значительна диссоциация комплексного иона на простые ионы: $Me(C_2O_4)_3''' \rightleftharpoons Me''' + 3C_2O_4''$. При приливании раствора хлорида церия в этом случае образуется труднорастворимый осадок церооксалата, что вызывает сдвиг равновесия вправо, т. е. распад комплексного иона. Действительно в случае $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ и $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ при приливании раствора хлористого церия, как это следует из наших экспериментальных данных, выпадают осадки простого оксалата церия в большей или меньшей степени загрязненного, вероятно, триоксалатоферриатом и триоксалатоманганиатом церия, причем в связи с большой степенью ионности у триоксалатоферриата калия, чем у триоксалатоманганиата калия полученное отношение SeO_2 к $\frac{Fe_2O_3}{2}$ меньше (1 : 20), чем отношение SeO_2 к $\frac{Mn_2O_3}{3}$ (1 : 2).

Таким образом наши опытные данные находятся в полном согласии с данными магнетохимии и экспериментальными данными по изотопному обмену.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии концентрированных растворов триоксалатов $Co^{3+}, Mo^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}$ и Ti^{3+} с концентрированным раствором хлористого церия, вероятно, образуются осадки состава $Se[Me(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$. Это указывает на наличие преобладания степени ковалентности в координационной связи данных ацидокомплексов.

2. При взаимодействии концентрированных водных растворов триоксалатов Fe^{3+} и Mn^{3+} с хлористым церием образуются осадки главным образом простого оксалата церия, что связано с преобладанием в триоксалатоферриат-и триоксалатоманганиат-анионе ионного характера координационной связи.

Литература

1. Рябчиков Д. И. и Терентьева Е. А. Изв. АН СССР, 1, 1949.
2. Неорганические синтезы, сб. 1, Изд. Ин. лит., Москва, 1951, 40.
3. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы, Госхимиздат, Москва, 1947, 512.
4. Piccini, Brizzi. Z. anorg. Chem., 19, 402, 1899.
5. Kehrman u Gmelin-Krauts, Handbuch. d. anorg. Chem. Bd. III, Abt. I 358, 1907.
6. Willard, Young по Гиллебранд и Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, Москва, 1937, 479.
7. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений, Москва, Изд-во АН СССР, 1951.
8. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, М.-Л., 1945.
9. Bhatnager, Prakash, Hamid. J. Chem. Soc., 1938, 1428.
10. Сельвуд. Магнетохимия, 1949, 155—193.
11. Long. J. Am. Chem. Soc., 63, 1353, 1941.
12. Goldenberg и др. Trans. Faraday Soc., 36, 847, 1940.

Кафедра неорганической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

В. В. СЕРЕБРЕННИКОВ, М. А. ПАДАЛКА и И. С. ЛЕВИН

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ НИТРАТА ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ И НЕКОТОРЫХ НИТРАТОВ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ АЗОТНОКИСЛЫМ РАСТВОРОМ И ЭФИРОМ

Общей теории экстракции нитратов из азотнокислых растворов эфиром (серным) и другими органическими растворителями в настоящее время не существует. Экспериментальные данные по этому вопросу не многочисленны и зачастую противоречивы^{*}). Единственным установленным фактом следует считать, что при экстрагировании нитрата того или иного элемента из азотнокислых растворов важнейшим фактором является концентрация азотной кислоты или нитрата другого элемента. С увеличением концентрации азотной кислоты или нитрата другого элемента возрастает переход извлекаемого элемента в слой органического растворителя.

В качестве органических растворителей для экстракции из азотнокислых растворов в литературе указываются: низшие эфиры, спирты, сложные эфиры, кетоны и бутилфосфат (1, 2, 3, 4). В большинстве случаев это вещества, содержащие кислород и имеющие сравнительно небольшой молекулярный вес. Экспериментально установлено также, что степень экстракции увеличивается с уменьшением молекулярного веса внутри определенного класса органического растворителя. Так, например, для экстракции церинитрата из азотнокислых растворов по уменьшению степени экстракции простые эфиры могут быть расположены в следующий ряд: этиловый эфир, пропиловый эфир, бутиловый эфир и т. д. Органические растворители нормального строения, как правило, обладают худшей экстракционной способностью, чем органические растворители изостроения. Однако в настоящее время еще нельзя предусмотреть безошибочно: какой тип органического растворителя будет пригоден для извлечения из азотнокислого раствора того или иного нитрата. Если извлечение церинитрата из азотнокислого раствора протекает более полно с помощью этилового эфира, то для извлечения тория более эффективно могут быть употреблены кетоны, спирты и с меньшей степенью эффективности — этиловый эфир (1).

Несмотря на большое количество описанных в литературе органических растворителей, применяемых для экстрагирования из азотнокислых растворов, более широкое использование получил этиловый эфир, который не лишен некоторых недостатков при употреблении. Основными недостатками эфира как экстрактора являются: огнеопасность и взрывчатость его смесей с нитратами церия (4) и уранила.

^{*}) Когда эта работа находилась в печати появилась сводная статья Кузнецова, рассматривающая этот вопрос, в Усп. хим. 1954, вып. 6.

Взрывоопасность смесей эфира с цери-нитратом и уранил-нитратом, однако, можно устранить при тщательной (специальной) очистке этилового эфира от перекисных органических соединений (1,5,6,7,8).

Установлено, что из азотнокислых растворов эфиром хорошо экстрагируются: Ce^{4+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Au^{3+} и из насыщенных нитратом лития растворов— Sc^{3+} . Этиловым эфиром хорошо также экстрагируются фосфорные и фосфорномолибденовые кислоты в отличие от ванадиевой кислоты, которая переходит в эфирный слой в количестве 1—2%. В очень малых количествах (не более 15%, а в большинстве менее 1%) переходят в эфирный слой нитраты: Cu^{2+} , Ag^+ , Be^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^+ , Ge^{4+} , Pb^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mo^{6+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (1).

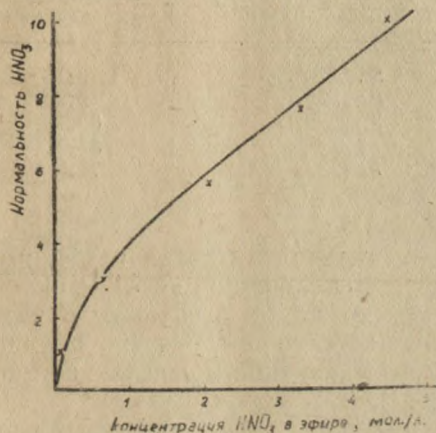


Рис. 1. Кривая распределения азотной кислоты между водой и эфиром

Интересно отметить поведение азотной кислоты по отношению к эфиру. Как это следует из рис. 1, переход в эфирный слой возрастает с увеличением ее концентрации (1,3). Переход азотной кислоты в эфирный слой зависит в значительной степени от присутствия нитратов: насыщенные растворы нитратов обычно увеличивают степень извлечения ее эфиром, влияние малых концентраций нитратов, вероятно, зависит от природы в нитрате металла. Ярким примером увеличения степени извлечения

азотной кислоты эфиром являются азотнокислые растворы нитрата лития. При насыщении азотной кислоты нитратом лития степень извлечения ее эфиром повышается от 56 до 87%.

Нашими данными, помещенными в настоящей статье, и данными других исследователей (1,3) также установлено, что на экстракцию Th^{4+} , Au^{3+} , Sc^{3+} , UO_2^{2+} , и Ce^{4+} из азотнокислых растворов оказывают благоприятное действие добавки различных нитратов. Например, из 8 N азотнокислого раствора Th^{4+} извлекается всего на 34%, при насыщении же раствора нитратом цинка степень извлечения увеличивается до 80,9%. Насыщение растворов нитрата тория в 1 M азотной кислоте нитратами различных металлов, как это следует из данных табл. 1, в разной степени отражается на переход нитрата тория в эфирный слой. Такое положение, как мы покажем далее, зависит, с одной стороны, от растворимости добавки нитрата металла, с другой,—от поляризационных особенностей катиона, образующего нитрат.

Нитрат уранила из 8 N азотнокислого раствора экстрагируется на 64%, а при насыщении 1 M азотнокислого раствора (1): LiNO_3 —на 98%, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ —на 98,4%, NH_4NO_3 —на 67,6%; без этих добавок процент экстрагирования достигает лишь 5,5.

Относительно механизма перехода в эфирный слой из азотнокислых растворов нитратов тория, уранила, скандия, трехвалентного золота и четырехвалентного церия при насыщении нитратами других металлов в литературе высказываются две точки зрения.

В 1950 г. Р. Бок и Е. Бок (1) было высказано предположение, что указанные элементы экстрагируются в виде простых нитратов.

Однако этому предположению противоречит ряд фактов; одним из таких фактов является, например, незначительная растворимость нитратов упомянутых нами выше элементов в эфире, за исключением нитрата тория, растворимость которого в эфире довольно значительна и равна 36 г/литре.

Таблица 1

Распределение нитрата тория между эфиром и 1М раствором азотной кислоты, насыщенным различными нитратами металлов, при 20°C (1)

Исходный раствор насыщенный	Процент распределения*)	Исходный раствор насыщенный	Процент распределения
LiNO_3	56.5	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.18
NaNO_2	0.67	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.08
KNO_3	0.15	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	80.9
NH_4NO_3	0.36	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	54.1
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	43.8	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	73.6
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	56.9		

С другой стороны, считается, что переход нитратов в эфирный слой связан с образованием комплексных соединений, которые склонны к определенному распределению между водой и эфиром. В частности по отношению церинитрата рядом авторов доказано предположение о переходе в эфирный слой комплексной кислоты состава $\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (8) или $\text{H}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ (3).

В связи с этим нами сделано предположение, что в эфирный слой могут переходить комплексные соединения близкие по составу $\text{Me}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Это предположение основано на том, что нитраты кальция и магния нерастворимы в эфире, при экстрагировании же церинитрата в их присутствии в эфирном слое обнаружены оба эти элемента, причем соотношение $\text{Ce}:\text{Mg}$ было близким к единице.

Против этого предположения, однако, можно высказать некоторые возражения.

Прежде всего следует иметь в виду, что данные о растворимости нитратов кальция и магния в эфире, насыщенном водой (в эфире растворяется около 2% воды) отсутствуют. При условии экстрагирования церинитрата из азотнокислых растворов эфир естественно будет насыщен водой и растворенная в эфире вода возможно будет несколько растворять нитраты кальция или магния. В противоречии с этим предположением находятся экспериментальные данные Бока (1) по экстрагированию тория в присутствии нитрата цинка, согласно которых отношение Th к Zn в эфирном слое равно 1:0,2.

Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее, так как он принципиально касается не только экстракции эфиром церинитрата, но и Sc^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Au^{3+} , т. е. вносит некоторую ясность в природу процесса экстрагирования.

Если в эфирный слой переходят комплексные соединения состава $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, то эти соединения должны хорошо растворяться в эфире. Для определения растворимости этих соединений в эфире нами были синтезированы: $\text{Mg}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, $\text{Ca}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ и $\text{Zn}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, которые действительно растворялись в эфире, предварительно насыщенном 6 N азотной кислотой.

*) Обозначение см. стр. 31.

Для раствора соли магния $\text{Mg}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ был установлен состав твердого остатка. Навеска гексанитратоцерията магния взбалтывалась с 20 мл эфира, насыщенного азотной кислотой, эфирный слой был отделен и 10 мл его смешивалось с водой. После удаления эфира из этой смеси испарением раствор был выпарен и сухой остаток прокален до окислов, которые взвешивались после остывания в эксикаторе. Полученные окислы выпариванием с серной кислотой были переведены в раствор и церий осаждался в виде оксалата. Оксалат церия прокаливался при 800° до двуокиси. Окись магния была определена по разности. В некоторых случаях после удаления эфира и восстановления перекисью водорода церий был осажден в виде оксалата и оксалат прокален до двуокиси церия. В фильтрате магний осаждался в виде MgNH_4PO_4 и прокаленный до $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ взвешивался.

Найдено г: $\text{CeO}_2 + \text{MgO} - 0,0256$, $\text{CeO}_2 - 0,0184$, $\text{MgO} - 0,0072$, соотношение $\text{Mg} : \text{Ce} = 1,8 : 1$; $\text{CeO}_2 - 0,0096$ и $0,0134$, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 - 0,0134$ и $0,0175$, соотношение $\text{Mg} : \text{Ce} = 2 : 1$ и $2,05 : 1$.

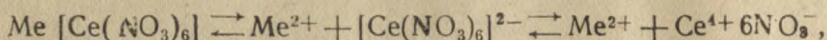
Эти данные показывают, что в эфирный слой магний переходит в большем количестве, чем требуется по теории из расчета на комплексное соединение $\text{Mg}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Поэтому мы были вынуждены установить растворимость нитрата магния в эфире, насыщенном 6N азотной кислотой. Оказалось, что в 1 литре такого раствора при 20°C растворяется около 0,16 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Вводя эту поправку в вышеприведенные данные, получаем почти теоретическое соотношение $\text{Ce} : \text{Mg} = 1 : 1$.

Таким образом, можно считать, что при достаточной концентрации в растворе двухвалентного металла церинитрат переходит в эфирный слой, если неполностью, то хотя бы частично, особенно при экстрагировании из слабокислых растворов в виде комплексного соединения типа $\text{Me}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Основываясь на этом, мы склонны сделать заключение, что основным фактором, обуславливающим степень распределения комплексного соединения между двумя несмешивающимися жидкостями, является устойчивость молекулы данного соединения в этих жидкостях, которая может быть охарактеризована константой нестойкости комплексного соединения в обеих жидкостях, с одной стороны, и константой диссоциации соединения на простые и комплексные ионы, — с другой стороны. Обе эти константы зависят от условий существования соединения в растворе: диэлектрической постоянной растворителей, концентрации посторонних электролитов, состава посторонних электролитов и их особенностей.

Общеизвестно, что большие диэлектрические постоянные некоторых растворителей способствуют распаду соединений, растворенных в них, на части потому, что они понижают электростатическую работу разделения ионов. Вероятность распада молекулы на ионы определяется прежде всего электрической асимметрией связи соединения, т. е. величиной его дипольного момента и величиной диэлектрической постоянной среды. Чем больше эти величины, тем больше вероятность распада молекулы соединения на ионы. В общем можно сказать, что в полярных растворителях сильно деформированные молекулы распадаются на ионы труднее, чем мало деформированные. В малополярных растворителях более характерно растворение с распадом на молекулы и атомы; причем склонность диссоциировать на молекулы или атомы увеличивается у соединений по мере роста их деформируемости.

Эти теоретические положения могут быть применены к объяснению экстракции органическими растворителями нитрата церия (4), тория, уранила и скандия в присутствии различных нитратов из азотнокислых растворов.

Считая переход нитратов перечисленных элементов из азотнокислых растворов в органический растворитель связанным с комплексообразованием, мы делаем попытку объяснить этот переход различной устойчивостью комплексных соединений в несмешивающихся друг с другом жидкостях. Надо полагать, что при экстракции комплексные соединения, как например, у церия — $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, $\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ или $\text{H}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в малополярных растворителях в частности в эфире (Е—4,36) не диссоциируют или диссоциируют в значительно меньшей степени, чем в воде на ионы по схеме:



а растворяется с образованием сольватированных молекул.

Поскольку экстракция тем эффективнее, чем более устойчиво комплексное соединение в растворе, т. е. чем меньше оно распадается на ионы, то при ее осуществлении необходимо стремиться увеличивать степень деформируемости молекул этих соединений. Это может быть достигнуто при замене катиона внешней сферы комплексного соединения на более сильно поляризующий катион, если этот катион не склонен давать с нитрат-ионом более устойчивого ацидокомплекса, чем экстрагируемый ацидокомплексный ион.

В настоящей работе мы делаем попытку подтвердить все высказанные положения материалами собственных исследований и литературных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения распределения церинитрата между эфиром и водным раствором 10 мл раствора церинитрата определенной кислотности и с определенным содержанием нитрата того или иного металла и 10 мл эфира были помещены в делительную воронку, оканчивающуюся калиброванным отростком с краном. После трех-пятиминутного встряхивания и отстаивания водный слой был отделен от эфирного слоя.

Содержание церинитрата в эфирном слое было определено испарением 5 мл пробы с последующим растворением остатка в 30 мл десстиллированной воды. Из раствора церий был осажден в виде гидроокиси или оксалата. Промытый осадок прокаливался до постоянного веса при 800—900° и взвешивался в виде двуокиси.

Содержание церинитрата в водном слое после удаления эфира барботажом воздуха при 50°С определялось обратным титрованием перманганатом калия, прибавленного в избытке титрованного раствора перекиси водорода; растворы при этом содержали 2—3 М азотной кислоты.

Все опыты проведены при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ с ошибкой при дублировании экстракции $\pm 1\%$. Концентрация исходного раствора церинитрата около 0,1 М.

Результаты опытов по распределению церинитрата между азотнокислыми растворами нитратов металлов первой группы периодической системы и эфиром приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены данные по распределению церинитрата между слабо азотнокислыми растворами нитратов металлов второй и третьей группы периодической системы и эфиром, а в табл. 3 — между 3 М азотнокислыми растворами тех же металлов и эфиром.

Таблица 2

Распределение церинитрата между растворами нитратов металлов в азотной кислоте и эфиром

№ опыта	Наименование добавки	Нормальность раствора		α	Р%	
		азотной кислоты	добавки			
1	Нитрат лития	0.3	5.7	0.11	9.9	По Баку(1)
2	Нитрат лития	0.6	5.4	0.15	13.0	
3	Нитрат лития	1.0	Насыщенный	0.31	23.9	
4	Нитрат лития	3	1.5	6.41	86.5	
5	Нитрат лития	3	3	12.72	92.7	
6	Нитрат натрия	0.3	5.7	Эфирный слой слабожелтый		
7	Нитрат натрия	0.3	Насыщенный	0.20	16.6	
8	Нитрат натрия	3	1.5	3.17	75.9	
9	Нитрат натрия	3	3	6.41	86.6	
10	Нитрат калия	0.3	Насыщенный	—	—	
11	Нитрат калия	3	1	0.52	34.0	
12	Нитрат калия	3	<3 насыщенный	0.78	43.8	
13	Нитрат рубидия	3	1.5	0.25	20	
14	Нитрат цезия	3	<3 насыщенный	0.19	16	
15	Нитрат аммония	0.3	Насыщенный	—	—	
16	Нитрат аммония	1	Насыщенный	0.095	8.7	
17	Нитрат аммония	3	3	0.52	34.0	По Баку (1)
18	Нитрат аммония	3	Насыщенный	5.37	84.3	По Баку (1)
19	Нитрат серебра	0.3	Насыщенный	0.04	4.0	
20	Нитрат серебра	3	1.5	1.34	57.2	
21	Азотная кислота	3	—	0.56	35.9	
22	Азотная кислота	1	—	0.005	0.5	

Коэффициент распределения α (пятая графа таблиц), как и в других работах, соответствует:

$$\alpha = \frac{C_{\text{эф.}}/V_{\text{эф.}}}{C_{\text{вод.}}/V_{\text{вод.}}},$$

а процент распределения (шестая графа таблиц)

$$P = \frac{100\alpha}{1+\alpha} \%$$

Рассмотрение данных табл. 2 показывает, что более сильное влияние на переход церинитрата из азотнокислого раствора в эфирный слой оказывает нитрат лития. При сопоставлении опыта 3 (1 М азотнокислый раствор, насыщенный нитратом лития) этой таблицы с опытом 22 (1 М азотная кислота) можно заметить, что коэффициент распределения в первом случае в 47 раз больше, чем во втором. В то же время у 3 М азотнокислых растворов (верно при относительно в два—четыре раза меньших количествах добавки) коэффициент

Таблица 3

Распределение церинитрата между растворами нитратов двух- и трехвалентных металлов и этиловым эфиром при малой кислотности среды

№ опы-та	Наименование добавки	Нормальность раствора		α	Р%
		азотной кислоты	добавки		
1	Нитрат магния	0.3	1.0	0.24	19.0
2	Нитрат магния	0.3	3.0	0.56	34.4
3	Нитрат магния	0.3	6.0	0.74	46.5
4	Нитрат магния	0.3	Насыщенный	13.6	93.0
5	Нитрат кальция	0.3	5.7	1.34	57.2
6	Нитрат бария	0.3	Насыщенный	—	—
7	Нитрат меди (2)	0.3	2.85	0.08	7.4
8	Нитрат цинка	0.3	1.0	0.13	11.9
9	Нитрат цинка	0.3	3.0	0.34	25.6
10	Нитрат цинка	0.3	6.0	1.41	58.5
11	Нитрат цинка	0.3	Насыщенный	2.20	65.0
12	Нитрат кадмия	0.3	1	0.19	15.6
13	Нитрат кадмия	0.3	3	0.32	24.5
14	Нитрат кадмия	0.3	6	1.07	51.8
15	Нитрат кадмия	0.3	Насыщенный	3.68	78.6
16	Нитрат никеля	0.3	1	0.08	7.4
17	Нитрат никеля	0.3	3	0.20	16.8
18	Нитрат никеля	0.3	6	0.31	26.6
19	Нитрат никеля	0.3	Насыщенный	0.48	29.4
20	Нитрат свинца	0.3	Насыщенный	—	—
21	Нитрат алюминия	0.3	5.7	0.91	47.6

распределения увеличивается в 2—2,5 раза. Однако действие добавки нитрата лития, что вытекает из сопоставления опытов 3, 4, 5 табл. 2, более эффективно сказывается на процент распределения в 3 М азотно-кислых растворах, в которых влияние концентрации добавки приблизительно соответствует изменению процента распределения с увеличением концентрации азотной кислоты.

Добавки нитратов остальных щелочных металлов, исключая нитрата натрия, к слабокислым азотнокислым раствором (0,3 М) не оказывают влияния на переход церинитрата в эфирный слой: 5,7 М растворы нитрата натрия (опыт 6, табл. 2) при встряхивании с эфиром окрашивают эфирный слой в слабожелтый цвет, насыщенные же растворы нитрата калия и аммония не отдают совершенно церинитрата в эфирный слой, который при встряхивании с этими растворами остается бесцветным. Переход в эфирный слой из насыщенного нитратом натрия 0,3 М азотнокислого раствора значительно больший ($P=16,6\%$), чем из 5,7 М раствора. Несколько меньше, чем нитрат лития и натрия, оказывает влияние на переход церинитрата в эфирный слой насыщение раствора нитратом серебра (опыт 19, табл. 2).

Добавка нитрата натрия к 3 М азотнокислым растворам, хотя и в меньшей степени, чем нитрат лития (сравните опыты 4, 5, 8, 9 табл. 2),

заметно увеличивает процент распределения, который лишь на 6% меньше такового у растворов азотной кислоты с равной суммарной концентрацией по нитрат-иону. Добавки нитрата калия снижают процент распределения церинитрата из 3 М азотнокислых растворов и только при насыщении раствора этой добавкой происходит заметное его увеличение. При тех же условиях добавки нитрата рубидия и цезия значительно снижают величину процента распределения. Нитрат серебра действует аналогично нитрату лития и натрия, но в меньшей степени (сравните опыты 4, 5, 8, 9, 10, табл. 2).

Довольно своеобразное действие добавки нитрата аммония можно проследить, сравнивая опыты 17, 18 и 21, табл. 2. В то время как 3 М добавка нитрата аммония к 3 М азотнокислому раствору несколько снижает процент распределения, насыщенные нитратом аммония 3 М азотнокислые растворы имеют относительно большой процент распределения (84%).

Все нами исследованные нитраты двухвалентных металлов, исключая нитрата бария и свинца, а также нитрат алюминия способствуют переходу церинитрата из слабоазотнокислых растворов (0,3 М) в эфирный слой значительно больше, чем нитраты одновалентных металлов (сравните табл. 2 и 3). Во всех этих случаях с увеличением концентрации нитрата металла процент распределения возрастает. Увеличение концентрации добавки нитрата магния, цинка и кадмия (от 1 до 6 N раствора) приводит к возрастанию процента распределения почти пропорционально изменению концентрации. При насыщении раствора указанными добавками резкое действие на изменение коэффициента распределения оказывает нитрат магния. Насыщенный раствор нитрата магния почти полностью отдает церинитрат в эфирный слой ($P=93\%$). Процент распределения у насыщенных растворов нитрата цинка ($P=65\%$) и нитрата кадмия ($P=78,6\%$) отличается от процента распределения 6 N растворов сравнительно на небольшую величину. Такое поведение особенно ярко проявляется у нитрата никеля, при насыщении раствора которым процент распределения достигает всего 29,4%. Добавка нитрата меди (2,85 N) по сравнению с другими добавками нитратов двухвалентных металлов увеличивает процент распределения незначительно ($P=7,4\%$), но все же больше, чем нитрат одновалентного серебра. Наконец, добавка нитрата алюминия по сравнению с однозначной добавкой нитрата магния несколько увеличивает переход церинитрата в эфирный слой.

Добавка двухвалентного металла к 3 М азотнокислым раствором, если ее концентрация в растворе меньше концентрации кислоты, как правило, уменьшает процент распределения (сравните опыт 21, табл. 2 с опытами 2, 9, 11, 15, 21, 26, 27 табл. 4). Когда концентрация добавки в растворе превышает концентрацию кислоты, процент распределения становится близким к проценту распределения для 3 М растворов азотной кислоты или значительно его превышает. Особенно показательным в этом отношении являются опыты 1, 6 и 19, табл. 4 при добавке нитрата магния или кальция, превышающей концентрацию кислоты в два раза и при добавке нитрата ртути, превышающей концентрацию азотной кислоты в три раза. Точно также добавка нитрата магния, цинка, кадмия и никеля, превышающая концентрацию азотной кислоты в два раза (опыт 4, 13, 17, 23, табл. 4) вызывает повышение процента распределения до величины процента распределения азотнокислых растворов, имеющих концентрацию кислоты, равную сумме концентрации кислоты и добавки (в случае нитрата магния).

Таблица 4

Распределение церинитрата между растворами нитратов двух- и трехвалентных металлов и этиловым эфиром при значительной кислотности среды

№ опыта	Наименование добавки	Нормальность раствора		P %
		азотной кислоты	добавки	
1	Нитрат магния	1.5	3	1.0
2	Нитрат магния	3	1	0.33
3	Нитрат магния	3	3	1.74
4	Нитрат магния	3	6	17.7
5	Нитрат магния	3	Насыщенный	10.9
6	Нитрат кальция	1.5	3	0.7
7	Нитрат кальция	3	3	3.72
8	Нитрат кальция	3	Насыщенный	30
9	Нитрат бария	3	Насыщенный	0.19
10	Нитрат меди (2)	3	1.5	1.25
11	Нитрат цинка	3	1	0.27
12	Нитрат цинка	3	3	0.7
13	Нитрат цинка	3	6	3.14
14	Нитрат цинка	3	Насыщенный	5.8
15	Нитрат цинка	3	1	0.31
16	Нитрат кадмия	3	3	0.56
17	Нитрат кадмия	3	6	1.26
18	Нитрат кадмия	3	Насыщенный	2.76
19	Нитрат ртути (2)	1	3	—
20	Нитрат ртути (2)	3	3	1.67
21	Нитрат никеля	3	1	0.37
22	Нитрат никеля	3	3	0.60
23	Нитрат никеля	3	6	1.30
24	Нитрат никеля	3	Насыщенный	12.0
25	Нитрат кобальта (2)	3	3	1.74
26	Нитрат свинца	3	1	0.21
27	Нитрат свинца	3	Насыщенный	0.18
28	Нитрат алюминия	3	3	3.15
29	Нитрат церия (3)	3	3	1.82
30	Нитрат железа	3	3	3.15

Насыщенные добавками нитратов магния, кальция, цинка, кадмия и никеля 3 М азотнокислые растворы имеют процент распределения более 80% (опыты 5, 8, 14, 18, 24, табл. 4) и особенно он высок для 3 М азотнокислых растворов нитрата магния и кальция (опыты 5 и 8, табл. 4). Действие добавки нитрата меди (опыт 10, табл. 4) аналогично таковому для нитрата серебра (опыт 20, табл. 2) и тем самым несколько отличается от остальных нитратов двухвалентных металлов.

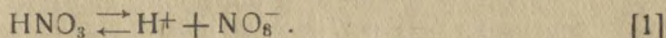
При равной концентраций 3 М азотнокислых растворов и добавки нитратов цинка, кадмия, ртути и никеля (опыты 12, 16, 20, 22, табл. 4) процент распределения приблизительно соответствует таковому для 3 М азотнокислого раствора, однако для нитратов кальция, магния и кобальта (опыты 3, 7, 25, табл. 4) он колеблется между 60 и 80%.

При равных условиях для добавок трехвалентных нитратов (опыты 28, 29, 30, табл. 4) процент распределения выше, чем у нитратов двухвалентных металлов; причем при добавке к 3 М азотнокислому раствору нитрата алюминия и железа он на 11% выше (P—75,9%), чем при добавке нитрата трехвалентного церия.

О КОНСТАНТЕ НЕСТОЙКОСТИ ГЕКСАНИТРАТОЦЕРИЕВОЙ КИСЛОТЫ

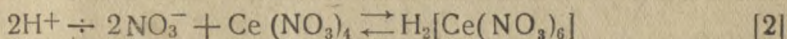
Как указано выше, при встряхивании водных растворов азотной кислоты с эфиром происходит частичный ее переход в эфирный слой. Зависимость перехода азотной кислоты в эфирный слой от концентрации кислоты представлен на рис. 1.

При соприкосновении эфира с водным раствором азотной кислоты наступает подвижное равновесие, которое может быть выражено уравнением:

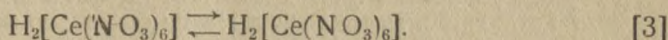


(в эфире) (в воде)

Одновременно в водном растворе церинитрата будет иметь место равновесие:



и распределение гексанитратоцериевой кислоты между водой и эфиром:



(в воде) (в эфире)

Константа равновесия для уравнения [1] будет соответствовать:

$$K_{\text{HNO}_3} = [\text{H}^+] \frac{C_{\text{ив}}}{C_{\text{эф}}} \quad (4)$$

где $C_{\text{ив}}$ — концентрация ионов NO_3^- в воде и $C_{\text{эф}}$ — концентрация молекул азотной кислоты в эфире.

Рассчитанная нами при использовании данных Р. Бок и Е. Бок (1) по уравнению [4] с учетом коэффициента активности эта константа имеет следующие значения:

Нормальность азотной кислоты	K_{HNO_3}
1	5.2
2.95	4.5
5.44	6.3
7.55	5.8

Среднее значение $K_{\text{HNO}_3} = 5.65$.

Из реакции [2] константа диссоциации будет:

$$K_{\text{кв}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_4] [\text{NO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_4] [\text{NO}_3^-]^2}{C_{\text{кв}}} \quad (5)$$

где $C_{\text{кв}}$ — концентрация гексанитратоцериевой кислоты $\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ в водной фазе.

Распределение гексанитратоцериевой кислоты между водой и эфиром может быть охарактеризовано выражением:

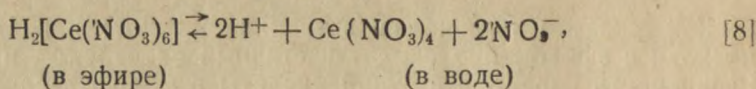
$$\frac{C_{\text{кэф}}}{C_{\text{кв}}} = K_p = \alpha \quad (6)$$

где $C_{\text{кэф}}$ — концентрация гексанитратоцериевой кислоты в эфире.

Уравнение [6] в комбинации с уравнением [5] дает возможность исключить величину $C_{\text{кв}}$, которую невозможно определить экспериментально, и представить его следующим образом:

$$K_1 = \frac{K_{\text{кв}}}{K_p} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_4] [\text{NO}_3^-]^2}{C_{\text{кэф}}} \quad (7)$$

Очевидно, эта константа характеризует равновесие;



т. е. энергию взаимодействия в водном растворе между нитрат-ионом, церинитрат-анионом и водородным ионом с образованием из них комплексного соединения в эфире.

Для экспериментального определения K_1 могут быть использованы уравнения [4] и [7], т. е. объединяющее эти уравнения выражение:

$$K_1 = \frac{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4] \cdot K_{\text{HNO}_3}^2 \cdot C_{\text{HNO}_3}^2}{C_{\text{кэф}}} \quad [9]$$

$$\text{или} \quad \frac{C_{\text{кэф}}}{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{в}}} = \frac{K_{\text{HNO}_3}^2}{K_1} \cdot C_{\text{HNO}_3, \text{эф}}^2 \quad [10]$$

где $C_{\text{HNO}_3, \text{эф}}$ — концентрация азотной кислоты в эфирном слое.

Если обозначить исходную концентрацию $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ в воде через $C_{\text{в}}$ в г-молях на литр, а общий объем водной фазы через $V_{\text{в}}$, объем эфира через $V_{\text{эф}}$ и $C_{\text{эф}}$ — концентрацию Ce^{4+} в эфире в г-молях на литр, то

$$[\text{Ce}^{4+}]_{\text{в}} = [\text{Ce}^{4+}]_{\text{общ.}} - [\text{Ce}^{4+}]_{\text{эф.}} \quad \text{или} \quad [\text{Ce}^{4+}]_{\text{в}} = \frac{C_{\text{в}} \cdot V_{\text{в}} - C_{\text{эф}}}{V_{\text{в}}};$$

$$C_{\text{HNO}_3, \text{эф.}} = \frac{C_{\text{HNO}_3, \text{общ.}} \cdot V_{\text{эф.}} - 2C_{\text{эф.}}}{V_{\text{эф.}}},$$

так как $[\text{HNO}_3]_{\text{эф}} = [\text{HNO}_3]_{\text{общ.}} - 2[\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$; наконец,

$$C_{\text{кэф}} = \frac{C_{\text{эф}}}{V_{\text{эф}}} \quad \text{и} \quad C_{\text{HNO}_3, \text{в}} = C_{\text{HNO}_3, \text{общ.}} - C_{\text{HNO}_3, \text{эф.}}$$

Таблица 5

Данные равновесного распределения азотной кислоты и церинитрата между водным раствором и эфиром

$V_{\text{раствора}} = 10$ мл и $V_{\text{эфира}} = 10$ мл

Исходные концентрации г-мол/литре		Найдено $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ в миллимо- лях в эфир- ном слое	Равновесные концентрации г-мол/литре			K_1
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ в водной фазе $C_{\text{в}}$	азотная кис- лота в вод- ной фазе $C_{\text{HNO}_3, \text{общ.}}$		$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ в водной фазе	концентра- ция HNO_3 в эфирном слое $C_{\text{HNO}_3, \text{эф.}}$	концентра- ция $\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ в эфирном слое $C_{\text{кэф.}}$	
0.1	1.0	0.011	0.099	0.0 *	0.0011	23.2
0.1	3.0	0.39	0.061	0.65*	0.039	16.2
0.1	4.0	0.69	0.031	1.26	0.069	22.7
0.1	5.0	0.88	0.012	1.82	0.088	18.8
0.1	6.0	0.93	0.007	2.45	0.093	14.4
0.1	8.0	0.96**)	0.004	3.73	0.096**)	18.4
Среднее						18.9

В табл. 5 приведены рассчитанные значения K_1 в основном по данным Вайли (3), отмеченные *) по данным Боков (1) и **) по нашим данным.

Среднее значение K_1 — 18,9 и pK — 1,27.

Таким образом, гексанитратоцериевая кислота $\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ малоустойчивое соединение в водном растворе, так как величина константы нестойкости его очень большая.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное нами исследование процесса распределения церинитрата между водными растворами и эфиром показывает, что при этом основную роль играет комплексообразование между цери-ионом и окружающей его средой. В свою очередь можно полагать, что характер распределения цериацидокомплексного иона зависит от устойчивости его в том или ином растворителе.

Этот вывод подкрепляется прежде всего тем, что цериацидокомплексные соединения извлекаются из водного раствора эфиром при наличии избытка нитрата другого элемента или азотной кислоты, необходимых для образования ацидокомплексного соединения. Далее из литературных данных и наших наблюдений следует, что переход азотной кислоты из водного раствора в эфирный слой всегда больше в присутствии нитрата металла, при определенных условиях относительно хорошо переходящего в эфирный слой. Так, из табл. 6 и 7, составленных по экспериментальным данным Вайли (3), довольно отчетливо виден увеличенный переход азотной кислоты в эфирный слой в присутствии церинитрата, а также нитрата дидима и нитрата аммония.

Таблица 6

Данные по экстракции церинитрата и азотной кислоты эфиром в зависимости от концентрации и добавки нитрата дидима и хлористого аммония по Вайли (3)

Нормальность кислоты	% экстрагирования азотной кислоты	% экстрагирования азотной кислоты при 1N добавке нитрата дидима	% экстрагирования азотной кислоты при 0,42 N добавке нитрата аммония	Экстракция церинитрата и азотной кислоты в зависимости от кислотности	
				% экстрагирования церинитрата	% экстрагирования азотной кислоты
1	7	—	—	1.1	15
2	13	17	14	—	—
3	—	—	—	39	31
3.5	25	27.5	—	—	—
4	—	—	28	69	36
5	35	—	—	88	40
6	41	43	40	94	44
7	46	—	—	95	45
8	48	50	61	96	49

Полученные нами экспериментальные данные по распределению церинитрата между водным азотнокислым раствором и эфиром в присутствии добавок нитратов одно-, двух- и трехвалентных металлов показывают, что влияние добавки на переход церинитрата зависит не только от ее природы и концентрации, а находится также в непосредственной зависимости от соотношения концентрации азотной кислоты и добавки нитрата металла.

Эти положения согласуются с некоторыми литературными данными и, вероятно, могут быть распространены на все случаи распре-

Таблица 7

Влияние концентрации и некоторых добавок на экстракцию церинитрата и азотной кислоты эфиром по Вайли (3)

Влияние концентрации церинитрата на его экстракцию			Экстракция 5N азотнокислых растворов церинитрата в зависимости от концентрации добавки					
нормальность кислоты	концентрация CeO_2 г-мол/л	% экстрагирования церинитрата	нитрат дидима			нитрат аммония		
			нормальность добавки нитрата дидима	% экстрагирования церинитрата	% экстрагирования азотной кислоты	нормальность добавки нитрата аммония	% экстрагирования церинитрата	% экстрагирования азотной кислоты
5	0.2	88	0.5	87	42	0.48	88	41
5	0.91	88	1.0	89	44	0.96	87	42
5	1.81	76	1.5	91	45	1.44	86	42

деления нитратов между двумя несмешивающимися жидкостями. Так, по данным Вайли (3) (табл. 7) увеличение концентрации добавки нитрата дидима к 5N азотнокислому раствору приводит к увеличению перехода церинитрата в эфирный слой, тогда как добавка нитрата аммония уменьшает этот переход. Изменение влияния концентрации азотной кислоты при насыщении раствора добавкой нитрата можно наблюдать в случае экстрагирования нитрата тория этиловым эфиром по данным Р. Бок и Е. Бок (1), которые графически представлены на рис. 2. С увеличением кислотности насыщенных растворов нитратов лития, кальция и цинка (рис. 2) процент распределения сначала возрастает, проходит через максимум и затем снижается. Если для насыщенного раствора кальция и цинка максимальные значения процента распределения наблюдаются при 3 M кислотности, для насыщенного раствора лития он сдвигается в сторону увеличенной кислотности и соответствует 4,5 M азотнокислым растворам.

Особенно наглядно проявляется природа добавки при распределении нитрата скандия между азотнокислым раствором и эфиром: процент распределения нитрата скандия между 8 M азотнокислым раствором и эфиром равен 0,12, для 1 M азотнокислого раствора, насыщенного нитратом аммония, при 20°C—1,3 и для 1 M азотнокислого раствора, насыщенного нитратом лития, при 20°C—12,7. Следует указать, что при повышении температуры насыщения нитратом лития 1 M азотнокислого раствора до 45°C увеличивает процент распределения нитрата скандия до 83,8 (1).

Согласно нашим экспериментальным данным по распределению церинитрата между водным раствором и эфиром, можно наметить несколько рядов по уменьшающемуся воздействию добавки на процент распределения в зависимости от соотношения концентрации азотной

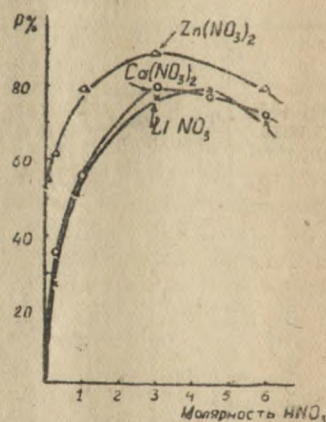


Рис. 2. Изменение процента распределения азотной кислоты при насыщении добавкой нитрата лития, кальция и цинка

кислоты и добавки. Для сопоставления в этих рядах нами указано место иона водорода, соответствующее 3 М азотной кислоте, и для 0,3 М азотнокислых растворов место иона водорода определено процентом распределения азотнокислого раствора, концентрация которого соответствует нормальности добавки. Например, в 6 N растворах по отношению к добавке место иона водорода будет определяться процентом распределения для 6 М азотной кислоты.

При концентрации добавки нитрата в два—три раза меньшей, чем концентрация кислоты, все изученные добавки нитратов металлов в порядке уменьшающегося влияния на переход церинитрата в эфирный слой можно расположить в следующий ряд:

	$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+}, \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} >$									
C_K/C_D^*	2	2	2	2	—	3	3	3	3	3
% P	86,5	75,9	57,2	55,5	37	34	26	24	24	21
	$\text{Rb}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cs}^+$									
				2	3	3	2			
				20	17	16,6	16			

[A]

Таким образом большинство добавок снижает переход церинитрата из 3 М азотнокислых растворов в эфирный слой и только добавка нитратов лития, натрия, серебра и меди (2) увеличивает его.

Если концентрация добавки нитрата равна концентрации азотной кислоты (3N), то место водорода в этом ряду перемещается резко вправо и ряд выглядит так:

	$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{K}^+$									
% P	92,7	86,5	78,8	76	76	64	63,5	63	62,5	44
	$\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}, \text{H}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{NH}_4^+$									
				41	37	37	36	34		

[B]

Здесь имеет место снижение процента распределения за счет добавки нитрата кадмия и аммония и, вероятно, оно наблюдалось бы для нитрата бария, рубидия и цезия.

Когда концентрация добавки нитрата в два раза превышает концентрацию кислоты (3N), процент распределения обычно выше процента распределения для 3 М азотнокислых растворов и ряд имеет вид:

	$\text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{H}^+$									
% P		97,9	75,8	59,3	56,5	37				

[C]

При сравнении поведения 3 N азотнокислых растворов, насыщенных различными добавками, ряд уменьшающегося влияния добавки будет:

	$\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{K}^+ > \text{H}^+ > \text{Ba}^{2+},$									
% P	99	96,6	88	85	84	82	44	37	16	
	$\text{Cs}^+ > \text{Pb}^{2+}$									
				16	15					

[D]

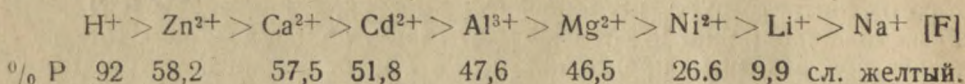
В случае распределения нитрата тория между 1 М азотнокислым раствором, насыщенным добавками нитратов, по данным Р. Бок и Е. Бок (1) получается следующий ряд:

$\text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} = \text{Li}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+}.$										
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

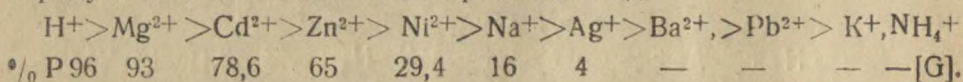
[E]

* Здесь C_K — концентрация кислоты и C_D — концентрация добавки.

Для 0,3 N азотнокислых растворов и 5—6 N растворов относительно добавки нитрата происходит коренное перемещение добавок в ряду уменьшающегося влияния на переход церинитрата в эфирный слой, который выглядит следующим образом:



При насыщении добавкой в этом случае местоположение добавок в ряду также изменяется и он принимает вид:



Прежде чем подойти к объяснению расположения добавки нитрата в приведенных рядах, следует указать, что действие той или иной добавки может слагаться с нашей точки зрения за счет:

а) взаимодействия катиона вводимого нитрата с водой при образовании аквокомплексов;

б) взаимодействия катиона добавки с азотной кислотой при образовании ацидокомплексов;

в) поляризующего действия катиона вводимой добавки;

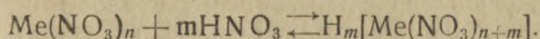
г) увеличения концентрации нитрат-иона.

Взаимодействие катиона вводимой добавки нитрата с водой при образовании аквокомплексов приводит к увеличению концентрации азотной кислоты по отношению к свободным молекулам воды. За счет этого происходит увеличение количества церинитрата в виде ацидокомплекса и переход его в эфирный слой должен возрасти. Кроме того, образование аквокомплексного катиона изменяет физико-химическую обстановку существования церинацидокомплексного иона в растворе, усиливая или уменьшая его устойчивость. При наличии этого явления в чистой форме все добавки нитратов, катионы которых склонны к энергичной гидратации, должны в значительной степени способствовать переходу церинитрата и других нитратов в эфирный слой. Обратное явление должно быть менее эффективным, так как оно обусловлено изменением поляризационных взаимодействий в системе за счет появления аквокомплексных ионов. В этом случае нитраты магния, цинка и кадмия должны были увеличивать переход церинитрата в эфирный слой, в каком бы количестве они не прибавлялись к азотнокислому раствору. Однако, как это следует из ряда (A), все эти нитраты не только способствуют этому переходу, но, наоборот, уменьшают процент распределения, ибо стоят в ряду (A) по правую сторону от водорода.

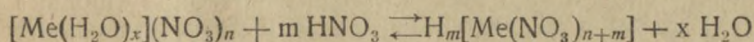
Следовательно, при добавке нитрата в меньшем количестве, чем концентрация азотной кислоты в растворе (но не менее 1 M растворов HNO_3), оказываемое действие добавки не может быть объяснено взаимодействием катиона вводимого нитрата с водой при образовании аквокомплексов.

Наиболее вероятно, что здесь происходит образование ацидокомплексов, которое наиболее характерно для ионов с 18, 18+2-электронной структурой и большой величиной электроотрицательности, для катионов, имеющих большой ионный радиус и благородногазовую электронную структуру (щелочные металлы с малой величиной электроотрицательности). Действительно, в ряду [A] все нитраты с указанными катионами находятся по правую сторону от водорода. Чем далее направо от водорода в ряду [A] стоит тот или иной катион, тем более устойчив должен быть его ацидокомплекс.

Точно так же, как и для цериацидокомплекса, количество нитрата металла—добавки в растворе в виде ацидокомплекса должно зависеть от концентрации азотной кислоты согласно уравнению:



Кроме того, существование ацидокомплекса зависит в значительной степени от устойчивости аквокомплекса и направление процесса:



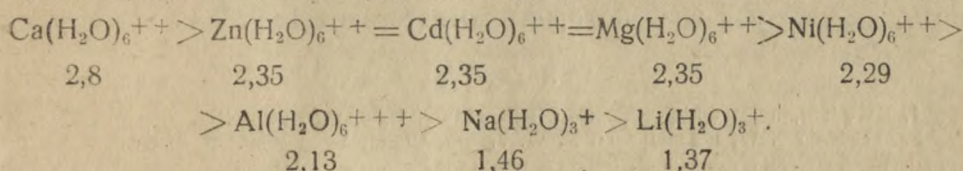
будет зависеть от константы равновесия этого процесса и будет определяться изменением его свободной энергии.

Постепенное увеличение концентрации добавки при таком объяснении должно отразиться отрицательно на переход церинитрата или другого переходящего нитрата в эфирный слой, но до определенной границы, которая определяется константой нестойкости ацидокомплекса нитрата добавки. Во всяком случае, отрицательное влияние добавки постепенно должно уменьшаться и перейти в свою противоположность, что мы и наблюдали в наших опытах и, что следует из данных Р. Бок и Е. Бок (1) по распределению нитрата тория в присутствии нитратов лития, кальция и цинка (рис. 2). Увеличение концентрации нитрата добавки в растворах до концентрации азотной кислоты ряд [В] приводит к повышению процента распределения и, наоборот, приближение концентрации кислоты к концентрации добавки должно снижать его, что и наблюдается на примере нитрата тория (рис. 2).

Постепенное увеличение концентрации добавки приводит к накоплению в растворе простых катионов металлов или их аквокомплексов, которые в той или иной мере будут оказывать влияние на устойчивость цериацидокомплекса или ацидонитратокомплекса какого-либо другого элемента, извлекаемого эфиром. Поляризующее действие катиона добавки будет в достаточной мере заметным и, как следует из рядов [В, С, Д, Е], все сильнополяризующие катионы: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и другие хорошо содействуют переходу ацидонитратокомплексов в эфирный слой. Все эти катионы образуют аквокомплексы с большими ионными радиусами более 2, которые, вероятно, стабилизируют молекулы типа $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Me}(\text{NO}_3)]$ и тем самым способствуют переходу их в эфирный слой.

При насыщении раствора добавкой нитрата того или иного металла кроме поляризационного фактора, начинает действовать достаточно ярко фактор концентрации нитрат-иона, причем кроме поляризационных особенностей катиона нитрата заметное влияние оказывает растворимость нитрата. Этим легко объясняется значительное увеличение процента распределения азотнокислых растворов, насыщенных нитратом аммония, и становится понятным положение аммония в ряду [Д] между кадмием и цинком.

Особенно хорошо проявляется влияние объемистых аквокомплексов на переход церинитрата в эфирный слой при малой кислотности раствора в рядах [F и G], когда катион добавки нитрата, вероятно, находится в виде аквокомплекса; причем ряд [F] находится в достаточно хорошем согласии с рядом радиусов аквокомплексных ионов (10):



В случае относительно малой концентрации азотнокислых растворов, помимо фактора поляризуемости, приобретает значение фактор концентрации нитрат-иона и в рядах [G и E], по сравнению с рядом [F] нитраты магния и лития передвигаются влево.

Таким образом оказываемое добавкой влияние на переход ацидонитратокомплексов в эфирный слой зависит от равновесного состояния:

Аквокомплекс $\rightleftharpoons$ Простой ион $\rightleftharpoons$ Ацидокомплекс, причем аквокомплексы и ацидокомплексы для различных катионов добавки могут быть различного состава и находятся друг с другом в равновесии. Характер этих равновесий в той или иной мере должен отражаться на проценте распределения ацидонитратокомплекса в общем виде и в частности на распределении церинитратокомплекса между водным раствором и эфиром.

Если сопоставлять данные по экстракции этиловым эфиром нитратов церия, тория и скандия, то бросается в глаза, что при одинаковом заряде, но несколько различающемся размере радиуса иона: Th^{4+} —1,10 Å и Ce^{4+} —1,02 Å, уменьшение радиуса иона приводит к усилению экстрагируемости. Однако уменьшение заряда иона более резко изменяет экстрагируемость эфиром, особенно при одновременном увеличении радиуса иона за счет уменьшения устойчивости нитратного ацидокомплекса. Так, трехвалентные редкоземельные элементы практически не извлекаются эфиром из 6 N азотнокислых растворов. Точно так же из азотнокислого раствора практически не извлекается эфиром нитрат скандия. Однако в присутствии нитрата лития, как уже указывалось нами, экстрагируемость его эфиром резко возрастает. Следовательно, нитратный ацидокомплекс скандия стабилизируется малого размера ионом лития или вернее его аквокомплексным ионом. Этот эффект стабилизации проявляется у нитратных ацидокомплексов церия (4) и тория (4), но значительно слабее в слабокислых растворах, чем в сильно азотнокислых растворах.

В заключение следует отметить, что этиловым эфиром экстрагируются нитраты элементов, имеющих высокую константу электросродства или большой заряд иона, которые в достаточной мере обеспечивают устойчивость нитратного ацидокомплекса. Как правило константы электросродства этих элементов превышают 400, исключая золота, константа электросродства которого равна 212 (11).

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние различных добавок нитратов некоторых одновалентных и трехвалентных металлов на распределение церинитрата между азотнокислым раствором и эфиром.

2. Сделана попытка объяснения действия добавки нитрата металла на переход церинитратного, торийнитратного и других нитратных ацидокомплексов с позиций образования добавкой нитрата акво- и ацидокомплексов.

3. Установлена связь между поляризационными характеристиками катионов добавки и переходом экстрагируемого нитратного ацидокомплекса в эфирный слой.

4. Рассчитана константа нестойкости гексанитратоцериевой кислоты, среднее значение которой соответствует 18,9.

Литература

1. Bock R. и Bock E. Z. anorg. allg. Chem. 1950, 263, 146—168.
2. Gryder I. W. и Dodson R. W. J. Am. Chem. Soc., 1949, 74, 1894.
3. Wylie A. W. J. Chem. Soc., 1951, 1474—1490.

4. Warf J. C. J. Am. Chem. Soc., 1949, 74, 1254.
5. Иванов. Chem. Ztg., 1912, 36, 297.
6. Andrews. J. Am. Chem. Soc., 1912. 24, 1686; Chem. Ztg., 1912, 36, 1463.
7. Müller. Z. anorg. Chem., 1927, 40, 38.
8. Imre L. Z. anorg. Chem., 1927, 154, 214.
9. Meyer и Jacoby. Ber., 33, 2135—2140, Z. anorg. Chem., 27, 359.
10. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений, Москва, 1951.
11. Некрасов Б. В. Общая химия, Москва, Госхимиздат, 1954 г., 849.

Кафедра неорганической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

В. В. БОЛДЫРЕВ, Л. К. ЯКОВЛЕВ и В. Н. МАНЯХИНА

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСАЛАТА СВИНЦА

Из имеющихся в литературе данных известно, что скорость термического разложения твердых веществ в значительной степени зависит от условий получения препарата (1—5, 23), хранения его (9, 3, 67) и предварительной обработки нагреванием (8, 14, 25) светом (10, 11, 12) и химическими реагентами (1, 20).

Нами были поставлены опыты с целью выяснить, насколько эти факторы влияют на скорость термического разложения оксалата свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение скорости термического разложения оксалата свинца проводилось весовым методом, с использованием пружинных кварцевых весов, на установке, применявшейся нами в предыдущей работе (5). Навеска исследуемого вещества в чашечке стандартных размеров и формы, подвешенной к кварцевой спирали, погружалась в уже нагретую до температуры опыта печь. Изменение растяжения спирали весов фиксировали с помощью окулярного микрометра через каждые полминуты. На основании этих данных были построены кривые скорость—время.

Часть опытов была проведена с использованием газовой бюретки Берга (27). В этом случае о скорости реакции судили по скорости выделения газа веществом при разложении. Результаты опытов показали совпадение данных, полученных как весовым, так и объемным методами.

Оксалат свинца был получен сливанием децимолярных растворов оксалата натрия и нитрата свинца. Осадок оксалата промывался водой до исчезновения в промывных водах следов нитрат- и оксалат-ионов и затем сушился при комнатной температуре до постоянного веса над пятиокисью фосфора. В некоторых случаях высушивание производилось в сушильном шкафу при 100—110°C до постоянного веса. Было замечено, что, если при приготовлении оксалата свинца взять избыток нитрата, полученный препарат разлагается с меньшей скоростью, чем полученный из эквивалентных количеств.

1. Влияние старения препарата на скорость термического разложения. При проведении опытов по термическому разложению оксалата свинца было замечено, что свежеприготовленный препарат оксалата свинца разлагается при одной и той же температуре с большей скоростью, чем препарат, хранившийся после получения длительное время. Учитывая это, мы поставили специаль-

ные опыты, направленные на выяснение влияния срока хранения после получения на скорость термического разложения оксалата свинца.

Была изучена скорость термического разложения при 350°C препаратов, хранившихся после получения один день, два дня, десять и пятнадцать дней. Результаты опытов показаны на рис. 1. Наибольшей скоростью характеризуется препарат, хранившийся 24 часа после получения (кривая 1). Препарат оксалата свинца, хранившийся два дня, разлагается с меньшей скоростью (кривая 2). Еще меньше скорость термического разложения препарата, хранившегося десять дней. Уменьшение скорости термического разложения при хранении особенно заметно в течение первых десяти дней после получения. По истечении этого срока старение препарата не сказывалось на скорости термического разложения оксалата.

Вместе с уменьшением активности препаратов при их старении значительно улучшается и воспроизводимость опытов. Если в опытах, проведенных со свежеприготовленными препаратами, наблюдается заметный разброс экспериментальных точек и величина относительной ошибки велика (примерно 10—15%), в опытах с состаренным препаратом результаты параллельных опытов существенно не отличаются друг от друга, а величина относительной ошибки уменьшается до 5%.

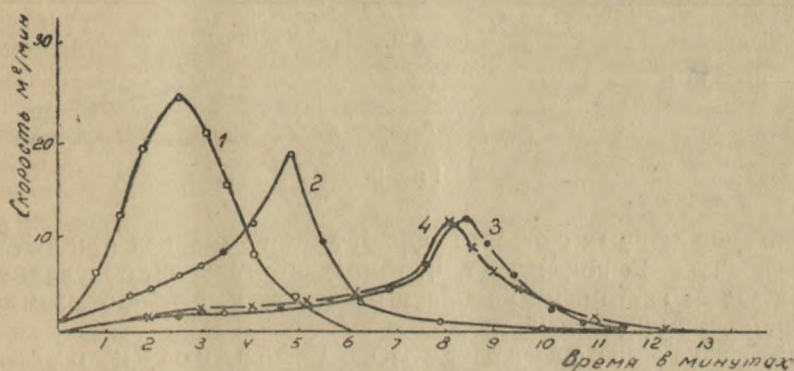


Рис. 1

Рентгенографические исследования, проведенные нами, показали, что линии рентгенограммы свежеприготовленного (через два часа после получения) оксалата свинца размыты. (Съемка производилась порошковым методом с медным антикатодом). На рентгенограмме препарата, хранившегося после получения два дня, размытость линий выражена уже в меньшей степени, а рентгенограмма препарата, хранившегося после получения две недели, характеризуется резкими четкими линиями. Размытость линий рентгенограмм указывает на наличие деформаций и искажений в решетке свежеприготовленного оксалата свинца, что обуславливает его пониженную термическую устойчивость.

2. Влияние предварительной обработки нагреванием и светом.

Препарат оксалата свинца перед разложением был подвергнут предварительной термической обработке при 200 и 250°C . Результаты опытов показаны на рис. 2. Кривая 1 соответствует термическому разложению необработанного препарата при 350°C , кривые 2 и 3 — термическому разложению препаратов оксалата свинца, предварительно прогретых при температуре 200 и 250°C .

Как показывают данные опытов, предварительная термическая обработка уменьшает скорость термического разложения оксалата свинца. Если же предварительное нагревание производить при температуре, при которой может произойти во время обработки частичное разложение оксалата свинца, например, при 320°C , скорость термического разложения предварительно обработанного препарата становится больше скорости необработанного.

Было опробовано также влияние предварительной обработки ультрафиолетовым светом на скорость термического разложения оксалата свинца. Обработка проводилась в течение двух часов облучением препарата, рассыпанного тонким слоем, светом ртутно-кварцевой лампы ПРК—4. Препарат помещали на расстоянии 12 см от лампы и через каждые пятнадцать минут перемешивали.

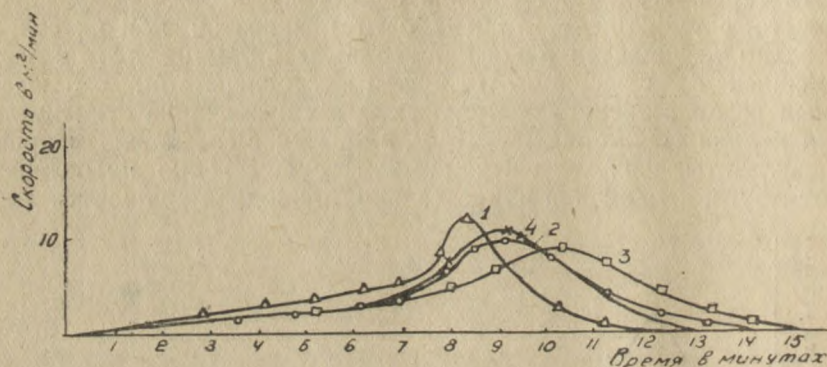


Рис. 2

Сравнение кривых скорости обработанного (кривая 4) и необработанного препаратов показывает, что предварительное облучение ультрафиолетовым светом не ускоряет реакцию, а, наоборот, замедляет ее, удлиняя индукционный период.

3. Влияние предварительной обработки оксалата свинца химическими реагентами на скорость его термического разложения.

Принимая во внимание имеющиеся в литературе данные о возможности ускорения термического разложения некоторых твердых веществ предварительной обработкой химическими реагентами, главным образом восстановителями, мы поставили опыты по выявлению влияния предварительной обработки оксалата свинца водным раствором гидразин-гидрата.

Обработка производилась следующим образом: навеску оксалата свинца в 1 г помещали в стакан и заливали 150 мл 50% раствора гидразин-гидрата. Обработка проводилась при температуре 20°C . Через 24 часа препарат отфильтровывали, промывали на фильтре и сушили над пятиокисью фосфора. Обработанный гидразин-гидратом препарат имеет серый цвет за счет части ного восстановления оксалата до металлического свинца¹⁾. Результаты опытов по термическому разложению оксалата свинца, предварительно обработанного гидразин-гидратом, показывают, что обработка значительно повышает скорость термического разложения. Кривая 1 на рис. 3 соответствует скорости термического разложения необработанного оксалата свинца, кривая 2—термическому разложению оксалата свинца, подвергнутого

¹⁾ По данным анализа, при этом восстанавливается 0,5—1% оксалата свинца.

обработке. Если после обработки не производить отмывание препарата от гидразин-гидрата, скорость термического разложения становится еще больше, а кривая скорости имеет два максимума, первый из которых, повидимому, соответствует разложению комплексного соединения, образуемого гидразин-гидратом с оксалатом свинца при обработке параллельно восстановлению и удаляемого при промывании препарата.

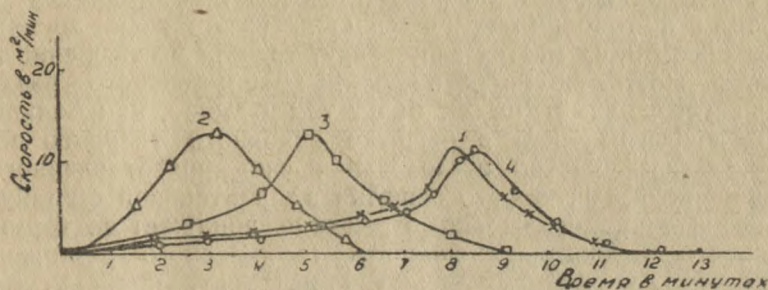


Рис. 3

Для того чтобы выяснить, является ли ускоряющее действие при предварительной обработке оксалата гидразин-гидратом только результатом создания нарушений в решетке за счет частичного восстановления или же оно связано и с каталитическим действием образующихся при этом частиц металлического свинца, нами были проведены следующие опыты. Препарат оксалата свинца, частично восстановленный гидразин-гидратом и тщательно отмытый, обрабатывался 5% раствором нитрата серебра. При этом металлический свинец переходил в раствор, замещаясь на серебро. На рентгенограмме препарата, обработанного последовательно гидразин-гидратом и нитратом серебра, появляются слабые тонкие линии, соответствующие металлическому серебру. После обработки нитратом серебра скорость термического разложения препарата уменьшается, хотя и остается больше, чем скорость разложения необработанного препарата (кривая 3). Для того чтобы выяснить, имеет ли место взаимодействие между оксалатом свинца и нитратом серебра, приводящее к изменению скорости реакции, раствором нитрата серебра той же концентрации и в течение того же времени, как и в предыдущем опыте, обрабатывался оксалат свинца, не подвергавшийся действию гидразин-гидрата. Кривая 4 соответствует скорости термического разложения этого препарата. Она почти совпадает с кривой 1, соответствующей термическому разложению необработанного оксалата свинца. Некоторое снижение скорости в точке максимума и смещение максимума вправо, повидимому, обусловлено тормозящим действием нитрат-иона, что наблюдалось нами при получении препарата оксалата свинца.

Таким образом, обработка гидразин-гидратом увеличивает скорость термического разложения не только за счет создания нарушений в кристаллической решетке оксалата свинца, но и благодаря образованию в результате частичного восстановления оксалата металлического свинца, катализирующего термическое разложение соли.

Следует отметить, что попытки ускорить реакцию термического разложения путем механического смешивания препарата с порошкообразными свинцом и серебром успеха не имели.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты поставленных нами опытов показывают, что скорость термического разложения оксалата свинца зависит от продолжительности его хранения после получения и может быть изменена путем предварительной обработки его нагреванием, светом и химическими реагентами.

1. Как известно, потенциальные центры топохимических реакций и в частности топохимических реакций разложения, локализованы, главным образом, на местах нарушений, трещин и искажений решетки кристалла. Поэтому скорость реакции термического разложения, особенно в начальный момент, будет тем больше, чем больше число нарушений и искажений в решетке исходного твердого вещества.

Рентгенографические исследования свежеприготовленного оксалата свинца показали, что его решетка в значительной степени деформирована. Наличие искажений в решетке понижает ее термическую устойчивость и повышает скорость термического разложения. По мере хранения искажения решетки исчезают, кристалл при этом переходит в более стабильное, упорядоченное состояние. Число потенциальных центров становится меньше, вместе с тем ухудшаются условия для распространения реакций вглубь кристалла. Поэтому и скорость реакции становится меньше.

Предварительное нагревание при 250°C и облучение ультрафиолетовым светом замедляют реакцию также, вероятно, за счет уменьшения числа потенциальных центров реакции. Однако уменьшение числа потенциальных центров в этом случае может происходить не только за счет снятия деформаций и искажений решетки, возникших в кристалле в момент роста, но и за счет облегчения условий для протекания рекристаллизационных процессов, приводящих к уменьшению свободной поверхности оксалата и, следовательно, уменьшению скорости реакции. Подобный эффект при предварительном нагревании карбоната кальция наблюдали Завадский и Бретснайдер (26).

Нагревание при более высоких температурах может вызвать частичное термическое разложение оксалата и за счет связанного с этим частичного разрушения решетки (а может быть и за счет каталитического действия продукта разложения) повысить скорость термического разложения оксалата при последующем нагревании.

2. Предварительная обработка оксалата свинца гидразин-гидратом приводит к ускорению реакции термического разложения и за счет каталитического действия образующихся при этом частиц металлического свинца и за счет создания нарушений в решетке при частичном восстановлении. Механизм каталитического действия металлических частиц, вкрапленных в оксалат, повидимому, связан с двумя основными факторами:

а) Частицы металла, находящиеся в решетке оксалата свинца, становятся начальными центрами реакции термического разложения и благодаря своей хорошей электропроводности ускоряют термическое разложение, захватывая электроны, освобожденные при нагревании и попавшие в полосу проводимости кристалла. Механизм ускоряющего действия подобен в этом случае механизму ускоряющего действия металлических частиц, полученных при действии света на твердые соли, на скорость их термического разложения, подробно рассмотренному в ряде работ (6, 18, 21, 22).

б) Частицы металла, имеющие кристаллическую структуру, отличную от кристаллической структуры оксалата свинца, и находящиеся в непосредственном контакте с ним, могут значительно облег-

чать термическое разложение оксалата свинца, особенно в начальной стадии, деформируя решетку оксалата за счет действия ориентирующих сил согласно принципу ориентационного соответствия П. Д. Данкова (21, 22). К сожалению, в литературе нам не удалось найти данных по кристаллической структуре оксалата свинца и поэтому более детальное рассмотрение условий ориентационного соответствия на границе металлический свинец—оксалат свинца пока невозможно.

Для того чтобы металлические добавки оказали каталитическое действие на термическое разложение оксалата свинца, необходимо наличие тесного контакта между добавкой и разлагаемым веществом. Это положение, являющееся выводом из работ Е. С. Осиновика (25) и П. И. Белькевича (24), подтверждается и в наших опытах.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что скорость термического разложения оксалата свинца зависит от продолжительности хранения препарата после получения. Свежеприготовленный препарат разлагается с большей скоростью благодаря наличию в его решетке деформаций и искажений.

2. Установлено, что предварительное нагревание и облучение ультрафиолетовым светом оксалата свинца замедляет скорость реакции термического разложения.

3. Предварительная обработка оксалата свинца гидразин-гидратом ускоряет термическое разложение соли.

Литература

1. Ерофеев Б. В. и Труслова К. И. ЖФХ 12, 346—360, 1938.
2. Macdonald I. and Hinshelwood J. Chem. Soc. 127, 2764, 1925.
3. Warf I. and Feitknecht W. Helv., Chim. acta 33, 613—639, 1950.
4. Корниенко В. П. и Новаковский М. С. Труды научно-исследовательского института химии при Харьковском госуниверситете, 7, 265—79, 1950.
5. Болдырев В. В. Кинетика термического разложения оксалатов. Диссертация. Томск, 1951.
6. Ерофеев Б. В., Белькевич П. И. и Волкова А. А. ЖФХ 20, 1102, 1946.
7. Tompkins F., Thomas. Proc. Roy. Soc. 210, 124, 1951.
8. Bircomshaw L., Taylor. J. Chem. Soc. Lond. 674, 1950.
9. Belajew A. F., Charston I. B. Acta phys. chem. 7569, 1936.
10. Патри М. Горение и детонация взрывчатых веществ. Оборонгиз, 1940.
11. Рогинский С. З., Шульц Е. Украинский химический журнал 3, 177—207, 1928.
12. Benton, Cuninghame J. Amer. Chem. Soc. 57, 2230, 1935.
13. Белькевич П. И. Известия АН БССР 3, 114, 1950.
14. Андреев К. К. Сборник статей по теории взрывчатых веществ, Оборонгиз, 1940.
15. Аппин А. Я. Сборник статей по теории взрывчатых веществ, Оборонгиз, 1940.
16. Шапиро И. и Кольтгоф И. Статья в сборнике „Физические основы фотографической чувствительности“, с. 17, 1953.
17. Иоффе В. С. Успехи химии 2, 1944.
18. Мотт Н. и Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
19. Macdonald I., Sanderson R. Trans. Farad. Soc. 34, 5, 1938.
20. Sheppard S., Vanselow J. Amer. Chem. Soc. 52, 3467, 1930.
21. Данков П. Д. ДАН 24, 1939.
22. Данков П. Д. ЖФХ 20, 852, 1946.
23. Бубнов П. Ф. Иницирующие взрывчатые вещества, Оборонгиз, 189, 1940.
24. Гелькевич П. И. Известия АН БССР № 1, 68, 1953.
25. Осиновик Е. С. Исследование автокатализа при топокхимических реакциях. Автореферат диссертации, Минск, 1953.
26. Zawadzky a Bretsnayder. Trans. Farad. Soc. 34, 951, 1938.
27. Берг Л. Г. Скоростной количественный фазовый анализ, М., 1952.

Кафедра неорганической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

Г. А. КАТАЕВ

ОПЫТ РАСЧЕТА ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ С УЧЕТОМ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИОНОВ И СИЛ ОТТАЛКИВАНИЯ

Определяемые экспериментально потенциалы ионизации атомов химических элементов—и в особенности потенциалы ионизации внешних электронов—являются чрезвычайно важными характеристиками. Они определяют склонность элементов к окислительно-восстановительным процессам, поляризуемость и поляризующую способность ионов, а тем самым—характер химической связи в данном соединении, энергию сольватации ионов и энергию кристаллической решетки и т. д.

В литературе описаны многочисленные попытки связать потенциалы ионизации атомов химических элементов с различными характеристиками последних в количественной форме (1, 2, 3, 4, 5 и др.)

Большой интерес представляет попытка расчета потенциалов ионизации как энергии кулоновского взаимодействия между положительно-заряженной частью атома и электронами по формуле

$$I = - \frac{e^2}{r_a}, \quad [1]$$

где r_a — атомный радиус.

Суммарные потенциалы ионизации атомов, принимающих при ионизации структуру инертного газа, Ходакову (1) удалось рассчитать именно таким образом. Для атомов с $18-$, $18+2-$ и незаконченной предпоследней электронной оболочкой расчет по формуле [1] становится менее пригодным.

Мы попытались рассчитать потенциалы ионизации, учтя поляризацию ионов и силы отталкивания.

Если принять во внимание поляризуемость ионов, то уравнение [1] для энергии ионизации должно быть дополнено следующим образом (6).

Пусть мы имеем атом какого-либо элемента, содержащего m электронов. Если число валентных электронов равно Z , то $m-Z$ внутренних электронов с общим зарядом $-(m-Z)e$ образует вместе с положительным ядром заряда $+me$ остов с зарядом $+Ze$, в поле которого движутся внешние электроны.

Взаимодействие между остовом или „эффективным ядром“ элемента и электронами происходит, вообще говоря, иначе, чем между точечными зарядами. Остов не является неизменной системой. Напротив, поле валентного электрона, находящегося достаточно близко от остова, может его деформировать, отталкивая отрицательную часть остова и притягивая положительную.

Таким образом, на электростатическое взаимодействие точечных зарядов накладывается взаимодействие диполя остова и внешних электронов.

Как известно, такое рассмотрение проблемы взаимодействия заряженных частиц было впервые применено (6) для оценки поправки Ридберга и в связи с этим для расчета коэффициентов поляризуемости ионов.

Если учесть еще отталкивание (в экспоненциальной форме Борна и Майера), то для взаимодействия одного электрона с остовом заряда $+e$ мы будем иметь.

$$u = -\frac{e^2}{r} - \frac{e\mu}{r^2} + be^{-r/\rho}, \quad [2]$$

где μ — момент индуцированного диполя, b и ρ — постоянные, r — расстояние электрона от ядра остова.

Величину индуцированного момента μ можно приближенно оценить уравнением (6)

$$\mu = \alpha \cdot E, \quad [3]$$

где α — коэффициент поляризуемости иона, E — поле электрона, индуцирующего момент.

$$\text{Для одного электрона } E = \frac{e}{r^2}.$$

Совершенно ясно что при взаимодействии Z -валентных электронов с остовом только часть их будет находиться в наиболее выгодном энергетически отношении к индуцированному диполю. Иначе говоря, по отношению к остову все время существует некоторый эффективный заряд $Z_{эф} \cdot e$ электронов, возбуждающих диполь и взаимодействующих с ним с выигрышем энергии. Тогда, в общем случае

$$E_z = \frac{Z_{эф}e}{r^2}. \quad [4]$$

Очевидно, что $Z_{эф}$ будет связано с Z и зависеть от характера, предпоследней электронной оболочки, причем $Z_{эф} \leq Z$. Можно в первом приближении принять, что

$$Z_{эф} = Z - k.$$

Учитывая энергию образования диполя $\mu = \alpha \frac{Z_{эф}e}{r^2}$ и энергию взаимодействия этого диполя с электронами заряда $Z_{эф}e$, получим для выигрыша энергии

$$\frac{Z_{эф}^2 \cdot e^2}{2r^4} \cdot \alpha. \quad [5]$$

Если общее число взаимодействующих частиц в первом члене уравнения [2] равно p ($= Z + 1$), а во втором $p - k$ ($= Z + 1 - k$), то для энергии взаимодействия u Z электронов с остовом атома мы получим:

$$u = -\frac{p}{2} \frac{Ze^2}{r} - \frac{p-k}{2} \frac{Z_{эф}^2 e^2}{2r^4} \cdot \alpha + be^{-r/\rho}. \quad [6]$$

В равновесном состоянии при отсутствии внешних сил потенциальная энергия системы должна быть минимальной, т. е. должно выполняться условие

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=r_a} = 0. \quad [7]$$

Определив из этого условия константу b и подставив ее в уравнение [6], получим для одного граммаля

$$u = \Sigma I = - \frac{Ne^2 \cdot Z \cdot p}{2r_a} \left[\left(1 + \frac{p-k}{2p} \cdot \frac{Z_{эф}^2}{Z} \cdot \frac{\alpha}{r_a^3} \right) - \frac{p}{r_a} \left(1 + 2 \frac{p-k}{p} \cdot \frac{Z_{эф}^2}{Z} \cdot \frac{\alpha}{r_a^3} \right) \right], \quad [8]$$

где N —число Авогадро.

$$\text{Поляризуемость ионов } \alpha \simeq r_{\text{ион}}^3 \quad [9]$$

Так как значения коэффициентов поляризуемости α известны не для всех ионов, мы воспользовались соотношением [9] для определения коэффициентов поляризуемости любых одноатомных ионов.

Нами найдена следующая эмпирическая зависимость для α :

$$\alpha = \frac{n}{S} r_{\text{ион}}^3, \quad [10]$$

причем $S = 9,0$ для ионов с 8-электронной оболочкой, $S = 5$ для ионов с $18 + 2$ -и незаконченной электронной оболочкой, и $S = 4$ для ионов с 18-электронной оболочкой; n —главное квантовое число последнего слоя иона.

В табл. 1 приведены значения поляризуемости некоторых ионов, рассчитанных по формуле [10] и найденных экспериментально.

Из уравнения [10] следует, что коэффициенты поляризуемости различных ионов при близких значениях ионных радиусов могут все же сильно различаться в связи с различным числом электронных слоев и типом последней электронной оболочки.

Таблица 1

Значения поляризуемостей различных ионов

Ион	$\alpha \cdot 10^{24}$ см ³ эксперимен- тальная	$r_{\text{ион}}^3 \cdot 10^{24}$ см ³	α по формуле [10]	Ион	$\alpha \cdot 10^{24}$ см ³ экспери- ментальная	$r_{\text{ион}}^3 \cdot 10^{24}$ см ³	α по формуле [10]
Na+	0.197	0.94	0.209	Zn++	0.114	0.572	0.43
K+	0.879	2.3	0.770	Cd++	0.96	1.09	1.09
Rb+	1.81	3.31	1.47	Hg++	1.99	1.41	1.76
Cs+	2.48	4.49	2.49				
Mg++	0.114	0.475	0.106	Mn++	—	0.755	0.455
Ca++	0.531	1.19	0.397	Fe++	—	0.575	0.345
Sr++	1.42	2.05	0.912	Co++	—	0.555	0.330
Ba++	1.69	2.92	1.63	Ni++	—	0.476	0.286

Как было указано выше, $Z_{эф}e = e(Z - k)$, т. е. только часть заряда внешних электронов участвует в образовании диполя. Очевидно, k зависит от конфигурации последнего электронного слоя и числа внешних электронов. Мы приближенно определили значение этой характеристики выражением:

$$k = S'(Z - 1)$$

и тогда

$$Z_{эф} = Z(1 - S') + S', \quad [11]$$

где S' — постоянная для данного типа ионов.

Значение величины ρ для данного атома определяется выражением

$$\rho = [1 + 0.1n(S' - 0.4)] \frac{k_1}{Z} \text{ \AA}, \quad [12]$$

где k_1 — постоянная отталкивания для данного типа ионов, а остальные обозначения прежние.

При оценке постоянной S' мы исходили из того простейшего предположения, что величина эта, являющаяся главным образом мерой симметричности иона, должна быть прямо связана с характеристикой S уравнения [10] для коэффициентов поляризуемости ионов, и именно $S' = 0,1 S$.

В действительности оказалось, что только при этом условии выявляются вновь три указанных выше типа ионов и по значению постоянных отталкивания k_1 .

Значения постоянных S , S' и k_1 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Тип электронной оболочки ионов	S	S'	k_1
8-электронная	9	0.9	0.545
18 + 2 и незаконченная	5	0.5	0.600
18-электронная	4	0.4	0.380

Значения радиусов атомов (соответствующие радиусам при координационном числе 12) и ионов взяты из сводки Ормонта (7).

Анализ полученных данных с помощью уравнения [8] (табл. 3) позволяет сделать следующие выводы:

Прежде всего, наибольшее значение эффекта поляризации наблюдается для ионов с 18-, 18 + 2- и незаконченной электронной оболочкой. Для ионов с электронной структурой типа инертных газов этот эффект незначителен и быстро уменьшается с уменьшением поляризуемости иона.

Далее, для ионов, у которых $\alpha \approx r_a^3$, выражение [8] для энергии взаимодействия теряет силу, очевидно, из-за глубоких нарушений взаимодействующей системы зарядов.

Интересно также обратить внимание на то, что по значению величин S' и k_1 ионы с 18 + 2-электронной оболочкой (Pb^{+2} , Ge^{+2} , As^{+3} и др.) входят в одну группу вместе с ионами с незаконченной электронной оболочкой (Mn^{+2} , Fe^{+2} и др.). Это можно объяснить, очевидно, следующим образом. С одной стороны, наличие s -электронов в последнем слое ионов первой группы (Pb^{+2} , Ge^{+2}) увеличивает симметричность иона и тем самым уменьшает склонность его к поляризации, что сближает эти ионы по своей поляризационной харак-

Таблица 3

Состояние ионизации атома	$r_a \text{ \AA}$	$r_{\text{ион}} \text{ \AA}$	α	a/r_a^3	Потенциал ионизации электронов в Ккал.	
					рассчитан- ный	экспери- мент. (8)
Na $\rightarrow$ Na ⁺	1.92	0.98	0.209	0.029	117.1	118.0
K $\rightarrow$ K ⁺	2.36	1.33	0.770	0.058	102.0	99.6
Rb $\rightarrow$ Rb ⁺	2.53	1.49	1.47	0.091	96.1	96.0
Cs $\rightarrow$ Cs ⁺	2.74	1.65	2.49	0.121	90.4	89.5
Mg $\rightarrow$ Mg ⁺⁺	1.60	0.78	0.106	0.026	503.0	520.0
Ca $\rightarrow$ Ca ⁺⁺	1.97	1.06	0.397	0.052	424.0	413.4
Sr $\rightarrow$ Sr ⁺⁺	2.16	1.27	0.912	0.091	392.0	383.7
Ba $\rightarrow$ Ba ⁺⁺	2.25	1.43	1.63	0.142	376.0	349.3
Al $\rightarrow$ Al ⁺⁺⁺	1.43	0.57	0.041	0.015	1200.0	1225.0
Si $\rightarrow$ Si ⁺⁺⁺⁺	1.34	0.39	0.01	0.004	2180.0	2368.0
Cu $\rightarrow$ Cu ⁺	1.28	0.96	0.67	0.319	173.0	178.0
Ag $\rightarrow$ Ag ⁺	1.44	1.13	1.44	0.480	166.0	174.0
Zn $\rightarrow$ Zn ⁺⁺	1.37	0.83	0.43	0.167	650.0	628.0
Cd $\rightarrow$ Cd ⁺⁺	1.52	1.03	1.09	0.312	624.0	594.7
Hg $\rightarrow$ Hg ⁺⁺	1.55	1.12	1.76	0.472	646.0	670.0
Ga $\rightarrow$ Ga ⁺⁺⁺	1.39	0.62	0.18	0.067	1334.0	1317.0
In $\rightarrow$ In ⁺⁺⁺	1.57	0.92	0.78	0.201	1270.0	1210.4
Tl $\rightarrow$ Tl ⁺⁺⁺	1.71	1.05	1.45	0.290	1230.0	1290.0
Ge $\rightarrow$ Ge ⁺⁺⁺⁺	1.39	0.44	0.064	0.024	2240.0	2386.0
Sn $\rightarrow$ Sn ⁺⁺⁺⁺	1.58	0.74	0.407	0.103	2090.0	2143.6
Pb $\rightarrow$ Pb ⁺⁺⁺⁺	1.74	0.84	0.745	0.140	1950.0	2265.5
Mn $\rightarrow$ Mn ⁺⁺	1.31	0.91	0.455	0.202	580.0	531.6
Fe $\rightarrow$ Fe ⁺⁺	1.27	0.83	0.345	0.168	590.0	553.2
Fe $\rightarrow$ Fe ⁺⁺⁺	1.27	0.67	0.180	0.088	1330.0	1278.0
Co $\rightarrow$ Co ⁺⁺	1.26	0.82	0.330	0.165	592.0	580.0
Ni $\rightarrow$ Ni ⁺⁺	1.24	0.78	0.286	0.150	600.0	593.3
Rh $\rightarrow$ Rh ⁺⁺⁺	1.34	0.68	0.252	0.105	1275.0	1309.0
Ru $\rightarrow$ Ru ⁺⁺⁺⁺	1.32	0.65	0.220	0.096	2270.0	2260.0
V $\rightarrow$ V ⁺⁺⁺	1.36	0.65	0.165	0.066	1250.0	1204.0
V $\rightarrow$ V ⁺⁺	1.36	(0.72)	0.225	0.090	564.0	505.0
As $\rightarrow$ As ⁺⁺⁺	1.40	0.69	0.264	0.096	1232.0	1320.3
Sb $\rightarrow$ Sb ⁺⁺⁺	1.61	0.90	0.730	0.174	1120.0	1206.3
Bi $\rightarrow$ Bi ⁺⁺⁺	1.82	(1.15)	1.81	0.300	1050.0	1125.7
Ge $\rightarrow$ Ge ⁺⁺	1.39	0.98	0.755	0.280	561.0	555.7
Sn $\rightarrow$ Sn ⁺⁺	1.58	1.02	1.06	0.268	517.0	503.5
Pb $\rightarrow$ Pb ⁺⁺	1.74	1.32	2.76	0.521	501.0	555.6

теристике с ионами с 8-электронной структурой. С другой стороны, близость d -электронов предпоследнего слоя ионов Pb⁺⁺, Ge⁺⁺, As⁺⁺ и пр. делает возможным их участие в поляризации, что увеличивает

поляризуемость иона n , таким образом, приближает эти ионы к ионам с 18-электронной оболочкой. В связи с этим ионы 18+2-электронной оболочкой и располагаются между ионами с 8- и 18-электронными оболочками вместе с группой переходных элементов.

ВЫВОДЫ

1. Сделана попытка оценить эффект поляризации в энергетическом балансе атомов. Получено уравнение для потенциалов ионизации с учетом поляризации ионов и сил отталкивания.

2. Из полученных расчетных данных выведены некоторые общие заключения относительно поляризуемости ионов и эффекта поляризации в общей энергетике атомов в зависимости от типа электронной оболочки последних.

Литература

1. Ходаков Ю. В. Элементы электростатической химии. ОНТИ, 1934, с. 61.
2. Диброва А. А. Ученые записки Львовского госуниверситета, с. химическая, т. IX, 1948.
3. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений, М., 1951, с. 47.
4. Яцимирский К. Б. ЖОХ, т. XXIII, в. 2, с. 180, 1953.
5. Ahrens H. Geochim. and cosmochem. acta, 2, 195—69, 1952. С. А. 46, 8477, 1952.
6. Born M. u Heisenberg. W. Z. Physik, 23, 388, 1924.
7. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ ГХТИ. М.-Л. 1950.
8. Брицке Э. В. и Капустинский А. Ф. Термические константы неорганических веществ, М.-Л. 1949.

Кафедра неорганической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

Г. А. КАТАЕВ

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Сообщение 1. Реакции нитрата и цианида серебра с иодом в присутствии
различной жидкой фазы

Влияние среды на скорость и равновесие химических реакций, как гомогенных, так и гетерогенных, установлено с несомненностью. В химической литературе имеется ряд работ обобщающего характера (1, 4, 16), относящихся большей частью к выявлению влияния среды на скорость и равновесие гомогенных реакций. Влияние среды на химические превращения с участием твердых веществ возможно в различных направлениях. Скорость реакции может изменяться при переходе от одной среды к другой за счет взаимодействия реагирующих веществ (или продуктов реакции) с молекулами растворителя (3). Было доказано также (2), что при топохимических реакциях в присутствии жидкой фазы возможно проявление корродирующего действия растворителя на твердую фазу или, наоборот, образование защитных пленок, затрудняющих ход топохимических реакций.

Для случая топохимического взаимодействия ацетата ртути с сероводородом было установлено (5), что скорость в первой стадии реакции изменяется в значительных пределах в присутствии паров различных жидкостей, которые располагаются в ряд, определяемый диэлектрической постоянной среды.

Влияние среды на возможность и скорость протекания реакций изучалось на примере взаимодействия иода с некоторыми солями. Оказывается, в большинстве случаев эта реакция осуществляется в таких растворителях, в которых иод при растворении дает бурые или красные растворы. Фиолетовые растворы иода оказываются менее реакционными. Ушаков (6) объясняет это тем, что сольватированные молекулы иода в растворителях первой группы диссоциируют на положительные и отрицательные ионы иода, что создает возможность быстрого взаимодействия его с солями. По данным других авторов во всех коричневых растворах иод содержится в виде молекулярных соединений с растворителем, а в фиолетовых выступает как таковой (7, 8), в связи с чем наблюдается различная растворимость иода (8) и его различная реакционная способность (9).

В зависимости от среды может измениться направление реакции в связи с изменением характера действия растворителя (10). В литературе имеются также указания на влияние вязкости растворителя на скорость гетерогенных реакций (11).

Изменение среды может привести к изменению механизма реакций в связи с влиянием диэлектрических свойств среды на степень

диссоциации веществ по ионному типу. Влияние среды в этом направлении, на наш взгляд, является весьма существенным.

В самом общем виде теория указывает на то, что в случае взаимодействия веществ, молекулы которых приближаются к типично ионным соединениям, более или менее полярная среда должна благоприятствовать процессу в смысле увеличения его скорости за счет образования ионов. Наоборот, для ковалентных соединений это влияние должно сказываться незначительно и лишь в средах высоко полярных. Это наблюдается в общем на опыте.

Если в отсутствии влаги бромиды стронция, бария и натрия не реагируют при обыкновенной температуре с хлором, то в присутствии воды реакции идут уже хорошо (12). Аналогичным образом, повидимому, надо объяснить тот факт, что азотнокислый свинец реагирует с иодом в ацетоне (3) и спирте (2), но не реагирует в толуоле, эфире (3) и хлороформе (2, 3).

Бесспорно, что влияние среды на преимущественный тип диссоциации (атомный или ионный) должно быть связано с энергией образования ионов и атомов, дипольным моментом и природой химической связи реагирующих веществ и т. д.

Выявление тех пределов диэлектрических свойств среды, в которых для данного типа химической связи и энергии образования ионов и атомов оказывается возможным атомный или ионный механизм реакции, представляет несомненно теоретический и практический интерес.

К сожалению, на основании литературных данных трудно сделать более или менее точные заключения о реакционной способности веществ в зависимости от их свойств и свойств среды, в которой протекает реакция.

В связи с этим нами и была предпринята попытка изучить кинетику некоторых реакций с участием твердых веществ в присутствии различной жидкой фазы, в качестве которой выступали органические растворители. При этом задача работы сводилась к установлению основных взаимосвязей между реакционной способностью твердых веществ (типа солей), их важнейшими энергетическими характеристиками и природой химической связи, с одной стороны, и физико-химическими свойствами среды—с другой.

В качестве реагирующих систем в первую очередь были взяты иод—цианид серебра и иод—нитрат серебра.

Выбор твердых веществ (цианид и нитрат серебра) определялся тем, что эти соли обладают заметно отличными величинами энергии кристаллической решетки и энергии диссоциации на атомы, различны по характеру химической связи, практически нерастворимы в мало-полярной жидкой фазе. В качестве жидкой фазы использовались этиловый и изомильовый спирты, четыреххлористый углерод, дихлорэтан и смеси растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения реакций вещества подвергались очистке и обезвоживанию.

Чистый нитрат серебра получался перекристаллизацией готового препарата из небольшого количества воды. Всушенную при 100—115°C соль хранили в эксикаторе над хлористым кальцием. Анализ AgNO_3 проводили по Фольгарду. Найдено AgNO_3 —99,82%.

Цианистое серебро получали осаждением из раствора азотнокислого серебра чистым цианистым калием по методу, описанному у Карякина (13); осадок отфильтровывался, промывался и сушился при

температуре не выше 126° . Анализ на циангруппу по методу, рекомендуемому для анализа нерастворимых солей серебра (14), дал 19,60% вместо 19,43% теоретического содержания.

Для получения чистого препарата иода смешивали (13) 1 в. ч. иодида калия и 2 в. ч. окиси кальция с 6 в. ч. продажного иода, растирали и помещали в тонкостенный стакан, находящийся на песчаной бане. Возгонка проводилась дважды при низкой температуре. Препарат сушился хлористым кальцием и P_2O_5 .

Для получения чистого четыреххлористого углерода встряхивали последний перед перегонкой с водноспиртовым раствором едкого калия при $50-60^{\circ}$, повторяя операцию несколько раз (15). После отделения перегоняли два раза, причем второй раз с дефлегматором. Фракцию с температурой кипения $76,5-77^{\circ}$ сушили хлористым кальцием.

Продажный дихлорэтан очищали перегонкой с дефлегматором, отбирая фракцию с температурой кипения 83° . Сушили хлористым кальцием.

Абсолютный этиловый спирт получали из 96%-ного кипячением с окисью кальция с последующей перегонкой из той же колбы. Отбиралась фракция постоянного перегона с температурой кипения $77,8-78^{\circ}$.

Для испытания на влагу применялся медный купорос и перманганат.

Изоамиловый спирт высушивался аналогичным образом с окисью кальция. Температура кипения отбираемой фракции была равна $129-132^{\circ}$.

Для экспериментального изучения кинетики реакций с участием твердых веществ был смонтирован прибор (см. рис. 1), позволяющий в динамических условиях определять скорость реакции.

Реакционный сосуд (В) помещался в термостат для поддержания нужной температуры. Температура в термостате контролировалась термометром с точностью до $0,05^{\circ}C$. Навеска твердого вещества в мг-молях определенной дисперсности (фракция, проходящая через сита с отверстиями $0,022 \times 0,022$ см² и задерживающаяся на ситах с величиною отверстий $0,014 \times 0,014$ см²) вносилась в реакционный сосуд (В), на стеклянном фильтре которого она размещалась ровным слоем. Реакционный сосуд соединялся посредством шлифа с отводной трубкой D с приемником. Через реакционный сосуд из бюретки пропусклся раствор реагента (иода) в соответствующем растворителе с определенной скоростью. Запасный раствор реагента поступал в бюретку (Б) из большой бюретки, верхний конец которой закрывался пробкой с укрепленной на ней хлоркальциевой трубкой. Из реакционного сосуда прореагировавший раствор реагента поступал

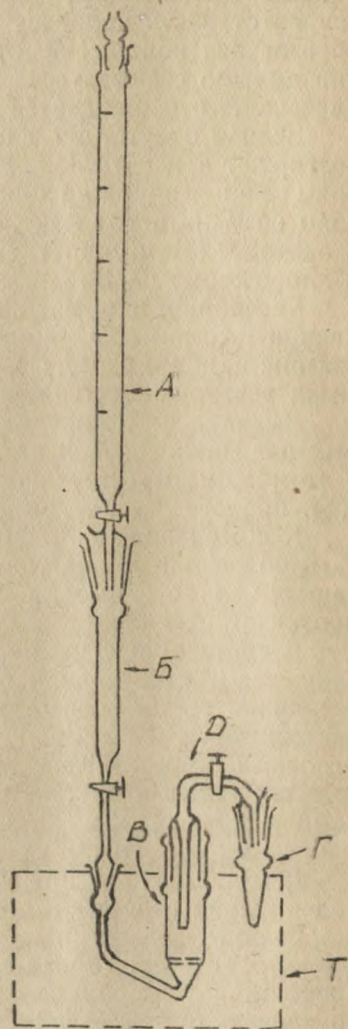
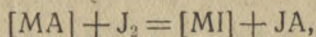


Рис. 1

через соединительную трубку с краном в приемник, причем, для того, чтобы твердое вещество не увлеклось при этом также в приемник, в конец соединительной трубки, находящейся в реакторе, впаивался стеклянный фильтр. Раствор, поступающий в приемник Г, отбирался через определенные промежутки времени пипеткой на анализ. Определению подвергался избыток реагента, а часто также и растворимый продукт реакции.

Реакции рассматриваемого типа идут по схеме:



где МА—исходная соль.

По количеству израсходованного иода рассчитывались: процент превращения твердого вещества и скорость реакции в процентах про-реагировавшего вещества за определенное время.

Константа скорости реакции рассчитывалась по закону для мономолекулярных реакций (по твердому веществу); время бралось в минутах. Как следует из данных таблиц, константы скорости на большом отрезке времени остаются практически постоянными. Реакции проводились при температуре 22°C.

Приведенный ниже табличный материал иллюстрирует зависимость скорости реакций нитрата и цианида серебра с иодом от среды (табл. 1 и 2).

По данным таблиц были построены графики скорость—время для систем $AgNO_3 + J_2$ и $AgCN + J_2$ в присутствии различной жидкой фазы (рис. 2 и 3).

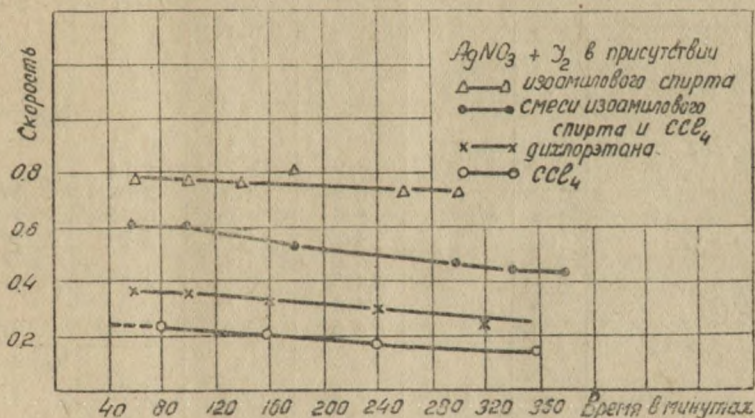


Рис. 2

Анализируя данные таблиц и графики, мы приходим к выводу, что механизм влияния среды на скорость взаимодействия указанных солей с иодом существенно различен.

Скорость реакции азотнокислого серебра с иодом (рис. 2, оп. 1—5, табл. 1) возрастает в зависимости от примененной среды по ряду:

четырёххлористый углерод < дихлорэтан < 9% изоамилового спирта + 91% четырёххлористого углерода < 33% изоамилового спирта + 67% четырёххлористого углерода < изоамиловый спирт.

Цианид серебра обнаруживает уже другую закономерность в отношении своей реакционной способности в присутствии различной жид-

Таблица 1

№ опыта	Система	Время в минутах	Концен- трация иода в мл 0,00926 N тиосуль- фата	Не про- реагиро- вало иода в мл тиосуль- фата	Общее количе- ство иода, вступив- шего в реакцию ко вре- мени t	Прореа- гировало в мг твердого вещества ко вре- мени t	Константа скорости $K \cdot 10^4$
1	$\text{AgNO}_3 + \text{J}_2(\text{CCl}_4)$. Навеска AgNO_3 —169.3 мг	40	5.3	4.7	0.6	0.47	0.748
		80		4.7	1.2		
		120		4.7	1.8	1.42	0.690
		160		4.8	2.3		
		200		4.8	2.8	2.20	0.656
		240		4.8	3.3		
		280		4.8	3.8	2.99	0.642
		320		4.7	4.4		
		360		4.9	4.8	3.78	0.633
		400		4.9	5.2		
		460		4.9	5.6	4.41	0.580
							$K_{\text{ср.}} 0,66 \cdot 10^{-4}$
2	$\text{AgNO}_3 + \text{J}_2$ (дихлорэтан). Навеска AgNO_3 —173.1 мг	40	5.6	4.8	0.8	0.63	0.864
		80		4.8	1.6		
		120		4.8	2.4	1.89	0.902
		160		4.7	3.3		
		200		4.8	4.1	3.23	0.907
		240		4.9	4.8		
		280		4.8	5.6	4.41	0.913
		320		4.8	6.4		
		360		5.0	7.0	5.43	0.874
							$K_{\text{ср.}} = 0,89 \cdot 10^{-4}$
3	$\text{AgNO}_3 + \text{J}_2$ (четы- рехлористый углерод 91% + изоамиловый спирт 9%). Навеска AgNO_3 — —167.9 мг	40	5.00	3.9	1.1	0.87	1.38
		80		3.9	2.2	1.74	
		120		3.9	3.3	2.61	1.31
		160		4.3	4.0	3.15	1.22
		200		4.3	4.7	3.76	
		240		4.3	5.4		
		280		4.3	6.1	4.80	1.04
		320		4.6	6.5		
		360		4.6	6.9	5.43	0.90
							$K_{\text{ср.}} = 1,16 \cdot 10^{-4}$
4	$\text{AgNO}_3 + \text{J}_2$ (четы- рехлоридный углерод 67% + изоамиловый спирт 33%). Навеска AgNO_3 —169.5 мг	60	4.8	3.5	1.95	1.53	1.50
		100		3.5	3.25		
		140		3.5	4.55	3.58	1.53
		180		3.7	5.65		
		220		3.7	6.75	5.31	1.50
		260		3.8	7.75		
		300		3.8	8.75	6.88	1.39
		340		3.9	9.65		
		380		3.9	10.55	8.30	1.33
							$K_{\text{ср.}} = 1,45 \cdot 10^{-4}$
5	$\text{AgNO}_3 + \text{J}_2$ (изоа- миловый спирт). Навеска AgNO_3 — —171.0 мг	40	4.7				
		60		3.0	2.5	2.01	1.96
		100		3.0	4.2		
		140		3.0	5.9	4.60	1.94
		180		2.9	7.7		
		220		2.9	9.5	7.50	2.04
		260		3.1	11.1		
		300		3.1	12.7	9.97	2.01
							$K_{\text{ср.}} = 1,98 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2

№ опыта	Система	Время в минутах	Концен- трация иода в мл 0,00926 N тиосуль- фата	Не про- реагиро- вало иода в мл тиосуль- фата	Общее количе- ство иода, вступив- шего в реакцию ко вре- мени t	Прореа- гировало твердого вещества в мг ко вре- мени t	Константа реакции скорости $K \cdot 10^4$
1	Ag CN + J ₂ (четы- реххлористый углерод). Навеска AgCN—139,0 мг	40	5.2	0.6	4.6	2.85	5.30
		80		0.6	9.2	5.70	5.21
		120		0.6	13.8	8.56	5.33
		160		0.7	18.3	11.35	5.34
		200		0.7	22.8	14.10	5.36
		240		0.6	27.4	16.99	5.43
		280		0.7	31.9	19.78	5.49
		320		0.6	36.5	22.63	5.54
		360		0.7	41.0	25.43	5.60
		400		0.8	45.4	28.15	5.68
		440		0.8	49.8	30.87	5.72
		480		0.9	54.1	33.60	5.76
$K_{\text{ср.}} = 5,48 \cdot 10^{-4}$							
2	AgCN+J ₂ (дихло- рэтан). Навеска AgCN—120,2 мг	40	5.6	0.3	5.3	3.29	6.91
		80		0.3	10.6	6.58	7.05
		120		0.3	15.9	9.85	7.09
		160		0.3	21.2	13.14	7.21
		200		0.3	26.5	16.43	7.35
		240		0.3	31.8	19.70	7.47
		280		0.3	37.1	23.0	7.58
		320		0.3	42.4	26.29	7.72
$K_{\text{ср.}} = 7,29 \cdot 10^{-4}$							
3	AgCN+J ₂ (этило- вый спирт). Навеска AgCN— 145,4 мг	40	5.2	1.0	4.2	2.60	4.55
		80		1.0	8.4	5.20	4.58
		120		1.0	12.6	7.80	4.61
		160		1.0	16.8	10.4	4.65
		200		1.0	21.0	13.0	4.69
		240		1.0	25.2	15.6	4.72
		280		1.0	29.3	18.2	4.78
		320		1.1	33.4	20.7	4.81
$K_{\text{ср.}} = 4,60 \cdot 10^{-4}$							
4	AgCN + J ₂ (четы- реххлористый уг- лерод 91% + изоа- миловый спирт 9%). Навеска AgCN — —125,4 мг	40	5.0	0.9	4.1	2.54	5.10
		80		0.9	8.2	5.08	5.21
		120		1.1	12.1	7.50	5.12
		160		1.1	16.0	9.92	5.14
		200		1.1	19.9	12.34	5.16
		240		1.3	23.6	14.63	5.17
		280		1.3	27.3	16.92	5.17
		320		1.3	31.0	19.23	5.20
$K_{\text{ср.}} = 5,16 \cdot 10^{-4}$							
5	AgCN + J ₂ (изоа- миловый спирт). Навеска AgCN— 122,5 мг	40	4.2	1.6	2.6	1.61	3.34
		80		1.6	5.2	3.22	3.31
		120		1.5	7.9	4.90	3.37
		160		1.5	10.6	6.57	3.45
		200		1.6	13.2	8.19	3.46
		240		1.6	15.8	9.76	3.48
$K_{\text{ср.}} = 3,40 \cdot 10^{-4}$							

кой фазы, как это следует из рис. 3 и данных табл. 2 (оп. 1—5). Скорость реакции (в процентах прореагировавшего вещества за 40 минут) возрастает по ряду:

Изоамиловый спирт < этиловый спирт < четыреххлористый углерод < дихлорэтан.

При этом обнаружилось, что для цианида серебра реакция во всех примененных средах является топохимической. Для нитрата серебра топохимический характер реакции, наблюдаемый в присутствии четыреххлористого углерода, теряется при добавлении изоамилового спирта к четыреххлористому углероду, а также в присутствии дихлорэтана.

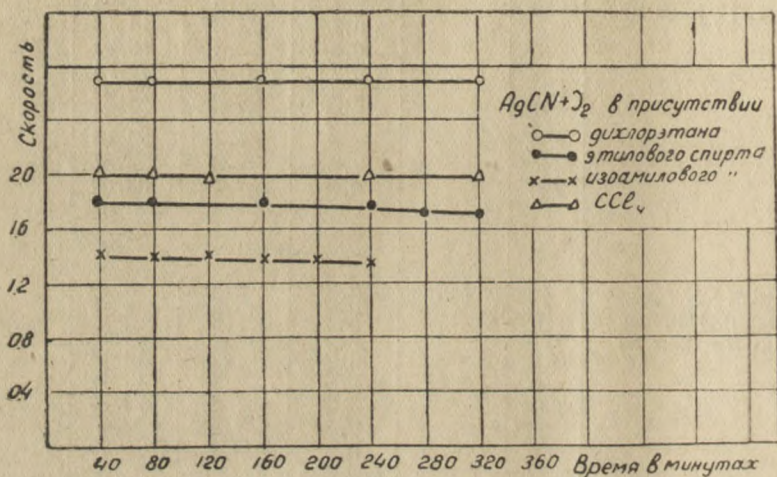


Рис. 3

Чтобы выяснить, с какими физико-химическими свойствами среды можно поставить в связь изменение скорости реакций цианида и нитрата серебра с иодом, данные сводной табл. 3 мы представили графически, а именно составили графики:

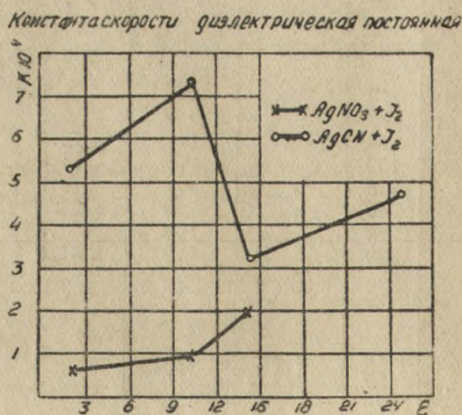


Рис. 4

константа скорости — диэлектрическая постоянная среды (рис. 4), константа скорости — вязкость жидкой фазы (рис. 5), константа скорости

— процент изоамилового спирта в смеси с четыреххлористым углеродом (рис. 6).

Обратимся прежде всего к рис. 4. Из него следует, что в то время как константа скорости реакции нитрата серебра с иодом изменяется закономерно в зависимости от диэлектрической постоянной среды, константа скорости реакции цианида серебра с иодом изменяется беспорядочно. Константа скорости этой реакции уменьшается, однако, закономерно при увеличении вязкости среды, как это следует из рис. 5 и 6. Следует при этом отметить, что ни одно другое свойство жидкой фазы, кроме ее вязкости, не может отразить в данном случае закономерного изменения константы скорости.

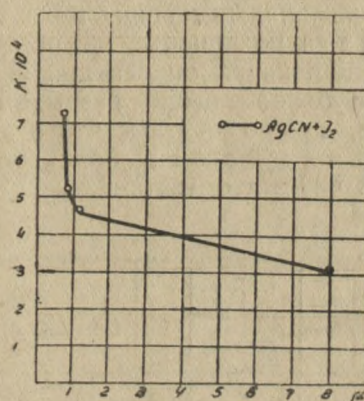


Рис. 5

Таким образом, экспериментальные данные относительно влияния жидкой фазы на скорость реакции цианида серебра с иодом позволяют утверждать, что в изученных диапазонах диэлектрических свойств среды константа скорости реакции системы зависит от вязкости примененной жидкой фазы. Это обстоятельство позволяет сделать и другой вывод. Повидимому реакционная способность цианида серебра по отношению к иоду в присутствии различной жидкой фазы

Таблица 3

	Жидкая фаза	Диэлектрическая постоянная	Вязкость	Константа скорости $K \cdot 10^4$ для системы	
				$\text{AgNO}_3 + \text{J}_2$	$\text{AgCN} + \text{J}_2$
1	Четыреххлористый углерод	2.24	0.97	0.66	5.48
2	Дихлорэтан	10.5	0.89	0.89	7.29
3	Изоамиловый спирт	16.0	8.53	1.98	3.40
4	Этиловый спирт	25.8	1.19	—	4.67
	Смесь четыреххлористого углерода с изоамиловым спиртом				
5	91% CCl_4	—	—	1.16	5.16
6	67% CCl_4	—	—	1.45	—

заметно не изменяется и, следовательно, изменение полярности среды не приводит к созданию каких либо новых энергетических условий для цианида серебра при реакции его с иодом (например, в смысле образования каких-либо реакционно-способных частиц). Иначе говоря,

при изменении среды в довольно большом интервале диэлектрических свойств механизм реакции цианида серебра с иодом остается одним и тем же.

Пример другой зависимости скорости реакции от свойств жидкой фазы представляет система азотнокислое серебро—иод. Как было уже указано выше, скорость этой реакции возрастает вместе с ростом диэлектрической постоянной среды. По этому же ряду увеличивается и растворимость нитрата серебра.

Резкое увеличение скорости реакции нитрата серебра с иодом при переходе от четыреххлористого углерода к среде, представляющей смесь 9% изоамилового спирта и 91% четыреххлористого углерода, заставляет предполагать, что влияние среды на скорость реакции проходит в направлении изменения механизма реакции.

Учитывая, что в малополярной среде наиболее выгодным в энергетическом отношении механизмом реакции является атомный или радикальный в связи с более легким разрывом химических связей на атомы или радикалы, можно считать, что и для цианида и для нитрата серебра реакция их с иодом в присутствии четыреххлористого углерода будет идти через атомы.

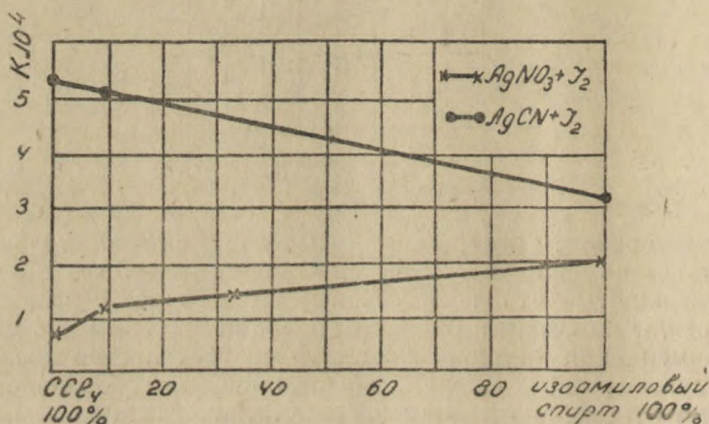


Рис. 6

При увеличении полярности жидкой фазы для цианида серебра механизм реакции попрежнему остается атомным, поскольку изменение скорости реакции его с иодом можно поставить в связь только с вязкостью среды, определяющей скорость диффузии побочного продукта реакции в общий объем.

Для нитрата серебра уже незначительное изменение полярности среды приводит к тому, что энергетически наиболее выгодным оказывается разрыв связей по ионному типу и это обуславливает резкое изменение скорости реакции. Увеличение растворимости азотнокислого серебра при увеличении диэлектрической постоянной растворителя и связано как раз с образованием сольватированных ионов.

Существенно, что нитрат серебра является веществом, ионы которого мало взаимно деформированы. Это—типично ионное соединение. Учитывая, что ионная связь в очень сильной степени подвержена влиянию более или менее полярной среды, можно понять, почему скорость реакций таких веществ возрастает при переходе к полярной жидкой фазе.

Цианид серебра является веществом, ионы которого глубоко взаимно поляризованы. Такая поляризованная связь приближается по

своим свойствам к ковалентной, а последняя значительно менее подвержена влиянию среды, чем ионная. В связи с этим образование ионов и соответственно—переход в область ионных реакций—для таких веществ надо ожидать в присутствии сильно полярной среды, какою будет, например, вода.

Если же принять, что в малополярной среде реакция идет по атомному типу в связи с тем, что он энергетически более выгоден, то, повидимому, истинное значение энергии активации таких реакций должно быть связано с энергией диссоциации кристаллической решетки (или молекул) на атомы. Тогда становится понятным, почему цианистое серебро реагирует в малополярных средах лучше, чем азотнокислое: для цианида серебра энергия диссоциации решетки по атомному типу (99 Ккал) меньше, чем для нитрата серебра (114 Ккал).

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакций цианида и нитрата серебра с иодом в присутствии четыреххлористого углерода, дихлорэтана, изоамилового и этилового спиртов и некоторых смесей растворителей.

2. Реакция цианида серебра с иодом во всех растворителях носит топохимический характер; реакция нитрата серебра с иодом имеет топохимический характер только в присутствии четыреххлористого углерода.

3. Установлено, что скорость реакции с иодом для твердых веществ, характеризующихся высокой полярностью химической связи составляющих их ионов (как в AgNO_3) очень сильно зависит от диэлектрической постоянной жидкой фазы в связи с возможностью протекания этих реакций по ионному типу уже при незначительной полярности растворителя.

Напротив, глубокая деформация ионов решетки твердого вещества (как в AgCN) благоприятствует протеканию реакций по атомному типу в связи со значительно меньшим значением энергии диссоциации решетки на атомы, причем скорость реакций для таких веществ в сравнительно большом диапазоне диэлектрических постоянных жидкой фазы мало зависит от последних.

Литература

1. Писаржевский Л. В. Избранные труды. Изд-во АН СССР, Киев 1936, стр. 275.
2. Бунтин А. П., Громаков С. Д. Труды Томского ун-та, 101, 17—24, 1949.
3. Фиалков Я. А., Каган Ф. Е. Украинский хим. журнал, 17, в. 5, 1951.
4. Мельвин-Хьюз Е. А. Кинетика реакций в растворах ГОНТИ НКТП СССР, М.-Л., 1938.
5. Канунников М. Ф. Влияние некоторых факторов на скорость в первой стадии обменных топохимических реакций. Кандидатская диссертация, ТГУ, Томск, 1950.
6. Ушаков М. И. ЖОХ. 1, 1258, (1931); 4, 194, 1934.
7. Oddo u Serra, Gazz chim, ital. 29, 115; J. Ber. 47, 1899.
8. Hildebrand L. H., Bonesi U. A., Mower L. M., Ch. Z., II, 2025, 1951.
9. Birckenbach L. с сотруд. Ber., 63, 2544, 1930; 64, 1076, 1931; 65, 395, 1932. 66, 1280, 1933.
10. Уотерс У. Химия свободных радикалов. Изд-ва Ин. Л-ра, М. 1948.
11. Bircumshaw, Riddiford. J. Chem. Soc. (L). 1951, 598—603.
12. Потылицын А. ЖРФО, 11, в. 2, 86, 1879.

13. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы, Госхимтехиздат, М.-Л. 1947.
14. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. В. Количественный анализ, ГОНТИ-НКТП. 1938.
15. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. Гл. Изд-во ин. л-ры, М. 1951.
16. Walden P. Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, Leipzig, 1924.

Кафедра неорганической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ, Л. А. КАЙГОРОДОВ и А. С. КОЛОСОВ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЕРЕБРЯНОГО КАТАЛИЗАТОРА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ АКТИВИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ

Получение высокоактивных катализаторов, обладающих, кроме высокой активности, рядом ценных для практического применения качеств (большой механической прочностью, малой отравляемостью ядами, дешевизной, которая определяется малым расходом ценных каталитических материалов), связано с использованием носителей, на которые наносится тонкий слой катализатора. Изучение катализатора на носителях дает также интересный материал для теоретических выводов о природе активных центров катализатора. Так, например, теория, развитая Н. И. Кобозевым (1), базируется на опытах с сильно разведенными слоями катализаторов, фиксированных на различных носителях.

Нам представлялось интересным в практическом и теоретическом отношении проведение и изучение каталитических реакций на серебряном силикагеле, полученном обменом активированно-адсорбированного водорода на серебро.

Явление осаждения металлического серебра на силикагеле, поглотившем водород в области температуры активированной адсорбции (2), нами наблюдалось впервые в 1938 г. (3). Подобного рода адсорбция для нанесения серебра на силикагель и была использована нами в данной работе.

Особый интерес представляло то, что можно было предположить, что атомы серебра, осажденные таким образом, находятся в особо активном состоянии.

Серебро является одним из наиболее распространенных катализаторов окисления: спиртов до соответствующих альдегидов, углеводородов до спиртов, спиртов и альдегидов до кислот, простейших газов до конечных продуктов окисления (4). Из числа каталитических реакций с участием серебряных катализаторов нами была выбрана реакция окисления метилового спирта до формальдегида, являющаяся одной из наиболее изученных после работ Е. И. Орлова и С. Фокина (5). С. Фокин в своей работе в качестве катализатора использовал посеребренный асбест, полученный восстановлением серебра формальдегидом из нитрата серебра в аммиачном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В первой серии опытов нами и пользовались два образца посеребренного силикагеля. Один получался по методу С. Фокина, другой по методу, предложенному Л. Г. Майдановской (3). Кроме того, в пробном опыте испытывался образец посеребренного асбеста.

Силикагель получался по методу Б. П. Брунса и И. А. Костиной (6). После синерезиса гель промывался в течение трех недель водой до удаления ионов хлора, затем был перенесен в электродиализатор и подвергался в нем очистке в течение десяти дней (начальные: сила тока—52,5 миллиампера, напряжение 670 вольт, сопротивление 12750 ом; конечные: сила тока 27,5 миллиампер, напряжение 740 вольт, сопротивление 26800 ом). Очищенный таким образом гель слегка отсасывался на бюхнеровской воронке от воды, сушился в кристаллизаторах в сушильном шкафу. В течение первых пяти дней сушка проводилась при температуре в 60—70°C, затем температура постепенно повышалась до 80—90°C. В последний день температура в сушильном шкафу доводилась до 200°C. Весь процесс сушки занял десять дней. Силикагель представлял из себя легкую матовую довольно хрупкую стекловидную массу. Высушенный силикагель измельчался в агатовой ступке и от него отбиралась фракция с размером зерен в 1—3 мм. Асбест, использовавшийся для подкладки в предварительных опытах, измельчался пинцетом с костяными наконечниками, затем очищался длительным кипячением под тягой с царской водкой и подвергался длительной промывке декантацией до исчезновения в промывных водах ионов хлора и нитрат-ионов. Промытый асбест высушивался в течение нескольких часов при температуре 150°C. После такой обработки на асбест наносилось серебро.

Серебро наносилось на подкладку, как указано выше, двумя методами: путем восстановления нитрата серебра, водным раствором которого заливался носитель, и методом активированной адсорбции. Посеребренный асбест, приготовленный по первому методу, содержал серебра 2%, а силикагель 6—8%.

Нанесение серебра по второму методу проводилось следующим образом. Навеска силикагеля помещалась в реакционную колбу вакуумной установки (7), обезгаживалась при температуре 550°C в течение двенадцати часов, затем промывалась водородом при давлении в 4 мм рт. столба, вновь обезгаживалась в течение десяти часов до давления 10^{-5} мм рт. ст., после чего проводилась адсорбция водорода при температуре активированной адсорбции, а именно 500°C. Вынутый из установки силикагель заливался раствором азотнокислого серебра и в течение 2-х часов встряхивался на специальном аппарате. При этом было заметно потемнение силикагеля. Однако во взятых нами условиях адсорбция водорода была невелика и обмен его на серебро не дал изменения концентрации раствора азотнокислого серебра до и после обмена (по методу Фольгарда). Косвенные расчеты (по адсорбции водорода) дают порядок величины серебра 10^{-10} г-экв. на 1 г силикагеля. После того как был слит раствор с таким образом посеребренного силикагеля, последний промывался до исчезновения в промывных водах ионов серебра и нитрата, а затем сушился в течение 10 часов, сначала при температуре 100°, а затем 200°C.

Для проведения каталитической реакции была собрана установка, схема которой изображена на рис. 1. Через всю систему просасывался воздух водоструйным насосом.

Скорость газового потока определялась с помощью реометра „а“, после которого помещался фильтр „б“ из активного угля и ваты для поглощения паров влаги и возможных каталитических ядов (сероводорода, окиси серы). Воздух насыщался парами метилового спирта при температуре 16°C в гуське „с“, который термостатировался ванной с водой. Воздушно-спиртовая смесь поступала в реакционную трубку „д“, где и происходила реакция окисления метилового спирта до формальдегида: $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = 2\text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Полученный формальдегид поглощался водой в поглотительной склянке „e“. Для создания ровного тока воздуха между системой и водоструйным насосом помещалась буферная склянка „f“. Реакционная трубка „d“ из стекла „пирекс“ находилась в трубчатой печи, температура которой контролировалась термпарой с гальванометром Г. Скорость газового потока составляла двенадцать литров в час. Для удаления продуктов реакции из реакционной зоны после каждой реакции велось дополнительное продувание системы в течение нескольких минут (при той же скорости потока, но без гуська). В поглотительную склянку каждый раз заливалось 20 мл воды (из пипетки), после каждой реакции внутренняя трубка склянки промывалась определенным количеством воды. Из полученного таким образом водного раствора смеси формальдегида и метилового спирта отбира-

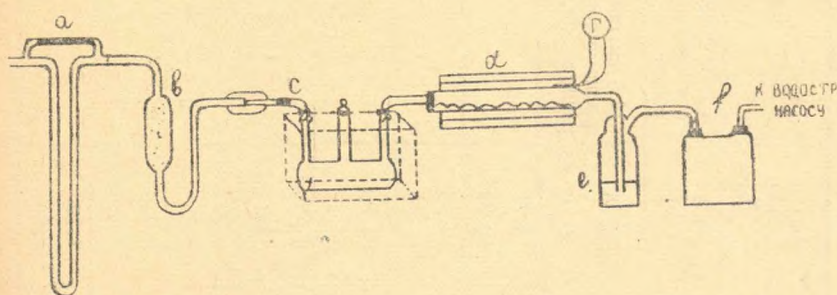


Рис. 1

лись пробы для определения выхода формальдегида. Расход спирта определялся взвешиванием гуська до и после реакции. Определение количества полученного формальдегида велось по Ромейну, которым пользовался в своих работах Е. И. Орлов (5, 8).

По данным Фокина и Орлова, реакция каталитического окисления метилового спирта идет наиболее интенсивно при температуре выше 300° , хотя и начинается уже с температуры $200-250^{\circ}$.

В качестве пробного опыта нами проводилась реакция с серебряным асбестом при $350-370^{\circ}\text{C}$, каждый раз с новым образцом в 1 г. С каждым из полученных образцов посеребренного силикагеля проводилось по 4 опыта при разных температурах печи, в которую помещена реакционная трубка. Каждый из опытов состоял из двух реакций: реакция „а“ проводилась со свежим образцом в один грамм, расположенным в реакционной трубке равномерным слоем в 14,5 см длиной. Реакция „б“ проводилась с полным повторением условий, но уже после реакции „а“. Для катализатора 1, полученного по методу Фокина, длительность каждой реакции, как и для посеребренного асбеста, равнялась одному часу, для катализатора 2, полученного методом активированной адсорбции—полчаса. Концентрация воздушно-спиртовой смеси выдерживалась во всех опытах около 100 мл на литр, отклоняясь от среднего значения ± 20 мл, но это не должно было отразиться на выходе продуктов реакции, так как в опытах Орлова (5) изменение концентрации в 1,5–2 раза не давало заметного изменения относительно выхода. Результаты исследований представлены в табл. 1 и на рис. 2, где даны кривые зависимости выхода от температуры реакции для катализатора 1 и 2. Нами была также проведена реакция с чистым силикагелем при температуре $350-370^{\circ}\text{C}$, так как, по данным Сабатье (9), силикагель также является катализатором для таких реакций.

Таблица 1
Данные проведенных каталитических реакций. Газовый поток 200 мл в мин. Вес катализатора 1 г

№ п/п	Катализатор	Т°С ванны	Т° реакционной печи	Испарилось CH_3OH в г	Концентрация воздушно-спиртовой смеси в мг/л	Выход CH_3O в г	Выход CH_3O в %	Длина слоя	Примечание
1	Асбест	а 16.0 б 16.4	350—370° 350—370°	1.245 1.293	103.0 108.0	0.158 0.138	13.5 11.4	5 см в виде сплошной пробки	Каждый раз со свежим образцом
2	1	а 16.0 б 17.0	250—270 250—270	1.110 1.160	92.5 97.0	0.00912 0.017	0.88 1.56	14.5 см при равномерном распределении	Свежий образец После реакции „а“
3	а б	16.0 16.0	280—300 280—300	1.180 1.000	98.5 83.5	0.0632 0.0936	5.71 10.05	а	Свежий образец После реакции „а“
4	а б	16.0 15.8	320—340 320—340	1.298 1.192	108.0 99.5	1.155 1.198	12.80 17.70	а	Свежий образец После реакции „а“
5	а б	16.0 17.0	350—370 350—370	1.190 1.380	99.5 115.1	0.279 0.245	24.9 18.8	а	Свежий образец После реакции „а“
6	а б	16.2 16.2	250—270 250—270	0.540 0.560	90.0 93.5	0.00199 0.00199	0.39 0.38	а	Свежий образец После реакции „а“
7	а б	16.2 16.2	280—300 280—300	0.598 0.572	100.0 95.4	0.00532 0.00532	0.95 0.99	а	Свежий образец После реакции „а“
8	а б	а б	320—340 а	0.535 0.595	89.0 99.0	0.0173 0.0313	3.44 5.61	а	Свежий образец После реакции „а“
9	а б	а б	350—370 а	0.570 0.620	95.0 103.0	0.0390 0.0591	7.29 10.30	а	Свежий образец После реакции „а“
10	Силикагель	а	а	0.495	82.5	0.0288	6.2	а	Повторный опыт

Расчет удельной активности (как отношение выхода к количеству серебра на силикагеле) катализаторов 1 и 2 показывает, что для образца 2 (при температуре реакции 350—370°) она превышает удельную активность катализатора 1 во много раз. Это говорит о том, что не все серебро принимает участие в реакции, а какие-то отдельные участки его, скопления по ансамблям.

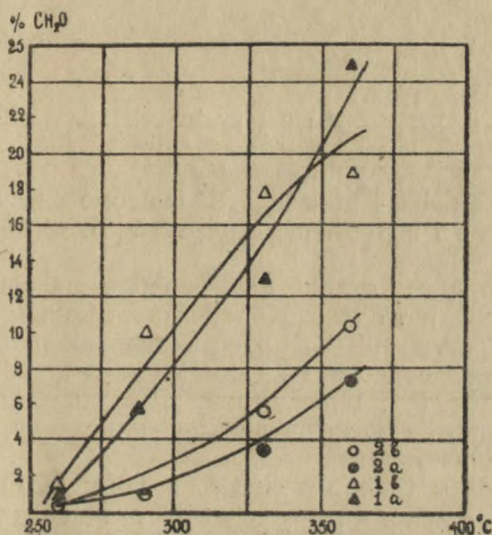


Рис. 2

Во второй серии опытов силикагель, приготовленный аналогичным образом (навеска от 6 до 14 граммов) подвергался обезгаживанию при температуре уже в 800°C в течение 40—50 часов до давления $0,9 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. После обезгаживания препарат промывался водородом при температуре 150°C и давлении в 76 мм рт. ст. и вновь обезгаживался при прежних условиях в течение 8 часов. Затем при температуре 600°C была проведена активированная адсорбция водорода при разном начальном давлении его (силикагель находился в соприкосновении с водородом в течение 24 часов). Результаты адсорбции водорода на силикагеле представлены в табл. 2. Во время опытов ловушка у реакционной колбы каждый раз погружалась в жидкий воздух.

Таблица 2

№ пп	Начальное давление в мм рт. ст.	Конечное давление	Величина адсорбции в ммоль/г
1	2.103	1.543	1.96×10^{-6}
2	473.2	280.5	4.2×10^{-5}
3	374.1	253.4	7.1×10^{-5}

После адсорбции водорода на силикагеле производилось покрытие его серебром, как и в первой серии опытов. Количество осевшего серебра на нем показано в табл. 3.

Таблица 3

№ п/п	Образец	Кол-во серебра в г- экв. на 1 г силикагеля	% нанесения серебра
1	А	1.87×10^{-6}	0.020
2	Б	2.4×10^{-5}	0.259
3	В	1.25×10^{-4}	1.36

В строке 3 табл. 3 на образце „В“ серебро рассчитано как сумма серебра, осажденного первый раз (образец Б) и после вторично на нем адсорбции водорода.

На других порциях силикагеля серебро наносили путем смачивания его раствором нитрата серебра, выпариванием досуха, прокаливанием при температуре 600° и восстановления водородом. В этом случае мы получили серебра на силикагеле в количестве в процентном отношении: 0,01, 0,1, 1 и 5. Кроме того, мы проводили реакцию окисления метилового спирта на чистом силикагеле и катализаторе с 35% серебра (подкладка—пемза).

Для окисления метилового спирта в формальдегид была собрана новая установка (см. рис. 3), где 1—буферная склянка, 2—колонка с активным углем, 3—шарик с ватой для улавливания угольной пыли, 4—реометр, 5—колонка с едким калием, 6—дрексельная склянка с серной кислотой, 7—колонка с хлоридом меди, 8—манометр, 9—термостат, 10—электрическая спираль, 11—спиртоиспаритель, 12—реакционная трубка, 13—пирометр, 14—поглотительная система на шлифах (первые пять склянок), через резину соединены еще две склянки, 15—предохранительная склянка от масла.

Воздух просасывался через систему форвакуумным насосом, скорость газового потока определялась с помощью реометра.

Воздух проходил через спиртоуловитель, находящийся в термостате с температурой $42-45^\circ$, насыщался парами спирта, и воздушно-спиртовая смесь с температурой 37°C поступала в реакционную трубку 12.

Для измерения разряжения в системе перед спиртоиспарителем через тройник присоединялся к системе манометр.

Полученный формальдегид конденсировался и поглощался в поглотительной системе. Для создания ровного тока воздуха перед системой ставилась буферная склянка (1). Буферная склянка (15) служила для той же цели (она ставилась между системой и форвакуумным насосом), а также предохраняла от возможного выброса масла из насоса. Скорость газового потока во всех опытах равнялась 0,8 л/мин. Длительность реакции 30 мин. После каждой реакции велось продувание системы в течение 10 минут (без спиртоуловителя). Вначале реакции реакционная трубка нагревалась нихромовой спиралью, намотанной на асбест, в основном же катализаторы работали без внешнего подогрева. Вначале на образце „Б“ исследован был выход формальдегида в зависимости от температуры. Результаты этих опытов представлены в табл. 4 и на рис. 4, где на оси ординат показан выход формальдегида в процентах, а на оси абсцисс температура в градусах Цельсия.

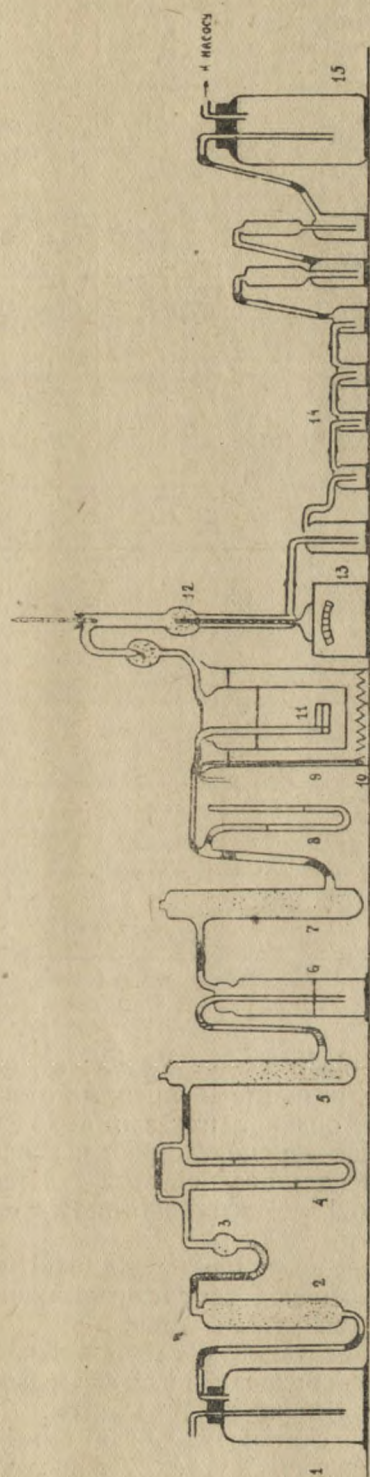


Рис. 3

Таблица 4

№ пп	Температура реакционной трубки	Количество израсходованного спирта в г	Выход CH_2O в %	Примечание
1	200°C	17.180	31.66	Температура термостата 42—44°C
2	400	16.450	38.09	
3	450	17.795	46.67	Температура воздушной спиртовой смеси 37,5°C
4	500	16.942	47.04	
5	550	16.354	45.81	Скорость воздуха 0,8 л/мин
6	600	17.000	43.42	Давление в системе 710 мм рт. ст.

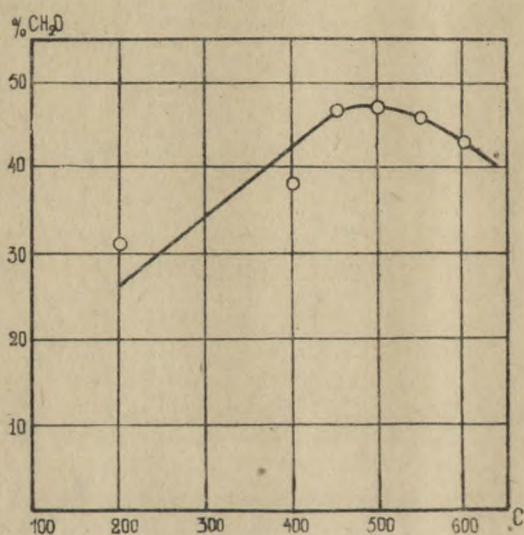


Рис. 4

На основании данных опытов, все остальные опыты велись при температуре 500°C ($\pm 10^\circ$), результаты которых отображены в табл. 5 и на рис. 5, где на оси ординат показан выход формальдегида в процентах, а на оси абсцисс—процент серебра, нанесенного на силикагель. Во всех опытах использовалось по 3 г катализатора, с каждым из них проводилось по 3—4 опыта; для катализатора „Б“—свыше двадцати.

Нами также были проведены опыты по окислению метилового спирта в формальдегид при одной скорости воздушноспиртовой смеси, но при разной длине слоя катализатора.

Результаты этих исследований сведены в табл. 6 и представлены на рис. 6, где на оси ординат показан выход формальдегида в процентах, а оси абсцисс—длина слоя „I“ в см.

Наконец, нами была рассчитана удельная активность катализаторов, результаты расчетов сведены в табл. 7 и представлены на рис. 7, где на оси ординат показана удельная активность „а“, на оси абсцисс—степень заполнения „а“.

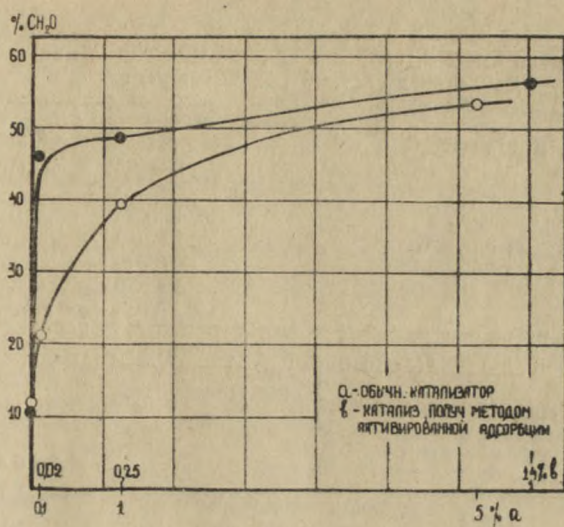


Рис. 5

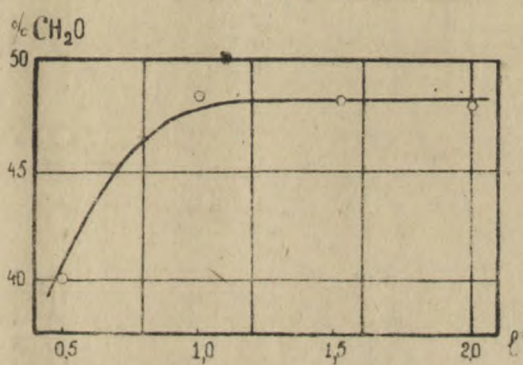


Рис. 6

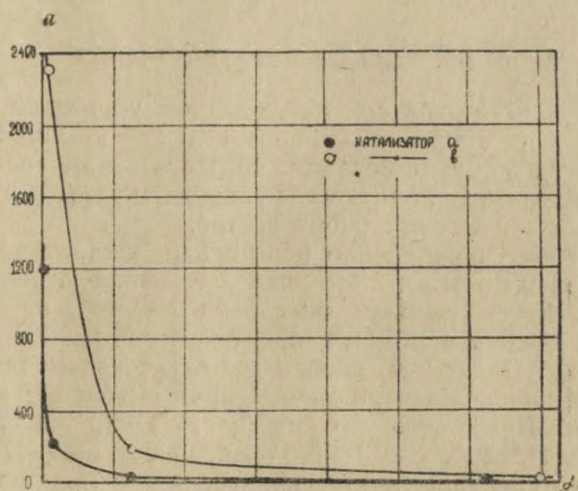


Рис. 7

Таблица 5

Температура печи $500^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$, Т—термостата $42-46^{\circ}\text{C}$, Т—воздушно-спиртовой смеси $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$, скорость воздуха $0,8 \pm 0,01$ л/мин.
Давление в системе 710 ± 5 мм рт. ст.

№ п/п	Катализатор	Количество израсходованного спирта	Выход CH_3O в %
1	Чистый силикагель	17.430	11.27
2	0,01 % Ag на силикаг.	17.510	11.93
3	0,1 % Ag	17.396	21.13
4	1 % Ag	16.945	39.36
5	5 % Ag	17.014	53.26
6	35 % Ag на пемзе	17.245	66.43
А	0,020 % Ag актив. адс.	16.835	46.25
Б	0,25 % Ag	17.987	48.31
В	1,36 % Ag актив. адс. дважды	16.438	56.18

Таблица 6

№ п/п	Длина слоя	Количество израсходованного спирта в г	Выход CH_3O в %
1	0.5	17.630	40.10
2	1.0	18.042	48.32
3	1.5	16.17	48.17
4	2.0	16.986	47.98

Таблица 7

№ п/п	% Ag	„а“
1	0.01	1193.00
2	0.1	211.30
3	1.0	39.36
4	5.0	10.65
А	0.020	2313.00
Б	0.25	193.24
В	1.36	41.31

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В первой серии опытов с использованием установки (рис. 1) большое различие в содержании серебра в двух образцах силикагеля, полученных по различным методам, не дает возможности говорить о сравнимости результатов, однако для каждого отдельного случая можно заметить ряд интересных особенностей.

Так, нами было обнаружено повышение каталитической активности при повторных опытах. Это явление наблюдается во всех случаях, когда ведется реакция окисления спиртов на металлических контактах при чистых исходных продуктах. Как указывают Марэк и Ган (4), реакция эта может давать наряду с кислородом и водород, благодаря чему происходит попеременное окисление и восстановление металла, повышающего его активность. Иной порядок активности наблюдается для силикагеля 1 при температуре $350-370^{\circ}$, что может быть объяснено спеканием. Для силикагеля 2 с малой поверхностной концентрацией серебра и более равномерным распределением его

(благодаря самой методике приготовления), спекание не могло иметь большого значения.

Активность чистого силикагеля почти равнялась активности катализатора 2 при температуре опыта 350—370°C. Однако при повторном опыте активность катализатора 2 возросла (до 10,6%), что говорит о каталитической роли серебра.

Основные данные по второй серии опытов говорят о том, что нормальный режим работы катализатора лежит в интервале температур 470—550°C (см. табл. 4 и рис. 4).

С ростом концентрации серебра на катализаторе растет процент превращения метилового спирта в формальдегид (см. табл. 5 и рис. 5). Из рис. 5 видно, что кривая выхода стремится к пределу; вероятно, этим пределом будет 64—66 процентов превращения, да и литературные данные говорят (5, 10), что выше 66 процентов превращения серебро не дает. Однако при таком проценте превращения вовсе не нужно наносить на силикагель 35% серебра, как это имеется в производственном катализаторе, а в десятки раз меньше. Кроме того, по сравнению с пемзой силикагель обладает рядом преимуществ. Он не загрязнен железом, его можно формовать и придавать ему желаемую форму, его легко получать.

Сравнение каталитической активности образцов 2, 3, 4, 5, полученных обычным методом с каталитической активностью образцов „А“, „Б“, „В“, полученных методом активированной адсорбции, показывает, что последние лучше работают, чем образцы 2, 3, 4, 5. Рассчитанная удельная активность катализаторов „А“, „Б“, „В“ намного выше удельной активности катализаторов 2, 3, 4, 5.

Метод активированной адсорбции нанесения серебра на подкладку дает равномерное его распределение в мелкодисперсном состоянии, поэтому число активных центров здесь будет больше, чем при нанесении серебра обычным способом, в силу чего каталитическая активность последнего будет меньше.

В работе было установлено, что активность серебряного катализатора, полученного методом активированной адсорбции, несколько меньше, чем производственного катализатора. Последний в наших условиях дает превращение спирта в формальдегид на 8—10% выше. Это не значит, что нельзя добиться у нашего катализатора большего процента выхода. Вероятно, изменение условий реакции дает возможность добиться более лучших результатов. Что касается теоретической стороны, то метод приготовления катализаторов с использованием активированной адсорбции имеет преимущества перед другими, особенно для проверки выводов теории каталитических „ансамблей“ по Н. И. Кобозеву, так как здесь можно равномерно осаждать серебро от 10^{-4} до 1 мономолекулярного слоя, а также имеется возможность рассчитать величину „ n “, т. е. число атомов металла в ансамбле для изучаемой реакции. В данном случае кривые рис. 7 показывают возможное образование ансамбля из единичного атома катализатора и тогда кривая „ $a-\alpha$ “ проходит не через максимум, а ассимптотически будет пересекаться или на самом деле пересекаться с кривой ординат. Это наблюдали в своих работах Н. И. Кобозев с Л. А. Николаевым (11). Расчет для „ n “, когда „ $\alpha_{\max}$ “ бесконечно мало как раз и дает величину „ n “, равную единице.

Металлические атомы на носителях—простейший вид катализатора—черпают свою активность в образовании структур—ансамблей.

В этом случае нельзя ожидать повышения активности катализатора заменой носителя. Замена носителя либо изменит механические свойства катализатора, либо повысит устойчивость площадей мигра-

ции. Смена носителя должна повести к увеличению стойкости катализатора за счет стабильности площадей миграции, что будет препятствовать спеканию.

ВЫВОДЫ

1. Проведена активированная адсорбция водорода на силикагеле при разном начальном давлении водорода и температуре 600°C.
2. Получены серебряные катализаторы, подкладкой для которых послужил силикагель. Серебро наносилось на силикагель через обмен адсорбированного водорода на силикагеле при температуре активированной адсорбции и обычным методом.
3. Показано, что серебро, нанесенное методом активированной адсорбции обладает большой каталитической активностью по отношению к реакции окисления метилового спирта в формальдегид, чем серебро, нанесенное обычным методом.
4. Серебро, нанесенное на силикагель методом активированной адсорбции в малых количествах (в 25 раз меньше, чем в производственных катализаторах, которые чаще всего употребляются в производстве), дает выход формальдегида из метилового спирта, равный 56,2 процента.
5. Расчет удельной активности по Н. И. Кобозеву дает значение удельной активности катализатора, полученного методом активированной адсорбции, в несколько раз выше, чем для катализатора, полученного обычным методом.
6. Анализ кривых удельной активности катализатора дает возможность утверждать, что активные центры серебряного катализатора для изученной реакции состоят из единичных атомов.

Литература

1. Кобозев Н. И. ЖФХ, 13, в. 1—4, 1939; Кобозев Н. И. ЖФХ, 14, в. 5—6, 1940; Кобозев Н. И. ЖФХ, 19, в. 1, 2, 3, 1945; Кобозев Н. И. ЖФХ, 23, в. 4, 1949.
2. Майдановская Л. Г. ЖФХ, 8, 1111, 1935.
3. Майдановская Л. Г. ЖФХ, 11, 277, 1938.
4. Марек и Ган. Каталитическое окисление органических соединений в паровой фазе. Мэкстед Э. Катализ и его промышленное применение. ОНТИ. М. 1936. Франкенбургер В. и Дюрр Ф. УХ 1, 7, 1932. Беркман С., Моррел Д. и Эглофф Г. Катализ в неорганической и органической химии. Гостоптехиздат. М.-Л. Ки. II, 1949.
5. Орлов Е. И. Формальдегид. ОНТИ. 1935. Фокин С. ЖРФХО, 45, 286, 1913.
6. Брунс Б. П. и Костина И. А. ЖПХ, 8, 1004, 1935.
7. Майдановская Л. Г. и Брунс Б. П. ЖФХ, 13, 239, 1939.
8. Тананаев Н. А. Объемный анализ. ГОНТИ. НКТП СССР. Свердловск, Москва, 1939.
9. Сабатье. Катализ в органической химии. ОНТИ, 1934.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. АН СССР, М.-Л., 1947.
11. Николаев Л. А. К вопросу о структуре активных центров. Проблемы кинетики и катализа, VI. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1949. Кобозев Н. И. и Николаев Л. А. ЖФХ, 19, 529, 1945.

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ и И. Л. ГЛУМОВ

К ВОПРОСУ ОБ ИЗВЛЕЧЕНИИ ФЕНОЛА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Заводы производства пластмасс, коксохимические заводы, металлургические заводы, газогенераторные станции теряют со сточными водами ежегодно тысячи тонн фенола. В таких водах содержится до 4—5 % фенола (напр., в производстве фенол-альдегидных смол). Слив таких вод связан с загрязнением водоемов. Известно, что фенолы, попадая в растворенном виде в водоемы, очень вредно действуют на живые организмы. Кроме своей вредности фенолсодержащие сточные воды представляют и экономический интерес, так как в сточных водах пропадает большое количество фенола (1).

Одной из задач техники, по словам великого русского ученого—химика Д. И. Менделеева, является „нахождение способов превратить все бросовое, ныне бесполезное или даже вредное—в необходимое и потребное людям“ (2). Отсюда ясно, что разрешение чрезвычайно важной проблемы обезвреживания фенольных сточных вод, должно быть связано с одновременным разрешением вопроса утилизации этих фенолов.

Растворимость фенола в воде при 20°C равна 8,2% по весу (3). Система: фенол—вода образует азеотропную смесь с температурой кипения 99,6°C с содержанием воды в смеси 90,8% (4). Кроме того, эта система принадлежит к системам с ограниченной растворимостью, растворимость которой растёт с ростом температуры. Критическая температура растворения равна 65,86°C (5).

По своей химической структуре фенол до некоторой степени можно отнести к третичным спиртам. Его окси-группа стоит при углероде, не имеющем водорода, но остаток ядра (фенил) обладает электроотрицательным характером, т. е. повышает кислотные свойства; поэтому фенол легко растворяется в едких щелочах, образуя аналогичный алкоголяту фенолят. Окси- и фенильная группа обуславливают химические свойства фенольного ядра. Сама фенильная группа изменяет в феноле свои свойства—она сильно повышает свою реакционность; повидимому окси-группа является активирующим фактором для фенильной группы в феноле. Фенол легко бромруется, давая трибромфенолбромид. Водороды фенильной группы легко замещаются на галогид, нитрогруппу, легко вступают в реакции конденсации, а также легко подвергаются реакциям окисления (6).

Основные направления и методы, как предложенные, так и уже частично внедренные в производство по обесфеноливаннию сточных вод можно разделить на две группы: регенеративные и деструктивные. К регенеративной группе методов можно отнести такие, в результате применения которых не изменяется химическая природа фенола.

К ним относятся: устранение фенольных стоков испарением (7), отгонка фенола водяным паром и продувкой индифферентными газами (8), экстракция растворителями (9), методы адсорбции (10). Ко второй группе (деструктивные методы) можно отнести такие, в результате применения которых существенно меняется химическая природа фенола, т. е. последний переходит в другие соединения. К этой группе методов относятся: аэрация воздухом (11), биохимическая очистка (12), хлорирование сточных вод (13), метод конденсации с формальдегидом (14), электрохимические методы (15). Указанные методы обезвреживания фенолсодержащих вод в той или иной мере не удовлетворяют технико-экономическим требованиям. Метод адсорбции углем дает хорошие результаты с чистыми веществами, присутствие смолы отравляет уголь и снижает его активность до нуля. Метод хлорирования дорог. Извлечение фенола отдувкой пара требует значительных количеств пара и едкой щелочи. Метод конденсации фенола с формальдегидом не решает проблемы очистки воды, так как оставляет в воде фенола до 100—150 мг/л. Методы аэрации и электрохимические дорогостоящие и не эффективны. Проблема же утилизации фенольных сточных вод не решена для настоящего времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нахождения наиболее точного и в той или иной мере быстрого способа определения фенола в растворе нами были опробованы четыре метода анализа: определение поверхностного натяжения, метод рефракции, колориметрический, объемный. Из опробованных методов довольно точным и надежным оказался броматометрический метод, который позволяет определять количество растворенного в воде фенола до сотой доли процента (16).

Нами были опробованы шесть методов очистки воды от фенола. Из регенеративных методов: метод экстракции, метод адсорбции; из деструктивных методов: метод аэрации, электрохимический метод и химические методы.

В методе экстракции в качестве экстрагентов использовались: бензин, хлопковое масло, нафталин; они хорошо растворяют фенол, не растворяясь в воде, и испытание их для целей обесфеноливания сточных вод нам не известно. Водный раствор фенола в количестве 50 мл встряхивался с таким же количеством экстрагента в течение нескольких минут. Нафталин использовался в количестве 5 г на 50 мл раствора. Смесь давала два слоя, в водном слое которого определялся фенол. Кроме указанных экстрагентов использован был сульфат натрия, который растворялся до насыщения в воде, содержащей фенол. Результаты исследования по этому методу представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ пп.	Экстрагент	% экстракции (высаливания)
1	Нафталин	2.00
2	Бензин	22.20
3	Сульфат натрия	50.80
4	Хлопковое масло	73.00

Все опыты по опробованию адсорбентов с целью их пригодности для обесфеноливания сточных вод проводились в динамических условиях. В трубку (а) с диаметром 1,9 см, длиной 35 см, вставленную плотно в воронку с пористой стеклянной пластиной (б), насыпался тот или иной адсорбент. Над трубкой находилась бюретка (с) объемом 100 мл (см. рис. 1). Все три части укреплены в штативе.

Под воронкой помещался мерный стакан, объемом в 100 мл. Фильтруемый раствор пускался с такой скоростью из бюретки, чтобы над слоем сорбента находился 1 см длины динамической трубки наполненной раствором. В пропущенном через слой сорбента растворе определялось содержание фенола. Величина сорбции вычислялась в граммах адсорбированного вещества (фенола) на грамм сорбента, процент сорбции вычислялся как отношение адсорбированного количества фенола ко всему количеству фенола в данном растворе. В качестве сорбентов нами были испытаны: песок, фильтровальная бумага, глина, картофельный крахмал, картофель, лигнин, гигроскопическая вата, казеин, асбест, окись железа, окись алюминия, древесные опилки, обработанные серной кислотой, древесные опилки, обработанные едким натрием, древесные опилки, смешанные с нафталином, активный уголь „карболен“. Результаты опытов по адсорбции сведены в табл. 2.

Из деструктивных методов, использованные нами методы аэрации и электрохимический не дали сколько-нибудь положительных результатов. Так, при пропускании воздуха при помощи водоструйного насоса со скоростью двух литров в минуту через склянку Дрекселя с раствором фенола и переносчиком кислорода (хлорная медь, сульфат меди, хлористый марганец, сульфат железа, уголь „карболен“) конечная концентрация фенола в растворе падала всего на 3–8%.

Проведенный электролиз раствора фенола в воде (шедший в каждом случае в течение 30 минут) от сети постоянного тока с напряжением в среднем в 110 вольт в присутствии добавок (хлористый барий, карбонат натрия, нитрат натрия, бихромат калия, бикарбонат калия, нитрат аммония, хлористый натрий, сульфат железа) при помощи железных электродов не дал сколько-нибудь значительных результатов в смысле очистки воды от фенола. Процент превращения фенола составлял от 1,5 (в присутствии карбоната натрия) до 50 (в присутствии двуххромовокислого калия).

Из химических методов нами было применено действие на водный раствор фенола перманганата калия, хлорной извести и азотной кислоты. К водному раствору фенола добавлялись разные количества либо перманганата калия либо хлорной извести. Смесь встряхивалась и фильтровалась. В фильтрате определялся фенол. Оказалось, что в случае добавки даже 20% перманганата калия по весу к весу водного раствора фенола, фильтрат содержал 300 мг фенола в литре раствора. Хлорная известь дала еще более худшие результаты. При добавке 20% хлорной извести по весу к весу водного раствора фенола, фильтрат содержал 1,8 весовых процента фенола. Известно, что действие разбавленной азотной кислоты на фенол приводит к образованию смеси орто и пара-нитрофенолов (17).

Данная реакция сопровождается побочными реакциями окисления и конденсации с образованием смолообразных продуктов. Обычно при получении нитрофенолов действуют разбавленной азотной кисло-

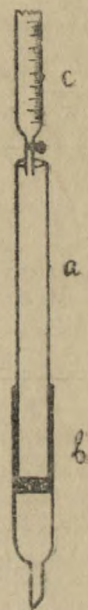


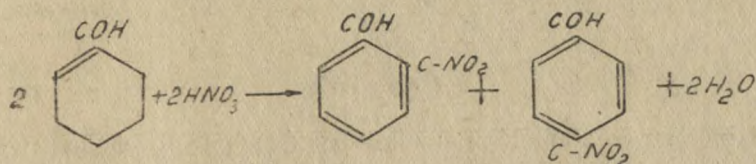
Рис. 1

Таблица 2

№	Название сорбента	Количество сорбента в г	Высота слоя	Количество раствора в мл	Концентрация раствора в %	Скорость фильтрации в мл/мин./см ²	Объем раствора после сорбции	Величина сорбции в г/г	% сорбции
1	Гигроскопическая вата	5	12	100	4.05	2.93	75	0.016	2.0
2	Окись железа	10	1.2	50	4.05	0.14	48	0.005	2.5
3	Песок	20	14	100	4.09		60	0.010	5.0
4	Лигнин	5	12	100	4.05	0.56	80	0.050	6.0
5	Окись алюминия	10	2.0	50	3.96		45	0.024	6.0
6	Асбест	10	7.0	50	4.05	0.14	38	0.014	7.0
7	Фильтровальная бумага		20	100	4.09		70		9.2
8	Казеин	10		50	4.05	5.29	48	0.021	11.2
9	Картофельный крахмал	10	6	100	4.03		92	0.055	13.8
10	Картофель измельченный	40	18	100	4.05		100	0.027	26.7
11	Древесные опилки	10	13.9	100	3.93	0.88	75	0.166	42.3
12*)	" "	14.5	20	100	4.01	0.88	60	0.221	55.0
13	Древесные опилки, смешанные с нафталином в отношении 1:1	10	9	50	3.96		30	0.192	48.0
14	Древесные опилки, обработанные 50 мл 10% серной кислотой при 30 мин. кипячения и 3 часовой сушке	10	20	100	4.09		70	0.223	55.7
15	Древесные опилки, обработанные 50 мл 10% едким натром при 30 мин. кипячения и 30 мин. сушке	20	33	100	4.09		60	0.126	63.2
16*)	Древесные опилки с карбонатом магния, засыпанные в трубку слоями (2 см опилок и 1 см карбоната магния, что составило 14 см опилок и 6 см карбоната магния)		20	100	4.01	0.88	55	0.281	70.0
17*)	Древесные опилки с сульфатом натрия, засыпанные подобно предыдущему случаю		20	100	4.01	0.88	70	0.340	85
18	Активный уголь „Карболен“	10	11	100	4.05	0.1725	8	0.311	77.8

*) Эти исследования выполнены Е. А. Колесовой

той на кристаллический фенол или на 90%-ный раствор фенола в воде (18). Нами проводилась реакция нитрования фенола путем приливания относительно крепкой азотной кислоты с $d = 1,37$ к четырехпроцентному раствору фенола в воде. Опыты проводились при комнатной температуре (15—20°C). Нитрование раствора фенола в водном растворе проводилось следующим образом. К 200 мл четы-



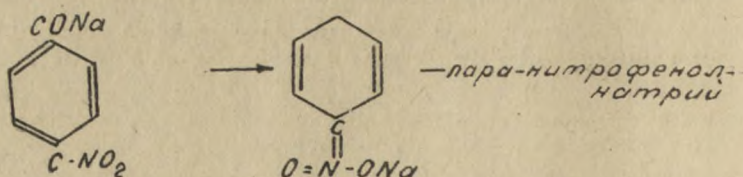
рехпроцентного раствора фенола медленно при помешивании приливали раствор шестидесятипроцентной азотной кислоты. Нами были испробованы четыре разных весовых соотношения фенола к азотной кислоте. Реакционная смесь стояла одни сутки. После отделения раствора от выпавшего смолообразного масла в растворе определялось содержание фенола. Результаты этих исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

№ п/п	Весовое отношение фенола к азотной кислоте	Время соприкосновения смеси в час	Процент превращения	Конечная концентрация фенола в процентах
1	1 : 1	20	5.00	3.80
2	1 : 2	22	87.85	0.4860
3	1 : 2	30	95.30	0.1882
4	1 : 3	24	96.10	0.1568

Выделение нитрофенолово осуществлялось обычным методом (18). Главная масса водного раствора сливалась с выделившегося на дне сосуда в виде смолообразного масла продукта реакции. Этот продукт промывался еще два раза водой и из этой массы отгонялся с водяным паром орто-нитрофенол, который затем тщательно отфильтровывался и сушился между фильтровальной бумагой. Полученный орто-нитрофенол имел температуру плавления 44,8°C (Гаттерман указывает на 45°, Бельштейн 44,95°). о-Нитрофенол получался в виде кристаллического вещества сладкого вкуса, желтого цвета с запахом, напоминающим запах жженого сахара. Процент выхода по фенолу составлял 33,75. Нужно отметить, что выход занижен, вследствие того, что смолообразный продукт реакции нитрования не полностью отделяется от сосуда (колба), где проводилась реакция нитрования, поэтому некоторая часть, как орто-нитрофенола, так и пара-нитрофенола безвозвратно терялась. Сразу же после выделения орто-нитрофенола из остатка выделялось изомерное нелетучее пара-соединение в виде его натриевой соли. Для этого сначала к смеси приливался 2 N раствор едкого натра до тех пор, пока конговая бумажка не переставала давать реакции; а затем еще небольшой избыток его. Затем прибавлялось небольшое количество активного угля, смесь нагревалась до кипения пропусканием водяного пара, фильтровалась и выпаривалась до небольшого объема. После охлаждения выкристаллизовывалась натриевая соль п-нитрофенола. После отделения ее от маточника она промывалась 2M раствором едкого натрия. Полученный кристал-

лический порошок имел интенсивно желтую окраску, без запаха, водный раствор окрашивался в темнокрасный цвет, что объясняется внутренней перегруппировкой в кислоту хиноноподобного строения (18).



Выход натриевой соли пара-нитрофенола по фенолу составлял 31,25%. Следовательно, общий процент выхода нитрофенолов по исходному фенолу—65, остальное смола.

Наконец, нами был опробован комбинированный метод обезвреживания и утилизации фенольных сточных вод. Он состоял в том, что после реакции нитрования и отделения нитрофенолов и смолы из раствора, фильтрат пропусклся через слой древесных опилок и слой активного угля „карболен“, после чего фильтрат не содержал фенола. Для удаления избытка азотной кислоты оставшейся после нитрования, воду можно обрабатывать известняком или доломитом.

Обсуждение результатов

Как показывают результаты исследования из всех шести опробованных методов очистки и утилизации фенольных вод нам более подходящим будет являться комбинированный метод, состоящий в нитровании фенолов и последующей адсорбцией оставшегося фенола в воде древесными опилками. В методе экстракции из опробованных нами четырех экстрагентов, хорошие результаты дало хлопковое масло (процент экстракции фенола равнялся 73). Однако, для практических целей этот метод, в виду дороговизны, не пригоден.

Методы аэрации и электрохимические как отмечалось выше, не дали сколько нибудь положительных результатов и в практике они не могут быть использованы. Из химических методов, метод действия на водный раствор фенола перманганатом калия и хлорной извести также не применим, ввиду большого расходования реактивов и малой эффективности.

Заслуживает внимания метод адсорбции. Как видно из табл. 2, наилучшим из изученных нами сорбентов для фенола после активного угля являются древесные опилки. Нами были использованы опилки деревьев: сосны, лиственницы, кедра. Химический состав в частности древесины сосны *Pinus silvestris* по данным Шарпова и Муромцева (19) следующий: 38,67% целлюлозы, 27,30% лигнина, 2,00% смол и жиров, 1,10% уксусной кислоты, 2,80% урочовых кислот, 0,40% белка, 0,20% золы и 27,53% различных производных моноз. Но ни клетчатка (целлюлоза), ни лигнин в отдельности (как показывает табл. 2) не являются удовлетворительными сорбентами для фенола; очевидно причину относительно хорошей сорбции фенола древесными опилками следует искать в особенностях структуры древесины. Повышение сорбционной способности древесных опилок после обработки их серной кислотой и едким натрием можно объяснить тем, что в первом случае происходит некоторое обугливание древесных опилок, а во втором образование фенолятов натрия, а также образование на поверхности волокон гидрат-целлюлозы и частичное вымывание из древесины смол.

Обработанные опилки, вероятно, можно использовать для получения смолы. Так, при нагревании 10 г отработанных опилок с 10 г фенола до 150°C с 1 мл концентрированной серной кислоты нами была получена смола коричневого цвета, растворимая в этиловом спирте, ацетоне и эфирах. Вероятно, ее следует считать сходной со смолой, полученной по американскому патенту (20), автор которого отмечает, что пластмассы из такой смолы отличаются хорошими химическими и механическими свойствами.

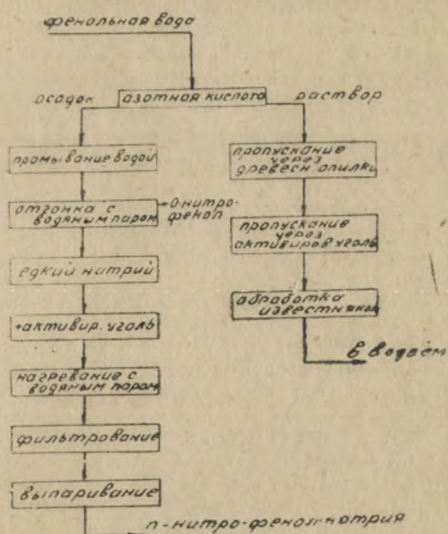
Небезинтересным также является один из испробованных нами химических методов действия относительно крепкой азотной кислоты на водный раствор фенола при комнатной температуре. Как показывают исследования, азотная кислота, взятая по уравнению реакции, не дает заметного образования осадка нитрофенолов и даже не ведет к изменению цвета раствора. Далее известно, что реакции с органическими веществами протекают медленно, поэтому процент превращения фенола из водного раствора в другие соединения должен зависеть от времени соприкосновения последнего с раствором азотной кислоты. Так например (см. табл. 3), при весовом отношении фенола к азотной кислоте один к двум при времени соприкосновения их 22 часа процент превращения равнялся 87,85, а при времени соприкосновения 30 часов процент превращения оказался равным уже 95,30. Исследования показали, что при суточном стоянии смеси водного раствора фенола с азотной кислотой при весовом соотношении фенола к кислоте один к трем, приводит к почти полному обесфеноливанию раствора (процент превращения достигает 96,10). Общий процент выхода нитрофенолов к исходному фенолу составляет 65, оставшийся фенол переходит в смолу.

Полуколичественные опыты по нитрованию фенольных вод двуокисью азота, получаемой действием азотной кислоты на параформальдегид, при пропускании её в раствор фенола в течение 5 минут и суточного стояния реакционной смеси привели к тому, что раствор содержал на 75,3% фенола меньше, чем исходная фенольная вода.

В экспериментальной части опробованный нами комбинированный метод обезвреживания и утилизации фенольных сточных вод заводов производства пластмасс может быть представлен следующей схемой.

В зависимости от возможностей завода, внедряющего этот метод в производство, а также в зависимости от характера режима водоема, в который сбрасываются сточные воды можно ограничиться также только четырьмя первыми операциями предлагаемой схемы обезвреживания и утилизации фенольных сточных вод.

Таким образом, нам представляется, что как со стороны эффективности, так и со стороны рентабельности наиболее подходящим методом извлечения фенола и утилизации его из водных растворов является комбинированный метод, а именно метод нитрования и метод сорбции древесными опилками и активным углем. В результате



комбинации этих методов возможно произвести почти полную утилизацию содержащегося в воде фенола и достигнуть практически полного обезвреживания воды. Данный метод дает возможность получать из фенольных сточных вод весьма ценные продукты: о- и п-нитрофенолы, которые являются исходными веществами для промышленности красителей и фармацевтических препаратов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано шесть методов обезвреживания и утилизации фенольных сточных вод. Из них наиболее эффективным оказался метод нитрования азотной кислотой и последующей сорбцией древесными опилками.

2. Предложен новый комбинированный метод обесфеноливания сточных вод, который заключается в нитровании фенольной воды с целью превращения фенола в нитрофенолы и последующей сорбцией фильтрата древесными опилками и углем.

3. Показана возможность получения из воды, содержащей 4% фенола ценных веществ орто- и пара-нитрофенолов, являющихся важными продуктами для нашей промышленности.

Литература

1. Чулков. ЖХП. 12, 48, 1934.
2. Менделеев Д. И. Соч., том V. Из-во АН СССР, М. 229, 1947.
3. Гильдебранд. Растворимость неэлектролитов. ГОНТИ НКТП. М. 1938.
4. Розенгарт. Техника лабораторной перегонки и ректификации. М.-Л. Госхимиздат, 1951.
5. Финдлей. Правило фаз и его применение. Гос. научн. техн. из-во, 1932.
6. Чичибабин. Основные начала органической химии. Госхимтехиздат. Изд. 4, вып. 2, 518, 1932.
7. Lyon H. D. Химия и хим. промыш., 3, 4, 1951. Казачков. Химич. реф. журн. 9, 80, 1940.
8. Korpers L. Ohi und Kohle II, 7, 126, 1935. Замеховский ЖХП, 3, 33, 1941.
9. Агафшин. Водоснабжение и сантехника 5, 82, 4, 68. 1938. Чулков ЖХП. 12, 48, 1934. Аронов, Кустов. ПОХ 95, 1939.
10. Чулков ЖХП. 12, 48, 1934. Рутковский и Антропова. ЖХП, 940, 1935. Руфф. ПОХ, 5, 277, 1936. Лукашев и Козко. Водоснабжение и сантехника 10, 83, 1939. Аронов и Кустов. ПОХ, 95, 1938.
11. Рыбникова. Водоснабжение и сан. техника 2—3, 92, 1940. Руфф и Мартынова. Водоснабж. и сан. техника 2—3, 98, 1940.
12. Федотов. Улавливание и переработка жидких и газообразных продуктов полукоксования ОНТИ НКТП 1936. Кабанова, Иоффе. Рыбникова, Комарова. Фенольные воды, М.-Л. Госстройиздат. 1934. Базянкина. Водоснабжение и сан. техника. 6, 38, 1940. Жуков, Водоснабж. и сан. техника 4—5, 138. 1940.
13. Сухневич и Будницкий. ЖОХ, 2, 181, 1934. Чулков. ЖХП, 163, 1935.
14. Андрианов и Федотова. ПОХ, VII, 3, 164, 1940.
15. Брокман. Электрохимия органических соединений. ОНТИ Химтеорет. Л. 1937. Bankroft, Georgy. Ch. Z. I. 3161, 1930. Бюллетень изобретений 3, 49, 1940.
16. Korperschaar. Z. anal. Chem. 15, 233, 1876. Алексеевский, Гольц, Мусакин. Количественный анализ. Гос. научн. тех. из-во. Хим. лит.-ры. Л.-М. 1948. Торн и Уайтли. Практическое руководство по органическому анализу. ОНТИ. Лгр. 1937.
17. Чичибабин. Основные начала органической химии. Госхимтехиздат. изд. 4, 1932.
18. Гаттерман—Виланд. Практические работы по органической химии. Госхимиздат. 1948. Beilstein, Handbuch der. org. Chemie, v. VI, 522.
19. Шарков и Муромцева. Лесохимическая промышленность 4, 3, 1940.
20. Американский патент 2109466, Ch. Z. 1, 429, 1938.

Кафедра физической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ, Р. М. КУЛИКОВА, Г. Ф. РЯБЧЕНКО
и Е. А. КОЛЕСОВА

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА И НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОКСИДИ БЕРИЛЛИЯ

В прежних наших работах (1) изучалась адсорбция водорода на различных оксидах металлов (окись цинка, окись титана, окись магния и др.), велись исследования по адсорбции некоторых электролитов на данных адсорбентах после активированной адсорбции водорода на них.

Известно (2), что многие оксиды металлов используются в контактном катализе, где в качестве одного из реагентов является водород. Так, напр., окись бериллия имеет применение в качестве катализатора в реакциях гидрогенизации, этерификации, дегидратации, а также применяется как промотор при реакциях гидрогенизации окиси углерода и угольной кислоты в метан. Вследствие этого системы: $MgO-H$, $BeO-H$ представляют интерес для изучения теории катализа, а также для целей изучения обменной адсорбции адсорбированного водорода при температуре активированной адсорбции на катион соли.

Ранее (3) изученные факты осаждения серебра, ртути, золота на силикагеле из водных растворов этих металлов, когда силикагель предварительно адсорбировал водород при температуре активированной адсорбции могли послужить поводом изготовления активных металлических катализаторов, подкладкой для которых служит данный адсорбент (напр., окись металла).

Проверка активности таких катализаторов на реакциях окисления метилового спирта и окиси углерода дала положительные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окись бериллия получалась (4) из минерала берилла. Мелко измельченный берилл сплавлялся в платиновой чашке с тремя частями предварительно перекристаллизованного карбоната калия в течение 2—3-х часов при температуре яркого красного каления. Сплав растворялся в концентрированной серной кислоте, которая прибавлялась небольшими порциями при энергичном помешивании. Раствор выпаривался до сухого остатка, растворялся в воде и нагревался до кипения. Нерастворившуюся часть (окись кремния) отфильтровывали, фильтрат упаривали до появления пленки. К фильтрату прибавляли немного сульфата калия и оставляли стоять на 1—2 суток. При этом происходило связывание большей части алюминия в квасцы ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), кристаллы которых отфильтровывались. Для дальнейшей очистки раствора от примесей железа и алюминия фильтрат

медленно приливали в теплый раствор карбоната аммония. Такой раствор оставляли стоять на 7—8 дней без доступа воздуха, при этом происходило выпадение из раствора гидроокисей железа и алюминия, которые затем и отфильтровывались. (Гидроокись бериллия из насыщенного раствора карбоната аммония не выпадает). При длительном кипячении из фильтрата выделялась гидроокись бериллия в виде осадка. Чтобы избавиться в гидроокиси бериллия от возможных примесей (гидроокисей алюминия и железа) осадок вновь растворялся в разбавленной серной кислоте, раствор нейтрализовался аммиаком и вновь очищался от ионов алюминия и железа. Данная операция очистки производилась еще два раза. Полученная таким образом гидроокись бериллия растворялась вновь в разбавленной серной кислоте и из раствора высаживалась аммиаком. Испытание на чистоту с помощью обычных аналитических реакций показало отсутствие примесей в полученной гидроокиси бериллия. В дальнейшем последняя подвергалась электродиализу в течение пятнадцати дней до постоянного значения электропроводности раствора, затем прокаливалась при температуре 350—370°C до постоянного веса. Окись бериллия в чистом виде представляет белый, объемистый, тугоплавкий порошок с удельным весом 3,0 и температурой плавления 2570°C. Окись бериллия в присутствии в воздухе паров воды легко переходит в $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая при нагревании ниже температуры плавления переходит в кристаллическое состояние, образуя кубы гексагонального строения. При длительном нагревании образуются двоякопреломляющие кристаллы. Для окиси бериллия характерна большая плотность упаковки кристаллической решетки, большая чем у ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 . Растворимость окиси бериллия в воде равна $3 \cdot 10^{-4}$ г/л, которая уменьшается при прибавлении к раствору NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Прокаленная при температуре выше 400°C окись бериллия имеет меньшую каталитическую активность, чем при температуре ниже 400°C.

Опыты по адсорбции водорода на окиси бериллия проводились в вакуумной установке (5). Навеска окиси бериллия обезгаживалась в течение нескольких часов при температуре 700°C, причем во время откачки она предварительно промывалась водородом. Водород получался электролитически (6). После обезгаживания препарата до давления 10^{-5} мм рт. ст. в систему впускался водород и определялось равновесное давление при определенных температурах в пределах 17—650°C. Результаты измерений сведены в табл. 1 и графически представлены на рис. 1, где на ординате даны величины адсорбции, на абсциссе—температура в градусах Цельсия.

Таблица 1

P_n —начальное давление водорода равно 0,6286 мм рт. ст.

$t^\circ\text{C}$	P_n равновесное давление в мм рт. ст.	a —величина адсорбции в $\text{мг/г} \cdot 10^{-4}$	$t^\circ\text{C}$	P_n —равновесное давление в мм рт. ст.	a —величина адсорбции в $\text{мг/г} \cdot 10^{-4}$
17	0.4098	3.49	400	0.4220	14.40
100	0.4302	3.95	450	0.4138	16.37
150	0.4367	4.38	500	0.4057	18.89
200	0.4427	3.07	550	0.3899	23.13
250	0.4512	3.68	600	0.3514	32.72
300	0.45 0	3.96	650	0.3222	40.93
350	0.4334	9.95			

Как видно из рис. 1, в пределах температур 250—650°C на окиси бериллия имеет место активированная адсорбция водорода. Максимум на кривой изобары в этих пределах температур не обнаружено.

Для адсорбции электролитов окись бериллия обрабатывалась в вакуумной установке и на ней адсорбировался водород при температуре 600°C. Величина адсорбции при начальном давлении 57 мм рт. ст. оказалось равной $1,85 \cdot 10^{-5}$ молей на г сорбента. Вторая навеска окиси бериллия обезгаживалась также в вакуумной установке, но на ней не был адсорбирован водород.

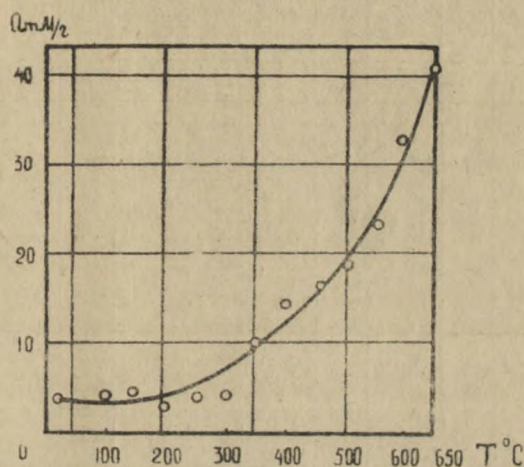


Рис. 1

Обозначим обычный образец 1, а образец, адсорбировавший водород при температуре 600°C, 2. Далее по 0,5 г окиси бериллия первого и второго образца помещались в кварцевые колбочки с пробками, заливались 10 мл раствора электролита, взбалтывались в течение четырех часов, после отстаивания раствора из колбочек брались пробы и на потенциометрической установке определялись pH среды до и после адсорбции. В качестве электрода сравнения использовался каломельный электрод, в качестве основного — хингидронный. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Нами были проведены также опыты по адсорбции водного раствора хлористого калия на окиси бериллия в щелочной среде. Для этого был приготовлен водный раствор смеси в 20 мл, состоящей из 16 мл 0,5 N раствора хлористого калия и 4 мл 0,1 N едкого калия. Такой раствор приливали к 1 г образца 1 и к 1 г образца 2. После четырехчасового встряхивания и отстаивания раствора определялось pH среды. Результаты измерений представлены в табл. 3. Контроль показал, что в условиях опыта материал сосуда не изменяет pH среды.

Кроме того, нами были проведены исследования на способность окиси бериллия, предварительно адсорбировавшей водород, восстанавливать серебро из водного раствора азотнокислого серебра. К навескам в 0,5 г двух образцов окиси бериллия приливалось в кварцевые колбочки по 10 мл 1 N водного раствора нитрата серебра, колбочки обертывались в черную фотографическую бумагу и механически взбалтывались в течение четырех часов. При этом было отмечено почернение окиси бериллия, на которой предварительно был адсорбирован водород. Через определение оставшихся ионов серебра в растворе титрованием была вычислена величина адсорбции серебра на окиси бериллия. Она оказалась равной $2,423 \cdot 10^{-5}$ г-экв. Ag/г BeO.

Таблица 2

Электролит и его концентрация	До адсорбции		После адсорбции на образце 1		После адсорбции на образце 2		$\Delta C' = (C'' - C') \times 10^{-7}$	$\Delta C'' = (C'' - C'') \times 10^{-7}$	$\Gamma' = (\Delta C'' - \Delta C') \times 10^{-9}$	$\Gamma \times 10^{-7}$ средняя величина адсорбции на 1 г BeO
	pH	$C'_{\text{н}} \times 10^{-7}$	pH	$C''_{\text{н}} \times 10^{-7}$	pH	$C''_{\text{н}} \times 10^{-7}$				
Хлористый натрий 0,5 н. опыт 1	7.004	0.9908	6.895	1.274	6.756	1.754	0.283	0.763	48.0	1.015
опыт 2	7.008	0.9908	6.877	1.327	6.730	1.862	0.336	0.871	53.5	
Хлористый натрий 0,05 н. опыт 1	"	"	7.001	0.998	6.878	1.324	0.007	0.333	32.6	0.813
опыт 2	"	"	6.982	1.042	6.845	1.429	0.051	0.438	48.7	
Хлористый калий 0,5 н. опыт 1	7.224	0.597	6.811	1.545	6.658	2.198	0.948	1.601	65.3	0.351
опыт 2	"	"	6.757	1.757	6.610	2.455	1.160	1.88	69.8	
Хлористый калий 0,05 н. опыт 1	"	"	6.844	1.432	6.664	2.168	0.835	1.571	73.6	1.452
опыт 2	"	"	6.844	1.432	6.668	2.148	0.835	1.551	71.6	
Хлористый барий 0,5 н. опыт 1	6.674	2.118	6.380	4.169	6.262	5.470	2.051	3.352	130.1	2.514
опыт 2	"	"	6.374	4.227	6.262	5.470	2.109	3.352	124.3	
Хлористый барий 0,05 н. опыт 1	"	"	6.601	2.506	6.381	4.159	0.386	2.041	165.3	3.215
опыт 2	"	"	6.557	2.773	6.363	4.335	0.655	2.217	156.2	

Таблица 3

До адсорбции		После адсорбции на образце 1		После адсорбции на образце 2	
pH	C'_H	pH	C''_H	pH	C'''_H
11.52	3.02×10^{-12}	6.572	2.67×10^{-7}	8.366	4.30×10^{-9}

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаруженная нами активированная адсорбция водорода на окиси бериллия позволила провести наблюдения адсорбции ионов натрия, калия, бария из водных растворов их хлористых солей на таком образце окиси бериллия и сравнить эти данные с другими более ранними аналогичными опытами, проведенными на других адсорбентах.

Как показали исследования, адсорбция хлоридов натрия, калия, бария из водных растворов на окиси бериллия имеет такой же характер, как и на окиси магния. Для этих растворов после соприкосновения их с окисью бериллия, свободной от водорода, среда незначительно подкислялась. При соприкосновении водных растворов хлоридов натрия, калия, бария с окисью бериллия, предварительно адсорбировавшей водород при температуре активированной адсорбции среда становилась более кислой, что указывает на обмен активированно-адсорбированного водорода на катион соли. Концентрация ионов хлора, определяемая путем титрования в растворе до и после адсорбции, оставалась постоянной, что указывает на отсутствие адсорбции ионов хлора на окиси бериллия. Катионы изученных солей по величине адсорбции располагаются в ряд $Ba^{++} > K^+ > Na^+$. Такой ряд был получен неоднократно рядом исследователей на других адсорбентах. Этот ряд закономерен, так как чем больше атомный вес и заряд иона, тем лучше он будет адсорбироваться. При адсорбции хлорида калия из щелочного раствора наблюдалось более сильное подкисление для раствора, соприкасавшегося с образцом 1, чем с образцом 2. Это, очевидно, происходило потому что в щелочной среде диссоциация обычной окиси бериллия имеет кислотный характер; с окисью же бериллия, адсорбировавшей водород, эта диссоциация подавляется. Интересным является факт восстановления серебра на окиси бериллия, предварительно поглотившей водород при температуре активированной адсорбции. Вероятно, этот водород обуславливает процесс восстановления серебра на окиси бериллия.

В работе принимал участие А. Г. Попов.

ВЫВОДЫ

1. Изучена адсорбция водорода на окиси бериллия в интервале температур от 17 до 650°C при начальном давлении 0,6826 мм рт. ст. В интервале температур от 17 до 250° наблюдалась физическая адсорбция, начиная с 250° и выше—активированная адсорбция. Максимум активированной адсорбции в пределах изучаемых температур и давления не обнаружен. Опыты при более высоких температурах не проводились, так как при более высоких температурах происходит изменение кристаллической решетки окиси бериллия.

2. Изучена адсорбция из водных растворов хлоридов натрия, калия, бария на окиси бериллия, предварительно адсорбировавшей во-

дород при температуре активированной адсорбции. Обнаружено, что в этих случаях имеет место гидролитическая адсорбция, т. е. происходит только адсорбция катиона, а раствор подкисляется вследствие перехода из окиси бериллия водорода в раствор. Найдено, что изученные катионы по величине их адсорбционной способности на окиси бериллия, предварительно адсорбировавшей водород, располагаются в ряд $Ba^{++} > K^+ > Na^+$.

3. Водород, адсорбированный на окиси бериллия, ослабляет диссоциацию его в щелочном растворе хлористого калия по кислотному типу.

4. Активированно-адсорбированный водород на окиси бериллия способен восстанавливать серебро из водного раствора нитрата серебра.

5. Изученная адсорбция электролитов на окиси бериллия совпадает по типу с адсорбцией на окиси магния. Однако величина сорбции катиона, обменивавшегося на водород, значительно меньше, что указывает на амфотерность окиси бериллия.

Литература

1. Майдановская Л. Г. и Волюнец Ф. К. Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева. Вып. 3, 1952. Майдановская Л. Г. ЖФХ, 8, 1111, 1935.
2. Мэкстед Э. Катализ и его промышленное применение. 1936. ОНТИ. Москва. Беркман С., Моррел Д. и Эглофф Г. Катализ в органической и неорганической химии. Гос. Топтехиздат. М.-Л., 1949.
3. Майдановская Л. Г. Кандидатская диссертация, 1940 г. Томск. Майдановская Л., Терпугов Ф. Учен. зап. ТГУ, 14, 71, 1950.
4. Башилов. Химия редких элементов, стр. 41. Gmelin-Kraut's Handbuch der an. Ch. Ab. 2, B, 2.
5. Майдановская Л. и Брунс Б. ЖФХ, 13, 239, 1939.
6. Брунс Б. и Фрумкин А. Z. Phys. Chem. 141, 146, 1929.

Кафедра физической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

Л. Г. МАЙДАНОВСКАЯ, И. А. ПАНФИЛОВ и Р. Д. ЗАХАРОВА

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА И НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОКИСИ ЖЕЛЕЗА

Известно, что окись железа (Fe_2O_3) одна или в смеси с другими веществами является катализатором для многих химических реакций (1). Так, при пропускании смесей ацетилена с различными другими молекулами при 300° она вызывает отщепление водорода и образование кольца (напр., с аммиаком преимущественно получается пиролл) (2).

Так как изучение активированной адсорбции может указать на каталитическую активность адсорбента, интересно было изучить адсорбцию водорода на окиси железа, которая используется в контактном катализе, где иногда в качестве одного из реагентов является водород (напр., реакции гидрогенизации и дегидрогенизации). Исследование системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—H}$ также представляет интерес для целей изучения гидролитической или обменной адсорбции активированно-адсорбированного водорода на катионы на данной окиси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окись железа получалась (3) путем прокаливании гидрата окиси и термическим разложением щавелевокислого железа. Гидроокись осаждалась 6—10% раствором аммиака из полумолярного раствора хлорного железа при комнатной температуре. Осадок промывался декантацией в течение 10 дней. На десятый день получался коллоидный раствор гидроокиси, что свидетельствовало об освобождении осадка от большинства ионов. Дальнейшее промывание осадка гидроокиси железа проводилось в электродиализаторе бидистиллированной водой в течение 45 часов. Затем гидроокись отсасывалась на воронке Бюхнера и сушилась при $120\text{—}140^\circ$ в течение 8 часов, при $140\text{—}160^\circ\text{—}5$ часов, при $180\text{—}200^\circ\text{—}14$ часов. После этого гидроокись прокаливалась в муфельной печи при $400\text{—}500^\circ\text{C}$ в течение 13 часов. Анализ на хлор- и сульфат-ионы и закисного железа показал отсутствие их в нашем препарате (4). Щавелевокислое железо ч.д.а. Гос. хим. фарм. завода им. Карпова прокаливалось при $300\text{—}500^\circ\text{C}$ при частом перемешивании в течение 13—14 часов. Окись железа, полученную по первому способу, обозначим как образец I, по второму способу—как образец II.

Опыты по адсорбции водорода на окиси железа проводились в вакуумной установке (5). 15 граммов окисла I обезгаживалось в течение нескольких часов при температуре 600°C . Водород получался электролитически (6). После обезгаживания препарата до давления 10^{-5} мм рт. ст. в систему впускался водород и определялось равновесное давление в пределах $17\text{—}500^\circ\text{C}$. После тщательного обезгажи-

вания препарата от адсорбированного на нем водорода при температуре 500°C вновь в систему был впущен водород и определено равновесное давление в тех же пределах температур. Та же операция была проведена с окислом железа II. Результаты измерений сведены для образца I в табл. 1 и 2 и представлены на рис. 1, где на оси ординат даны величины адсорбции, на абсциссе—температура в градусах Цельсия, для образца II результаты сведены в табл. 3 и представлены на рис. 2. Поднимающаяся ветвь изобары 2 на рис. 1 от комнатной температуры до 150°C совпадает с исследованиями Чуфарева и др. (7) при начальном давлении 900 мм рт. ст.

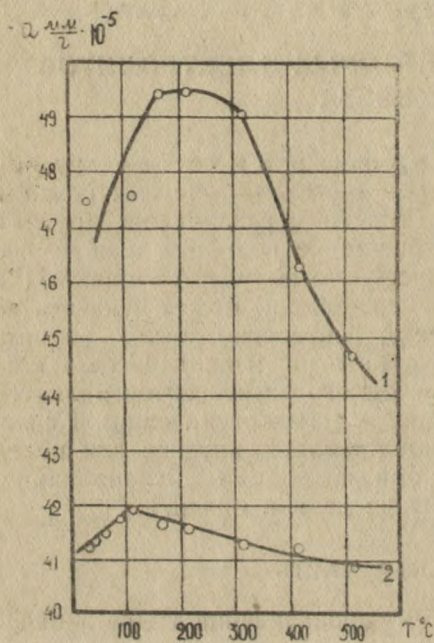


Рис. 1

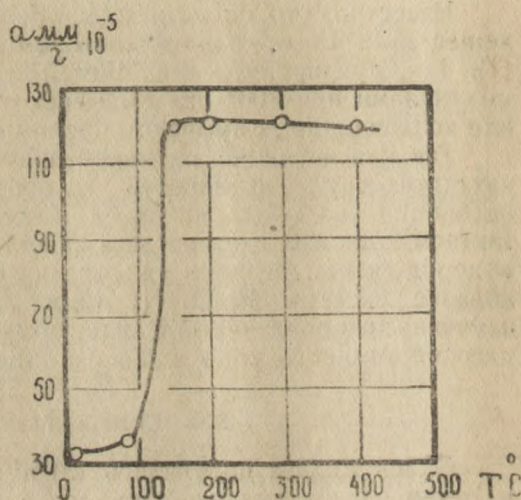


Рис. 2

Как видно из рис. 1 и 2, в пределах температур $100\text{--}500^{\circ}\text{C}$ имеет место активированная адсорбция водорода, поднимающаяся ветвь кривой изобары начинается с температуры $15\text{--}17^{\circ}\text{C}$. Максимум на кривой изобары приходится в интервале температур $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1

P_1 —начальное давление водорода 0,6 мм рт. ст

N_0 —количество впущенного водорода $77,9 \times 10^{-4}$ ммоль

$T^{\circ}\text{C}$	P_2 —равновесное давление в мм рт. ст.	a —величина адсорбции в мм/г $\times 10^{-5}$	$T^{\circ}\text{C}$	P_2 —равновесное давление в мм рт. ст.	a —величина адсорбции в мм/г $\times 10^{-5}$
17	0.0294	47.51	300	0.0209	49.08
100	0.0403	47.56	400	0.0413	46.37
150	0.0175	49.46	500	0.0541	44.74
200	0.0175	49.50			

Таблица 2

$P_1 - 0,58$ мм рт. ст.,
 $N_0 - 75,8 \times 10^{-4}$ ммоль

$T^\circ\text{C}$	P_2	a	$T^\circ\text{C}$	P_2	a
15	0.0612	41.27	150	0.0624	41.66
25	0.0612	41.33	200	0.0636	41.60
50	0.0612	41.47	300	0.0674	41.29
75	0.0600	41.74	400	0.0687	41.26
100	0.0600	41.87	500	0.0726	40.87

Таблица 3

$P_1 - 0,526$ мм рт. ст. $N_0 - 68,28 \times 10^{-4}$ ммоль

$T^\circ\text{C}$	P_2	a	$T^\circ\text{C}$	P_2	a
17	0.233	31.5	200	0.0365	121.3
90	0.233	35.2	300	0.0384	120.8
150	0.0365	121.0	400	0.0403	120.3

Затем после тщательной откачки адсорбента на окислах железа I и II производилась адсорбция водорода при температуре активированной адсорбции. Для опытов по адсорбции электролитов были использованы 2 типа образцов окислов железа: одни образцы обезгаживались и на них наносился водород, на других наносились различные количества водорода, как это видно из табл. 4.

Таблица 4

Количества водорода, адсорбированные в ммол./г на разных образцах окиси железа при температуре активированной адсорбции

Образец	Количество водорода, адсорб. образцами $a \cdot 10^{-3}$	Образец	$a \cdot 10^{-3}$
Ia	41.47	IIa	18.78
Ib	71.36	IIb	56.68

Обозначим образцы, не адсорбировавшие водород, через Ic, Id и IIc, IId, а образцы, адсорбировавшие водород, через Ia, Ib и IIa, IIb. На каждый опыт использовалось 0,5 г окиси железа и 10 мл раствора электролита. pH сред до и после адсорбции определялось обычным способом (8). Результаты опытов, сведены в табл. 5, 6, 7 и представлены на рис. 3, 4, 5, где на оси ординат даны величины адсорбции, а на оси абсцисс—концентрация электролита.

Нами были проведены также опыты по адсорбции хлористого калия на окиси железа в щелочной и кислой средах. Для этого было приготовлено несколько водных растворов смеси в 10 мл, состоящих из раствора хлористого калия и едкого калия или хлористого калия и соляной кислоты. Такие растворы приливались к 0,5 г образцов Ia, Ib, IIa и IIb и проводились опыты, как указано выше. Результаты этих измерений представлены в табл. 5. Контроль показал, что в условиях опыта материал сосуда не изменяет pH среды.

Таблица 5

Адсорбция электролитов на Ia Fe₂O₃.Адсорбция водорода на нем равна $41,47 \times 10^{-3}$ ммол./г.

Электролит и его концентрация	До адсорбции		После адсорбции на I _c		После адсорбции на I _a		$\Delta C_c =$ [H ⁺] _c - [H ⁺] _a	$\Delta C_a =$ [H ⁺] _a - [H ⁺] _c	$\Gamma =$ ($\Delta C_a - \Delta C_c$)
	pH	[H ⁺]	pH _c	[H ⁺] _c	pH _a	[H ⁺] _a			
Хлор. калий 0,5 н. " 0,25 н. " 0,10 н.	7.006	0.9863×10^{-7}	6.383	4.140×10^{-7}	6.768	1.722×10^{-7}	3.151×10^{-7}	0.736×10^{-7}	-2.418×10^{-7}
	7.129	0.743×10^{-7}	6.059	8.730×10^{-7}	6.566	2.716×10^{-7}	7.987×10^{-7}	1.972×10^{-7}	-6.015×10^{-7}
	7.144	0.718×10^{-7}	5.746	17.850×10^{-7}	6.144	7.178×10^{-7}	17.232×10^{-7}	6.460×10^{-7}	-10.772×10^{-7}
Хлор. барий 0,5 н. " 0,25 н. " 0,1 н.	6.507	3.112×10^{-7}	4.429	372.400×10^{-7}	5.882	13.120×10^{-7}	369.288×10^{-7}	10.008×10^{-7}	359.28×10^{-7}
	6.352	4.446×10^{-7}	4.799	158.400×10^{-7}	5.912	12.250×10^{-7}	153.954×10^{-7}	7.804×10^{-7}	-146.150×10^{-7}
	6.331	4.667×10^{-7}	5.389	40.830×10^{-7}	5.748	17.860×10^{-7}	38.163×10^{-7}	13.193×10^{-7}	-22.970×10^{-7}
KCl + HCl " " " "	1.897	1.268×10^{-2}	2.420	0.3802×10^{-2}	2.143	0.7194×10^{-2}	-0.8878×10^{-2}	-0.5186×10^{-2}	0.339×10^{-2}
	1.628	2.355×10^{-2}	2.400	0.3881×10^{-2}	1.774	1.683×10^{-2}	-1.9569×10^{-2}	-0.672×10^{-2}	1.285×10^{-2}
	1.438	3.648×10^{-2}	2.111	0.7745×10^{-2}	1.610	2.455×10^{-2}	-2.8735×10^{-2}	-1.193×10^{-2}	1.681×10^{-2}
KCl + KOH " " " "	10.39	0.4074×10^{-10}	5.624	2.374×10^{-6}	7.478	0.3327×10^{-6}	2.374×10^{-6}	0.337×10^{-6}	-2.0417×10^{-6}
	11.39	0.04074×10^{-10}	6.232	0.5861×10^{-6}	10.450	0.3548×10^{-10}	0.5861×10^{-6}	0.3146×10^{-10}	0.58613×10^{-6}
	12.23	0.005888×10^{-10}	6.770	0.1698×10^{-6}	11.340	0.04571×10^{-10}	0.1693×10^{-6}	0.03983×10^{-10}	-0.1688×10^{-6}
Вода	6.670	2.14×10^{-7}	4.813	144×10^{-7}	6.303	4.98×10^{-7}	141.86×10^{-7}	2.84×10^{-7}	-139.02×10^{-7}

Таблица 6

Адсорбция электролитов на $\text{IIa Fe}_2\text{O}_3$. Адсорбция водорода на нем равна 18,78. 10^{-5} ммол./г

Электролит и его концентрация	До адсорбции		После адсорбции на IIc		После адсорбции на IIa		$\Delta C_a = \{[\text{H}^+]_a - [\text{H}^+]\} \times 10^{-7}$	$\Gamma = \frac{(\Delta C_a - \Delta C_c)}{\times 10^{-7}}$
	pH	$[\text{H}^+] \times 10^{-7}$	pH _c	$[\text{H}^+]_c \times 10^{-7}$	pH _a	$[\text{H}^+]_a \times 10^{-7}$		
Хлор натрий 0,5 н.	7.165	0.6823	6.990	1.023	7.060	0.871	0.3407	-0.152
" 0,25 н.	7.145	0.7161	6.918	1.208	7.017	0.9616	0.4919	-0.2464
" 0,125 н.	7.092	0.8091	6.782	1.652	7.007	1.00	0.8450	-0.6516
Хлор калий 0,5 н.	7.006	0.8863	6.646	2.259	6.834	1.466	1.7727	-0.793
" 0,25 н.	7.129	0.7430	6.421	3.793	6.593	2.541	3.0490	-1.251
" 0,1 н.	7.144	0.7178	6.059	8.730	6.266	5.420	8.0122	-3.310
Хлор барий 0,5 н.	6.507	3.1120	6.398	3.999	6.248	5.649	0.8870	1.650
" 0,25 н.	6.352	4.4400	6.266	5.420	6.215	6.095	0.9740	0.675
" 0,1 н.	6.331	4.6670	6.215	6.095	6.203	6.266	1.4280	0.171

Таблица 7

Адсорбция из 0,25 KCl на Fe_2O_3 образцах Ia и I_b , IIa и II_b .

Образец (величина адсорбции водорода в мм/г 10^{-3})	После адсорбции на I _{c, d} и II _{c, d}		После адсорбции на I _{a, b} и II _{a, b}		$\Delta C_{c, d} =$ $\{[H^+]_{c, d} - [H^+]\} \times 10^{-7}$	$\Delta C_{a, b} =$ $\{[H^+]_{a, b} - [H^+]\} \times 10^{-7}$	$\Gamma =$ $\frac{\Delta C_{a, b}}{(\Delta C_{a, b} - \Delta C_{c, d}) \cdot 10^{-7}}$
	pH _{c, d}	$[H^+]_{c, d} \times 10^{-7}$	pH _{a, b}	$[H^+]_{a, b} \times 10^{-7}$			
I _a , $\Gamma = 41,47$	6 059	8,730	6,566	2,716	7 987	1,972	— 6 015
I _b , $\Gamma = 71,36$	6 059	8,730	6,145	7,145	7,987	6,402	— 1,585
II _a , $\Gamma = 18,78$	6,421	3,793	6,595	2,541	3,049	1,798	— 1,251
II _b , $\Gamma = 56,67$	6,421	3,793	5,954	11,12	3,049	10,377	— 7,328

Кроме того нами были проведены опыты на способность окиси железа, предварительно адсорбировавшей водород, восстанавливать серебро из водного раствора азотнокислого серебра. К навеске в 0,5 г образца IIa, помещенной в кварцевую колбочку, приливалось 10 мл

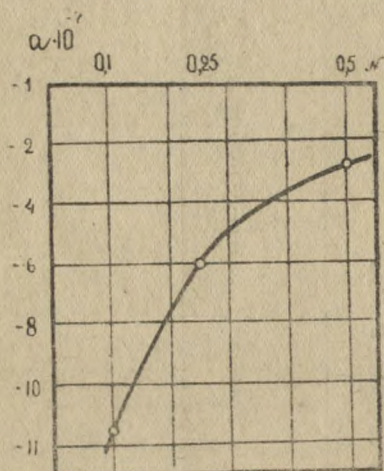


Рис. 3

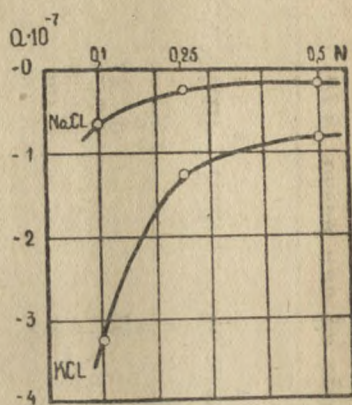


Рис. 4

0,01 N водного раствора серебра, колбочка обертывалась в черную фотографическую бумагу и механически взбалтывалась в течение 3-х часов. При этом было замечено потемнение окиси железа. Титро-

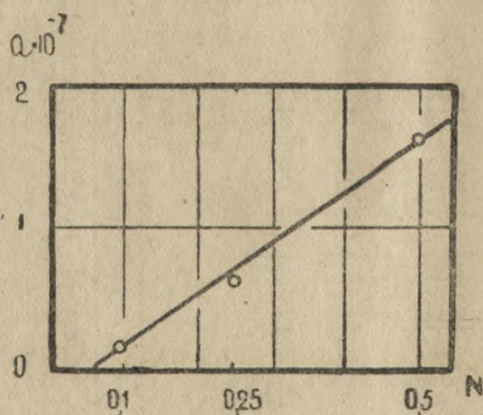


Рис. 5

ванием было определено количество оставшихся ионов серебра в растворе. Расчет показал, что на окиси железа, адсорбировавшей $3,79 \cdot 10^{-4}$ г-экв./г осаждается $1,39 \cdot 10^{-4}$ г-экв. серебра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наши исследования показали, что как первый, так и второй вид окиси железа, тщательно обезгаженные, и предварительно не промытые водородом, обладают активированной адсорбцией, максимум которой приходится на 200°C . Окись I, промытая водородом и отка-

ченная при температуре 500°C , дает максимум активированной адсорбции при 100°C . Известно, что для железа при адсорбции водорода на нем были найдены два рода активированной адсорбции (9). Возможно, что и в нашем случае два максимума активированной адсорбции связаны с существованием двух видов активных центров на окиси железа, что видно из полученных двух температурных областей активированной адсорбции и из меньших значений величин адсорбции водорода после промывки окиси им. В области поднимающейся части изобары активированной адсорбции в интервале температур $15\text{--}200^\circ\text{C}$ равновесие устанавливается чрезвычайно медленно. Как показывают табл. 1 и 3, адсорбционная активность окиси железа II больше адсорбционной способности окиси железа I. Так при 200°C количество адсорбированного водорода на окиси II больше чем на окиси I в 2,2 раза. Это различие, повидимому можно объяснить неодинаковой величиной поверхности. Известно, что железный катализатор, используемый для синтеза аммиака, обладает повышенной активностью в начале восстановления его на окиси железа (10). Такую повышенную активность объясняют особым состоянием атомов железа, которые находятся или в виде изолированных атомов или ансамблей атомов, или сочетаний атомов восстановленных с невосстановленными. Полученные результаты по адсорбции водорода на окиси железа позволяют высказать предположение о том, что повышенная активность катализатора может быть, повидимому, связана с активированной адсорбцией на окиси железа. Реакции гидрогенизации в присутствии окиси железа протекают при более низких температурах, чем в случае применения данного окисла для реакций дегидрогенизации. Вероятно, в области температур, близких к температуре максимальной активированной адсорбции водорода, окись железа способствует активации водорода и является одной из стадий каталитического процесса. В области температур, отвечающих спаду кривой изобары активированной адсорбции при температурах далеких от точки максимума данной кривой, окись железа как катализатор, видимо, способствует десорбции водорода, выделяющегося в ходе реакции дегидрогенизации. Тогда, вероятно, температура, отвечающая максимуму кривой изобары адсорбции водорода, отвечает наиболее прочной связи водорода с поверхностью, наиболее полному заполнению ее и наименьшей каталитической активности окиси железа.

Обнаруженная нами активированная адсорбция водорода на окиси железа позволила провести наблюдения адсорбции ионов натрия, калия, бария из водных растворов их хлористых солей на окиси, предварительно адсорбировавшей водород и сравнить эти данные с другими более ранними аналогичными опытами, проведенными на других адсорбентах.

Как показали наши исследования, в случае растворов хлоридов натрия, калия, бария после соприкосновения их с окисью железа, свободной от водорода, среда подкислялась. При соприкосновении же этих растворов с окисью железа, предварительно адсорбировавшей водород при температуре активированной адсорбции среда подкислялась меньше, чем в первом случае. Для образца IIa в случае раствора хлористого бария после соприкосновения окиси, предварительно адсорбировавшей водород, среда подкислялась сильнее и приводила к дополнительной адсорбции ионов бария. Она обусловлена тем, что адсорбция ионов бария как двухзарядного должна быть больше, чем у ионов калия и натрия, а также, очевидно, иной структурой адсорбента окиси железа II.

Произведенный нами расчет для константы обменной адсорбции по Гапову (11) для хлористого бария на окиси железа II дал удовлетворительные результаты. По Гапову

$$\frac{s_1}{s_2} = K_{12} \frac{C_1}{C_2}$$

$$\frac{s_2}{s_1} = K_{21} \frac{C_2}{C_1}$$

$$K = K_{12} \cdot K_{21} = 1,$$

где s_1 и s_2 — равновесные количества ионов водорода и бария на адсорбенте, C_1 и C_2 — равновесные концентрации этих ионов в растворе. Для расчета K нами была использована адсорбция из 0,5; 0,25; 0,1 N растворов хлористого бария. Результаты расчетов сведены в табл. 8.

Таблица 8

Концентрация BaCl_2	$s_1 \cdot 10^{-4}$	$s_2 \cdot 10^{-5}$	$C_1 \cdot 10^{-7}$	$C_2 \cdot 10^{-7}$	K_{12}	K_{21}	K
0.5 N	3.7810	5.3068	5.074	0.731	1.0264	0.97425	0.9772
0.25 .	3.7828	3.5297	3.298	1.835	5.9647	0.16765	1
0.1 .	3.7830	3.3166	3.098	2.248	8.4696	0.11807	1

Данные табл. 8 подтверждают наличие обмена предварительно адсорбированного водорода окисью железа на катион электролита.

Если сопоставить данные для раствора хлористого калия для разной адсорбции водорода на окислах I и II, то данные табл. 7 показывают, что чем больше величина адсорбции водорода на образце, тем сильнее подкисляется раствор после соприкосновения его с окислами. Это вновь подтверждает наличие имеющейся здесь обменной адсорбции водорода, внедренного в окись на катион соли раствора. Как и следовало ожидать величина адсорбции растет с ростом концентрации раствора.

Ввиду амфотерности окисла процесс взаимодействия его с раствором здесь более сложен, чем в случае угля. Подкисление водных растворов хлористых солей после соприкосновения их с окисью железа указывает на диссоциацию его по кислому типу. В случае окиси железа предварительно адсорбирувавшей водород после соприкосновения ее с растворами солей будет иметь место меньшее подкисление раствора, так как адсорбированный водород будет подавлять диссоциацию по кислому типу.

Для выявления зависимости pH раствора на адсорбцию электролитов на окиси железа, нами были приготовлены растворы хлористого калия в смеси с едким калием и соляной кислотой. Были приготовлены растворы, pH которых лежит в щелочной области и кислой. Как видно из табл. 5, адсорбция электролитов зависит от pH среды. В пределах pH от 1,8 до 1,4 и от 10,4 до 12,23 зависимость адсорбции от pH среды имеет линейный характер, с той разницей, что в области кислых сред наклон прямой иной, чем в области щелочных сред. Исходя из уравнения

$$\Gamma = \text{ArH},$$

где Γ — величина адсорбции, A — константа, последняя была рассчитана из наших данных. Для кислой среды она оказалась равной 1,4281, для щелочной 0,7265.

Явление восстановления серебра на окиси железа, предварительно поглотившей водород при температуре активированной адсорбции, вероятно, можно объяснить тем, что адсорбированный водород восстанавливает серебро на поверхности окиси железа.

В процессе нейтрализации кислых растворов солей железа (Fe^{+++}) гидрат окиси железа осаждается при pH равным 3 (12). Соответственно гидраты окиси бериллия, цинка и магния осаждаются при pH равным 5,7, 6 и 10,5. Значит окись железа обладает более слабыми основными свойствами, чем окись бериллия и окись магния. В связи с этим обменная адсорбция катионов водных растворов солей на водород предварительно адсорбированный окислами должна убывать от окиси магния к окиси железа. Среда после соприкосновения её с окисью железа должна становиться менее кислой, чем в случае первых двух окислов. Сопоставление экспериментальных данных по адсорбции катионов соли на указанных окислах отвечает высказанным предположениям.

ВЫВОДЫ

1. Изучена адсорбция водорода на окиси железа в интервале температур от 15 до 500°C при давлении водорода 0,6 мм рт. ст.

2. Обнаружена активированная адсорбция водорода, которая имеет место уже при комнатной температуре. Максимум кривой изобары приходится на 100 и 200°C, что предполагает наличие двух поверхностно активных участков на окиси железа.

3. Высказано предположение о связи активированной адсорбции водорода на окиси железа с каталитическими реакциями на ней, в которых участвует водород (реакции гидрогенизации и дегидрогенизации).

4. Изучена адсорбция катионов из водных растворов хлоридов натрия, калия, бария на окислах железа двух образцов I и II. Установлен рост адсорбции катионов на окиси железа, адсорбировавшей предварительно водород, от концентрации раствора.

5. Обнаружено влияние pH среды на адсорбцию электролитов на окислах железа. В условиях изучаемых растворов эта зависимость имеет линейный характер.

6. С ростом величины адсорбции водорода на окислах железа растет и адсорбция катионов соли, обменивающихся на водород. Для случая хлористого бария найдено удовлетворительное согласие уравнения Гапона с экспериментальными данными.

Литература

1. Новые идеи в области катализа. ОНТИ ГХТИ, Л. 1932. Мэкстед Э. Катализ и его промышленное применение. ОНТИ. Москва, 1936. Рубинштейн А. М. ЖФХ, 14, 1210, 1940.
2. Сабатье П. Катализ в органической химии. ГХТИЛ, 1932.
3. Дубровская А. М. и Кобозев Н. И. ЖФХ, 8, 234, 1936. Гаухман С. и Ройтер В. ЖФХ, 13, 593, 1939. Петров Б., Ормонт Б. ЖФХ, 8, 665, 1936. Морозов Н. ЖФХ, 6, 562, 1934. Бессалов П. и Кобозев Н. ЖФХ, 9, 815, 1937. Рубинштейн А. М. и Грачева Е. П. ЖФХ, 8, 725, 1936.
4. Химические реактивы. Справочник под редакцией Зильберберга, Пржевальского и Рождественского. ОНТИ. М., 1935.
5. Майдановская Л. и Брунс Б. ЖФХ, 13, 239, 1939.
6. Брунс Б. и Фрумкин А. Z. phys. Chem. 141, 146, 1929.

7. Чуфаров Г. И., Авербух Б. Д., Татиевская Е. П. и Антонов В. И. ЖФХ, 28, 490, 1954.
 8. Майдановская Л. Г. и Терпугов Ф. И. Труды Томского ун-та, 114, 71, 1950.
 9. Смителлс К. Газы и металлы, Металлургиздат, 1940.
 10. Лачинов С. С. ЖФХ, 14, 1260, 1940.
 11. Гапон Е. Н., Гапон Т. Б., Жупахина Е. С. Теория обменной хроматографии. Тр. Всесоюзн. совещ. по хроматографии. 1950.
 12. Некрасов Б. В. Курс общей химии, Госхимиздат, 1952.
 13. Майдановская Л. Г. и Ломов Н. И. Труды Томского ун-та, 126, 1954.
- Майдановская Л. Г., Куликова Р. М., Рябченко Г. Ф., Колесова Е. А., смотри стр. 87.

Кафедра физической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

Г. В. Сакович

**ЗАМЕЧАНИЯ О НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЯХ КИНЕТИКИ
РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ
В НАСТОЯЩЕЕ ВРЕМЯ***

В последнее время для описания скорости процессов, идущих с участием твердых веществ, рядом авторов (1—19) применяется уравнение

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad [1]$$

В этом уравнении: α —доля прореагировавшего вещества ко времени t , k и n —постоянные.

Трактовка физического смысла постоянных k и n дана Б. В. Ерофеевым (1, 2).

По Ерофееву k —константа скорости реакции, n —число последовательных стадий при образовании устойчивого начального центра новой твердой фазы плюс постоянное число, характеризующее форму реакционного ядра, и равное 3 при образовании сферического реакционного ядра, 2—цилиндрического и 1—плоского ядра реакции.

Простой анализ применения уравнения [1] показывает, что сопоставление значений k , которое иногда приходится делать для сравнения скоростей реакций, например, при вычислении энергии активации, имеет смысл лишь тогда, когда n —постоянно.

Однако, величина n не остается постоянной даже при проведении опытов в одинаковых условиях (см. табл. 1, 2). Поэтому часто получаемые из уравнения [1] значения константы скорости k сильно расходятся даже для повторных опытов, а иногда значения k настолько различаются, что их становится трудно вообще сравнивать.

В этих случаях ценность констант k и n , вычисляемых из уравнения [1], значительно снижается и для кинетического анализа используют величины максимальных скоростей реакции (4, 9).

Величина n по Б. В. Ерофееву, как уже говорилось, характеризует число последовательных стадий, необходимых для образования устойчивых начальных центров реакции.

Однако, известно (20—21), что устойчивость начальных центров возрастает постепенно по мере увеличения числа образующих их частиц новой твердой фазы. Поэтому невозможно даже принципиально провести разграничение во времени между „устойчивыми“ и „неустойчивыми“ состояниями реакционных центров, точно так же, как нельзя разграничить стадии образования центра и роста вокруг него реакционного ядра. Ненужность этих разграничений станет еще более очевидной, если учесть, что возникновение центров реакции будет иметь самый разнообразный характер в зависимости от состоя-

* От редактора. Статья печатается в порядке обсуждения.

ния решетки реального кристалла и места в ней и поэтому начальные центры будут образовываться в различных местах решетки из различного числа атомов или молекул твердого продукта реакции.

С другой стороны, уравнение [1] не может вообще характеризовать это число поскольку оно описывает не кинетику образования начальных центров, а сам процесс топохимического превращения вещества.

Трактовка постоянной n , как числа последовательных стадий при образовании начального центра,—является следствием переноса представлений Мотта (23), развитых последним для описания механизма термического разложения $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ и предназначенных для объяснения показателя степени в уравнении

$$\alpha = kt^n. \quad [2]$$

Это уравнение, как показал Б. В. Ерофеев (1), легко получить из уравнения [1].

Основываясь только на описании процессов уравнением [1], эти представления были перенесены на такие реакции, механизм которых заведомо отличен от механизма распада азидов бария. Но за последнее время опубликован ряд работ (24—27), в которых показана на основании расчетно-экспериментальных данных, неудовлетворительность теории Мотта применительно даже к распаду азидов бария и калия.

В выведенном „обобщенном уравнении химической кинетики“

$$\alpha = 1 - e^{-\int p dt} \quad [3]$$

Б. В. Ерофеев (1) показал, что вероятность реагирования p пропорциональна объему всех возникших к данному моменту реакционных ядер. Мы считаем правильнее принять вероятность реагирования пропорциональной величине суммарной реакционной зоны отдельных ядер. В таком случае

$$p = k' s_p = k' \sum_{\tau=0}^{\tau=t} k'' [r(t-\tau)]^2 \varphi(\tau) \Delta \tau, \quad [4]$$

где s_p —суммарная реакционная поверхность, $k''[r(t-\tau)]^2$ —поверхность отдельного ядра реакции, возникшего в момент— τ , ко времени t , $\varphi(\tau)$ —скорость возникновения центров реакции.

Опытно показано (28—33), на примере реакций дегидратации кристаллогидратов, что скорость возникновения начальных центров и увеличение размеров реакционных ядер показательно зависят от времени, причем показатели степени могут принимать как целые, так и дробные, как большие, так и меньшие единицы значения.

После двукратного интегрирования уравнения [4] и подстановки полученной показательной функции в уравнение [3] получается уравнение [1], где постоянная n отражает характер развития реакционной зоны в твердом веществе.

Скорость реакции, найденная дифференцированием уравнения [1], принимает следующее выражение

$$\frac{d\alpha}{dt} = K [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}} (1-\alpha), \quad [5]$$

где K —константа скорости реакции, связанная с постоянными k и n следующим соотношением

$$K = n \cdot k^{\frac{1}{n}}. \quad [6]$$

Константа скорости реакции равна произведению постоянной n на корень n -степени из постоянной k .

Подобное соотношение между константой скорости и постоянными получается и для уравнения [2]

$$\frac{da}{dt} = K a^{\frac{n-1}{n}} \quad [7]$$

Как показал С. А. Казеев (34) постоянная n — безразмерная величина, а постоянная k имеет размерность $[t^{-n}]$. Следовательно, при различных значениях n мы имеем дело с разными величинами k , имеющими различную размерность. Уже только поэтому значение k как константы скорости при различных значениях n не может быть использовано для кинетического анализа. В то же время размерность K не зависит от n и $[K] = [t^{-1}]$, то есть имеет размерность константы скорости мономолекулярной реакции. Следовательно, соотношение [6] позволяет рассчитать значение константы скорости мономолекулярной реакции, протекающей в реагируемом объеме исходного твердого вещества.

Скорость реакции [5] пропорциональна произведению доли прореагировавшего вещества $(1-\alpha)$ на выражение $[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}}$. Выражение $[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}}$ определяет зависимость скорости от доли прореагировавшего вещества. Это видно из того, что при малых значениях α с допустимой погрешностью можно принять

$$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}} = \alpha^{\frac{n-1}{n}}.$$

Значение постоянной n дает самые общие представления о механизме изучаемого превращения. При больших значениях n , когда скорость реакции пропорциональна значительной части доли прореагировавшего вещества, реакция быстро развивается во времени, очевидно, за счет большой скорости возникновения новых центров реакции и быстрого нелинейного роста реакционных ядер. Возможно также несимметричное развитие реакционной зоны за счет наличия трещин, межкристаллитных границ. Большие значения n характерны для разложения эндотермических соединений (азиды металлов (7), фульминат ртуты (35) и др.). Некоторыми авторами для таких соединений допускается возникновение центров в объеме кристаллов (36).

При средних и малых значениях n скорость в меньшей степени зависит от доли прореагировавшего вещества. Для этого случая скорость возникновения новых центров небольшая, „радиусы“ реакционных ядер растут линейно или близко к этому (карбонаты, кристаллогидраты).

Для значения n , равного единице, следует допустить одновременное реагирование во всем объеме твердого вещества. Обычно же мономолекулярный распад твердого вещества выражается не на всем протяжении: требуется некоторый отрезок времени для охвата реакцией всей массы исходного вещества (37). Во всех случаях, когда $n \geq 1$, скорость реакции находится в кинетической области.

В зависимости от реакционной способности и условий проведения реакции одно и то же вещество может разлагаться по-разному, что отразится на значениях n . Обычно, с повышением температуры проведения опытов значения постоянной n увеличиваются, что может быть следствием увеличения скорости возникновения новых центров или скорости роста ядер.

Замечено (4, 34, 41), что при n равных 0,5 и близких к этому значениям уравнение [1] описывает процесс в диффузионной области. Так как диффузия может в различной мере оказывать влияние на скорость самой химической реакции, то уравнение [1] описывает процесс в диффузионной области, когда $n < 1$. В этом отношении показательны опыты по синтезу аммиаков Cd (41). Кинетика этих процессов описывалась уравнением [1] при $n \leq 0,86$.

Величину $(1-n)$, ввиду вышеизложенного, следует принимать за меру „погружения“ процесса в диффузионную область.

Выведенное соотношение [6] позволяет рассчитать константу скорости из постоянных временных уравнений [1 и 2]. Рассчитанные константы скорости, очевидно, можно сравнивать с константами, полученными на основании применения других уравнений.

Чтобы показать справедливость соотношения [6], мы воспользовались литературными данными по применению уравнения [1] к реакции термического разложения $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [3]. В колонке четвертой табл. 1 даны значения $\lg K$, рассчитанные нами по [6]. Для значений $\lg K$ наблюдается хорошее постоянство при одной температуре. По значению $\lg K$ нами рассчитана энергия активации (E) и температурный коэффициент, которые оказались равными соответственно 33 Ккал и 2,46.

Таблица 1

т° опыта	n	$\lg k$	$\lg K$
110	4.325	10.30	-1.604
110	4.26	10.53	-1.593
110	4.64	11.54	-1.594
115	4.12	10.94	-1.586
115	5.00	11.20	-1.46
120	4.65	9.36	-1.193
125	4.12	8.92	-1.106
125	4.42	7.01	-0.94

Авторы же работы (3) получили для E значение в 132 Ккал. Если рассчитать температурный коэффициент по значениям K из уравнения [1], то он будет иметь значение больше 100.

Из других литературных источников для данной реакции $E = 25,40$ Ккал (38) и $E = 35,600$ Ккал (39), а температурный коэффициент для данной области температур равен 2,70 (40). Как видим, полученные нами значения энергии активации и температурного коэффициента близки к полученным в работах (38, 39, 40).

В работе П. И. Белькевича, А. А. Волковой, Б. В. Ерофеева, М. Я. Лазарева (9) приводятся данные по применению уравнения [1] для реакции термического разложения $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на SiO_2 в зависимости от температуры и процентного состава (см. табл. 2). В шестой колонке табл. 2 приведены рассчитанные нами по [6] значения $\lg K$, в седьмой—средние для данной температуры значения $\lg K$. Значения $\lg k$ и n заметно различаются не только для разных температур разложения одного и того же образца, но даже в параллельных опытах, приведенных при одной температуре. Для значений $\lg K$ нет определенной зависимости от температуры и процентного содержания $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в образце.

Все эти недостатки устраняются, если сопоставление кинетики проводить по значениям $\lg K$. Для одной и той же температуры имеет место хорошая сходимость значения $\lg K$. При повышении

температуры $\lg K$ возрастает. Имеется определенная зависимость $\lg K$ от процентного содержания $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в образце (см. рис. 1). С уменьшением содержания $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ значения $\lg K$ остаются вначале постоянными, затем (примерно с 50%) заметно уменьшаются.

Таблица 2

№ п/п	Содержание в %	Температура опыта	n	$\lg k$	$\lg K$	Средние значения
1	100	120	5.0	-8.50	-1.00	-1.00
2	90,7	120	5.62	-10.90	-1.19	-1.24
		120	6.70	-12.75	-1.08	
		120	4.08	-8.46	-1.46	
3	81,36	120	6.95	-13.46	-1.09	-1.09
		120	5.84	-10.28	-1.00	
		120	5.19	-9.88	-1.18	
4	64,41	120	5.55	-9.47	-0.97	-0.97
		120	6.78	-12.22	-0.97	
		120	7.47	-13.56	-0.95	
5	62,08	120	7.08	-12.05	-0.85	-0.85
		120	8.16	-14.04	-0.81	
		120	8.05	-14.37	-0.88	
6	52,52	120	7.80	-13.76	-0.87	-1.37
		115	5.12	-11.05	-1.43	
		115	5.89	-12.29	-1.32	
		120	7.00	-13.02	-1.01	-0.98
		120	7.56	-13.74	-0.94	
		125	8.85	-15.10	-0.76	
		125	8.75	-14.89	-0.76	-1.35
		115	5.74	-12.11	-1.35	
7	42,12	120	6.46	-12.95	-1.19	-1.19
8	31,86	120	6.44	-12.14	-1.08	-1.10
		120	6.30	-12.06	-1.11	
9	21,44	120	6.02	-13.51	-1.47	-1.49
		120	5.42	-11.47	-1.49	
		120	6.00	-12.15	-1.45	
10	10,82	120	4.70	-10.49	-1.56	-1.49
		115	5.47	-12.11	-1.48	
		115	5.33	-11.92	-1.51	
		120	5.25	-11.10	-1.40	-1.35
		120	5.57	-11.30	-1.29	
		125	8.87	-15.34	-0.78	
		125	6.94	-13.31	-1.08	-0.96
		125	7.68	-14.87	-1.05	
		125	8.85	-16.54	-0.92	
		115	4.64	-11.35	-1.78	-1.78
11	1,09	115	4.58	-11.03	-1.75	-1.75
		120	4.50	-10.74	-1.74	-1.67
		120	4.69	-10.65	-1.60	
		125	6.00	-12.75	-1.34	
		125	6.55	-13.52	-1.24	-1.24

В работе (9) кинетический анализ проводится на основании максимальных величин скорости (см. рис. 1). Нам кажется, такой подход к оценке кинетики разложения возможен только тогда, когда значения n для сравниваемых опытов одинаковы. Доля прореагировавшего вещества за время, когда скорость достигнет максимальной величины, зависит только от n

$$\alpha_{\max} = 1 - e^{-\frac{n-1}{n}}$$

Подставив это значение в уравнение (5), находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\max} &= K \left[-\ln(1 - 1 + e^{\frac{n-1}{n}}) \right]^{\frac{n-1}{n}} \left(1 - 1 + e^{\frac{n-1}{n}} \right) = \\ &= K \left[\frac{n-1}{n} \right]^{\frac{n-1}{n}} e^{\frac{1-n}{n}}. \end{aligned}$$

Таким образом, максимальная величина скорости прямо пропорциональна функции от n , т. е. $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\max} = Kf(n)$.

При одинаковых значениях n $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\max}$ действительно пропорциональна K , но если n не постоянно, то $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\max}$ отражает изменения как K , так и n .

В случае распада $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на SiO_2 значения n , как можно видеть из табл. 2, не остаются постоянными. Отсюда вполне понятна та аномальная зависимость $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\max}$ от процентного содержания оксалата серебра в образце, которая представлена нижней кривой на рис. 1. Поэтому приведенные в работе (9) представления о механизме разложения требуют уточнения и дополнительных исследований.

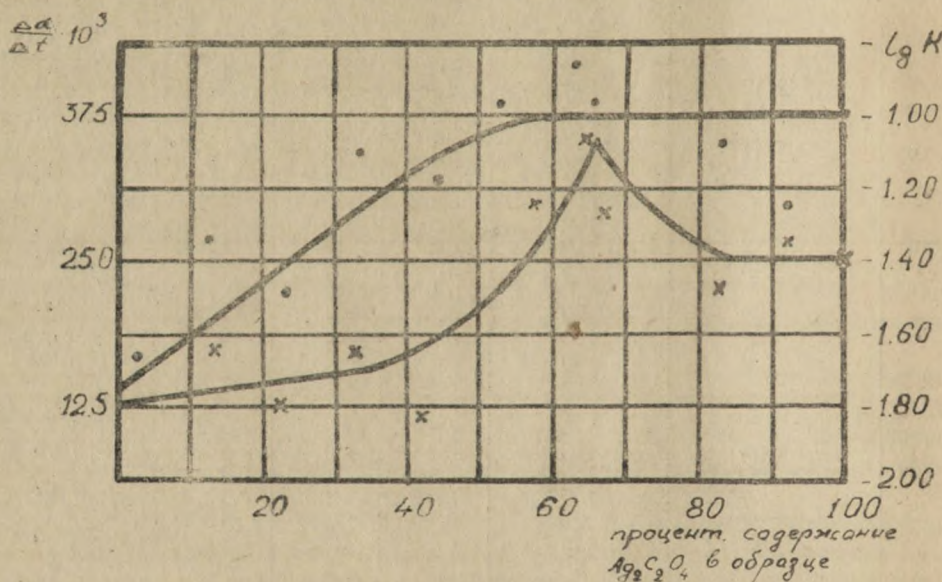


Рис. 1. Верхняя кривая — зависимость $\lg K$ от процентного содержания $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в образце. Нижняя кривая, взятая из [9], — изменение $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ в зависимости от процентного содержания $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в образце.

Таким образом, все вышеизложенное позволяет утверждать, что постоянная n в уравнениях [1,2] не зависит от числа частиц, необходимых для образования начального центра реакции, а только от характера развития реакционной зоны в твердом веществе.

Выведенное соотношение [6] позволяет рассчитывать константу скорости мономолекулярной реакции, протекающей в объеме реагирующего вещества, независимо от пространственного развития реакции.

На основании проведенной проверки соотношения [6] по литературным данным показана его справедливость.

ВЫВОДЫ

1. Приведены соображения, позволяющие утверждать, что в случае применимости уравнений

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad \text{и} \quad \alpha = kt^n$$

для описания кинетики реакций с участием твердых веществ постоянная n зависит от характера развития реакционной зоны.

2. Выведено соотношение

$$K = nk^{1/n},$$

которое позволяет рассчитывать константу скорости реакции первого порядка, протекающей в объеме реагирующего вещества.

3. Показана применимость этого соотношения для расчета констант скорости реакции по литературным данным.

Литература

1. Ерофеев Б. В. ДАН СССР 52, 515, 1946.
2. Ерофеев Б. В. Изв. АН БССР № 4, 137, 1950.
3. Ерофеев Б. В., Белькевич П. И., Волкова А. А. ЖФХ, 20, 1403 1946.
4. Белькевич П. И., Волкова А. А., Ерофеев Б. В. Изв. АН БССР № 6, 145, 1948.
5. Ерофеев Б. В., Смирнова И. И. ЖФХ, 25, 1098, 1951.
6. Ерофеев Б. В., Смирнова И. И. ЖФХ, 26, 1233, 1952.
7. Ерофеев Б. В., Белькевич П. И. Изв. АН БССР, № 1, 65, 1953.
8. Белькевич П. И. Изв. АН БССР, № 4, 137, 1950.
9. Белькевич П. И., Волкова А. А., Ерофеев Б. В., Лазарев М. Я. Изв. АН БССР, № 1, 163, 1951.
10. Ерофеев Б. В., Маркевич С. В. Изв. АН БССР, № 2, 157, 1952.
11. Корниенко В. П. Уч. Зап. Харьк. ГУ 47, 113, 1953.
12. Корниенко В. П. Труды научно-исследоват. ин-та химии и хим. ф-та Харьк. ГУ, 2, 27, 1954.
13. Корниенко В. П. и Селихова М. Н. Труды научно-исслед. ин-та химии и хим. фак. Харьк. ГУ, 2, 21, 1954.
14. Маркевич С. В. Изв. АН БССР № 5, 125, 1950.
15. Корниенко В. П., Новаковский М. С. Уч. Зап. Харьк. ГУ, 30, 225 1950.
16. Ерофеев Б. В., Мицкевич Н. И. ЖФХ, 24, 1235, 1950.
17. Ерофеев Б. В., Мицкевич Н. И. ЖФХ, 26, 848, 1952.
18. Ерофеев Б. В., Мицкевич Н. И. ЖФХ 26, 1631, 1952.
19. Ерофеев Б. В., Мицкевич Н. И. ЖФХ, 27, 118, 1953.
20. Данков П. Д. ЖФХ, 23, 1025, 1949.
21. Данков П. Д., Кочетков А. А. ДАН СССР 26, 792, 1940.
22. Мейкляр П. В. УФНА 38, 43, 1949.
23. Mott N. F. Proc. Roy. Soc. A 172, 325, 1939.
24. Thomas Y. N., Tompkins F. C. Journ. of chem. phys. 20, 662, 1952.
25. Thomas Y. N., Tompkins F. C. Proc. Roy. Soc. A 209, 550, 1951.
26. Jacobs W. M., Tompkins F. C. Proc. Roy. Soc. A 215, 265, 1952.
27. Tompkins F. C. Ind. a Eng. Chem. 44, 1366, 1952.
28. Garner W. E., Tanner M. G. Journ. Chem. Soc. 47, 1930.
29. Garner W. E., Pike H. W. Journ. Chem. Soc. 1565, 1937.
30. Garner W. E., Southon W. R. Journ. Chem. Soc. 1705, 1935.
31. Garner W. E. Trans. Far. Soc. 34, 94, 1938.
32. Гарнер В. Е. УХ, 8, 1173, 1939.

33. Cooper J. A., Garner W. E. Proc. Roy. Soc. A. 174, 487, 1940.
34. Казеев С. А. Кинетические основы металлургических процессов. Л. 1946.
35. Garner W. E., Gomm A. S., Hailes H. R. Journ. Chem. Soc. 1393, 1933.
36. Wishin. Proc. Roy. Soc. A. 172. 314, 1939.
37. Centnerszwer M., Bruzs B. Z. phys. Chem. 115. 365, 1925.
38. Tompkins F. C. Trans. Far. Soc. 44, 206, 1948.
39. Macdonald J. Y. Journ. Chem. Soc. 839, 1936.
40. Macdonald J. Y., Hinshelwood C. N. Journ. Chem. Soc. 127, 2764, 1925.
41. Павлюченко М. М., Лазерко Г. А. ЖФХ, 28, 102, 1954.

Кафедра неорганической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

Л. Г. БЕЛОБОРОВОДА

ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ

Температура воспламенения хлопчато-бумажных тканей и различных горючих веществ является одной из важных характеристик их противопожарной стойкости. В литературе приводятся способы определения воспламеняемости угля (1), пиротехнических составов (2), смазочных масел (3). Чаще всего описываются методы испытания дерева с использованием электрической печи (4), муфеля газовой печи (5). В лабораторных условиях определяется огнестойкость дерева газовой и спиртовой горелкой с определенной высотой пламени (6, 7). Определение же температуры воспламенения ткани описывается редко. К. П. Орлов (5) описывает способ П. Лохотина. Образцы (дерева, ткани или бумаги) подвешивают вертикально по длине и подводят определенный источник огня (газовую горелку, спиртовую лампу); описан также прибор для определения воспламеняемости тканей, который состоит из бунзеновской горелки с определенным размером пламени (8).

Описанные в литературе способы определения температуры воспламенения тканей не дают возможности судить хотя бы о приближительной ее величине. Были попытки создать стандартный прибор на огнестойкость, но это связано с трудностями. Федянец П. Н. (9) дает прибор экспрессного метода определения эффективности огнезащитных солей. В качестве образца он берет беззольные фильтры, имеющие однородный состав (клетчатку). Сжигание производит на бунзеновской горелке.

По характеру работы нам необходимо было создать такой прибор, где бы можно было определить температуру воспламенения тканей. На рис. 1 дан этот прибор, который имеет следующее устройство.

На железной подставке (1) имеются две вертикальные станины (2), скрепленные специальной железной перетяжкой на винтах (3). На станинах (2) с помощью винтов закреплены вертикально две печи (4), которые могут передвигаться вверх и вниз. Таким образом, печи могут быть установлены на желаемые расстояния между ними. Обе печи одинаковых габаритов: длина—17,5 см, диаметр фарфоровой трубки (5)—2 см, наружный диаметр печи (железного кожуха)—7,5 см. Нагрев печи осуществляется за счет нагревательной спирали, расположенной на наружной поверхности фарфоровых трубок (5), из нихромовой проволоки сечением 0,6 мм и длиной 8 м.

Максимальная температура нагрева печей соответствует 600°C, при удельной мощности печи 0,8 ватт/см и общей мощности печи 88 ватт.

Для уменьшения теплоотдачи внутренняя часть каждой печи между кожухом и фарфоровой трубкой заполнена асбестом. Боковые стенки закреплены в железном кожухе винтами. В фарфоровую трубку печи вставлены стержни (6), изготовленные из красной меди: длиной—22 см и диаметром—1,2 см.

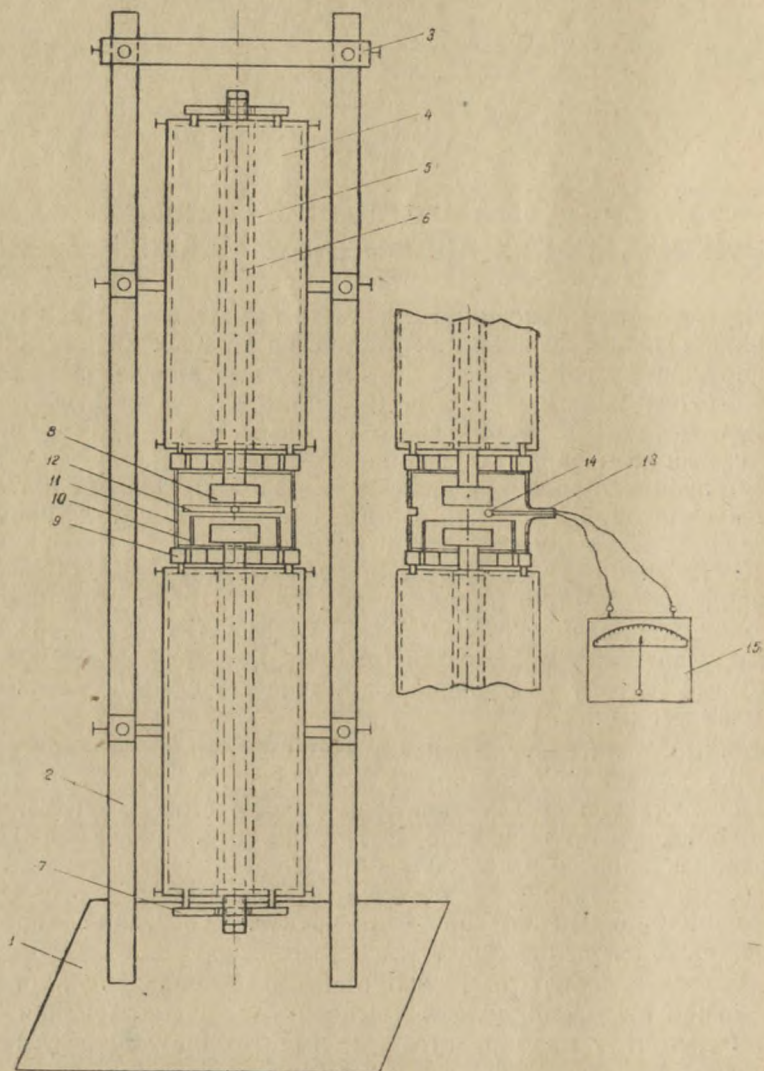


Рис. 1

Медные стержни с одного конца имеют резьбу и оканчиваются гайкой. Резьба стержня ввинчивается в резьбу подставки (7), которая жестко закреплена соответственно на верхней и нижней стенке кожухов печей. При вращении стержней с помощью гайки можно изменять расстояние между ними. Другой конец стержней (8) оканчивается диском, диаметр которого равен 2,7 см, высота 1 см.

Для создания однозначных условий движения воздуха в пространстве в оспламенения материалов на сближающихся боковых стенках печей устанавливаются алюминиевые подставки (9). Эти подставки укрепляются на боковых стенках печей с помощью ножек высотой 2 мм.

Алюминиевая подставка верхней печи жестко закреплена на ее боковой стенке; подставка на нижней печи не закреплена. Обе подставки одинаковых размеров, диаметр их — 7 см и высота 0,8 см. В центре каждой подставки имеется отверстие диаметром — 3 см и шесть отверстий с диаметром — 3 мм. С помощью этих отверстий создается равномерный поток воздуха в воспламенительном пространстве.

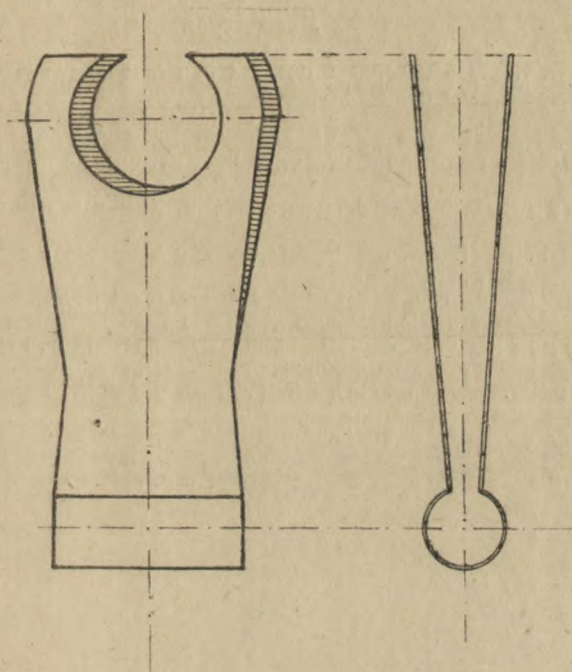


Рис. 2.

Чтобы изолировать пространство воспламенения от окружающего пространства, в алюминиевых подставках имеются пазы, в которые вставлены два круглых молибденовых стекла различных размеров. Стекло (10) диаметром 5 см, высотой 1,8 см и стекло (11) диаметром — 6,5 см, высотой 4,2 см. Стекло (11) по середине имеет горизонтальный прорез (12), шириной 0,4 см и длиной 8 см. Против горизонтального прореза (12) впаяна стеклянная трубочка (13) длиной 1,4 см для термопары (14). Температура в воспламенительном пространстве между поверхностями дисков медных стержней (8) контролируется термопарой, соединенной с пирометром (15).

Для определения температуры воспламенения, на описанном приборе берут круглые образцы ткани диаметром 5 см и помещают в рамку из белой жести такого же диаметра с ручкой. Рамка показана на рис. 2. Сегмент передней части рамки срезан, следовательно эта часть образца свободна и не соприкасается с рамкой. Рамка с образцом из хлопчатобумажной ткани помещается в горизонтальный прорез (12) между дисками медных стержней (8) в нагретый прибор.

Если температура воспламенения достигнута, свободный от рамки конец образца должен воспламениться через 4—5 секунд.

Скорость нагрева печей вблизи температуры воспламенения 2—5°C. Параллельные определения температуры воспламенения показали, что воспроизводимость опыта на данном приборе соответствует 5°C.

Сконструированный нами прибор имеет довольно простое устройство, он дает возможность получить и поддерживать нужную температуру, соблюдать одинаковые условия опыта и быстро производить испытания.

Все это составляет преимущества данного прибора.

Литература

1. Крым В. С. Лабораторные определения склонности углей к самоокислению и самовозгоранию. 1936 г., стр. 277.
2. ГОСТ 2040—43. Пиротехнические составы. Определение температуры самовоспламенения.
3. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. IV, вып. II, 1940, стр. 493.
4. Тидеман Б. Г. и Сциборский Д. Б. Химия горения, изд. III, Ленинград, 1935 г.
5. Орлов К. П. Противопожарные составы и краски в строительной практике. Гослестехиздат, 1934 г., Ленинград.
6. Информационный сборник. Способы и средства огнезащиты древесины. Издательство Министерства коммунального хозяйства РСФСР, Москва, 1952 г.
7. Лекторский Д. И. Защитная обработка древесины, Гослесбумиздат, 1951 г., т. I, Технология пропитки лесоматериалов.
8. Asin, E. W. и Macormac A. R. Amer Dycstuff Reporter 1941, 17 II, 30, № 4, 91—98.
9. Федянец П. И. Экспрессный метод определения эффективности огнезащитных солей, ЦНИИ противопожарной обороны. Научно-технический сборник № 4 (6), Издательство Наркомхоза РСФСР, 1941 г., стр. 3.

П. П. ПОПОВ, **Н. Р. НЕСТЕРОВА, В. А. ШМИДТ**
и **М. А. ЯЧМЕНЕВА**

ДВОЙНЫЕ ГАЛОГЕНИДЫ МЫШЬЯКА И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

В ряде наших работ были описаны двойные галогениды мышьяка с солями азотсодержащих гетероциклов: пиридина, пиперидина, хинолина и их производных (1).

В данном сообщении дается описание ряда аналогичных комплексных соединений, являющихся производными анилина и о-толуидина.

Используя в качестве растворителя соответствующие галогеноводородные кислоты, мы получили следующие новые комплексные соединения:

$4C_6H_5NH_2HCl \cdot AsCl_3$	Т. пл. 185—186°. Бесцветные тонкие призмы.
$2C_6H_5NH_2HCl \cdot AsCl_3$	Т. пл. 162—177°. Бесцветные шестиугольные пластинки.
$3C_6H_5NH_2HCl \cdot 2AsCl_3 \cdot H_2O$	Т. пл. 179—182°. Бесцветные ромбические таблички.
$2o-CH_3C_6H_4NH_2HCl \cdot AsCl_3 \cdot H_2O$	Т. пл. 101—108°. Мелкие, бесцветные иглы.
$2o-CH_3C_6H_4NH_2HBr \cdot AsBr_3$	Т. пл. 109—122°. Бесцветные иглы.
$o-CH_3C_6H_4NH_2HBr \cdot AsBr_3$	— Светложелтые иглы.

Как и при производных гетероциклических соединений, здесь наблюдается плавление кристаллических продуктов в широком температурном интервале, что указывает на разложение этих соединений при нагревании. Бромсодержащие комплексы анилина не были получены из-за очень малой растворимости бромистоводородной соли анилина в бромистоводородной кислоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Продукты сочетания $C_6H_5NH_2HCl$ с $AsCl_3$

1. К раствору 10,0 г хлористоводородной соли анилина в 100 мл соляной кислоты ($d = 1,18$) медленно, по каплям, при постоянном перемешивании прилит раствор 2,5 г мышьяковистого ангидрида в 25 мл

соляной кислоты ($\text{AmHCl} : \text{AsCl}_3 = 3$). В конце сливания растворов выпал обильный осадок в виде бесцветных тонких призм. Осадок был отделен от маточного раствора на воронке со стеклянным фильтром, промыт небольшим количеством соляной кислоты и высушен в вакуум-эксикаторе над серной кислотой при комнатной температуре.

Состав комплекса— $4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl} \cdot \text{AsCl}_3$. Т. пл. $185-186^\circ$.

0,1031 г вещ.: 14,72 мл 0,02 н. J.; 0,0955 г вещ.: 13,70 мл 0,02 н. J.; 0,1335 г вещ.: 14,50 мл 0,02605 н. J.; 0,0685 г вещ.: 0,0987 г AgCl ; 0,0600 г вещ.: 0,0874 г AgCl ; 0,1082 г вещ.: 11,9 мл 0,05345 н. NaNO_2 ; 0,147 г вещ.: 15,8 мл 0,05345 н. NaNO_2 .
Найдено %: As 10,21; 10,26; 10,12; Cl 35,64; 36,03; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 54,75; 53,60.
 $4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl} \cdot \text{AsCl}_3$. Вычислено %: As 10,71; Cl 35,47; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 53,24.

Молекулярный вес данного комплекса не был определен ввиду его плохой растворимости в камфоре.

По отделении кристаллов комплекса $4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl} \cdot \text{AsCl}_3$ в маточном растворе на вторые сутки появились в значительном количестве кристаллы в виде шестиугольных бесцветных табличек. Последние кристаллы были отделены от маточного раствора, промыты соляной кислотой и высушены в вакуум-эксикаторе. По данным анализа, состав этих кристаллов отвечал формуле $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl} \cdot \text{AsCl}_3$. Т. пл. $162-177^\circ$.

0,0759 г вещ.: 17,30 мл 0,02 н. J.; 0,0754 г вещ.: 17,45 мл 0,02 н. J.; 0,0716 г вещ.: 0,1154 г AgCl ; 0,0570 г вещ.: 0,0916 г AgCl ; 0,1541 г вещ.: 11,6 мл 0,05435 н. NaNO_2 ; 0,2447 г вещ.: 19,9 мл 0,05345 н. NaNO_2 . Найдено %: As 17,07; 17,34; Cl 39,87; 39,75; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 38,10; 40,48. $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl} \cdot \text{AsCl}_3$. Вычислено %: As 17,01; Cl 40,26; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 42,28.

Определение молекулярного веса комплекса $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl} \cdot \text{AsCl}_3$ по методу Раства дало следующие результаты: 0,084 г вещ.: 0,958 г камфоры. Депрессия: 10° . 0,132 г вещ.: 1,074 г камфоры. Депрессия: 13° . Найдено: 432; 466. Вычислено: 440,46.

2. К раствору 10,0 г мышьяковистого ангидрида в 100 мл соляной кислоты ($d = 1,18$) медленно, по каплям, при перемешивании прилит насыщенный раствор 4,34 г хлористоводородной соли анилина в соляной кислоте ($\text{AsCl}_3 : \text{AmHCl} = 3$). В конце сливания растворов выпал осадок в виде бесцветных пластинок. Осадок был отфильтрован, промыт соляной кислотой и высушен в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Состав— $3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl} \cdot 2\text{AsCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Т. пл. $179-182^\circ$.

0,1222 г вещ.: 31,60 мл 0,02 н. J.; 0,0470 г вещ.: 12,05 мл 0,02 н. J.; 0,1288 г вещ.: 25,80 мл 0,02605 н. J.; 0,0699 г вещ.: 0,1180 г AgCl ; 0,0964 г вещ.: 0,1634 г AgCl ; 0,1716 г вещ.: 13,4 мл 0,05345 н. NaNO_2 ; 0,2442 г вещ.: 19,01 мл 0,05345 н. NaNO_2 . Найдено %: As 19,37; 19,21; 19,54; Cl 41,76; 41,93; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 38,87; 38,75. $3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl} \cdot 2\text{AsCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: As 19,47; Cl 41,47; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 36,31.

Молекулярный вес данного комплекса не был определен, так как он растворяется в камфоре с разложением.

Продукты сочетания $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HCl}$ с AsCl_3

3. К раствору 4,24 г хлористоводородной соли *о*-толуидина в 42 мл соляной кислоты ($d = 1,18$) медленно по каплям, прилит раствор 1,0 г As_2O_3 в 10 мл соляной кислоты ($\text{AmHCl} : \text{AsCl}_3 = 2,92$). Осадок в виде мелких бесцветных игл начал появляться с начала сливания растворов. Через сутки кристаллы были освобождены от маточного раствора. При перекристаллизации из маточного раствора (I) и из соляной кислоты (II) с последующим промыванием соляной кислотой и сушением в вакуум-эксикаторе над серной кислотой при комнатной температуре этот препарат отвечал по данным анализа составу— $2\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HCl} \cdot \text{AsCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Т. пл. $101-108^\circ$ (в запаянном капилляре).

I. 0,0492 г вещ.: 11,25 мл 0,01835 н. J. 0,1362 г вещ.: 25,0 мл 0,10150 н. AgNO_3 . 12,65 мл 0,08850 н. NH_4CNS . II. 0,0800 г вещ.: 17,7 мл 0,01835 н. J. 0,1814 г вещ.: 25 мл 0,10150 н. AgNO_3 . 7,25 мл 0,08850 н. NH_4CNS . $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HCl}$. AsCl_3 . H_2O . Найдено %: I—As 15,71; Cl 36,84; II—As 15,21; Cl 37,06. Вычислено %: As 15,33 Cl 36,29.

Продукты сочетания о- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HBr}$ с AsBr_3

4. К раствору 3,55 г бромистоводородной соли о-толуидина в 51 мл бромистоводородной кислоты ($d=1,36$) медленно, по каплям, прилит раствор 2,0 г бромистого мышьяка в 22 мл той же кислоты ($\text{AmHBr} : \text{AsBr}_3 = 2,97$). Осадок в виде бесцветных игл появился только через сутки при встряхивании раствора. Кристаллы промыты бромистоводородной кислотой и отжаты на фильтровальной бумаге. При перекристаллизации этих кристаллов из бромистоводородной кислоты были получены по данным анализа только игольчатые кристаллы бромистоводородной соли о-толуидина. При перекристаллизации первоначального осадка из маточного раствора получены кристаллы в виде бесцветных призм, отвечающих после промывания и сушения в вакуум-эксикаторе, составу $2\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$. Т. пл. $109-122^\circ$ (в запаянном капилляре).

0,0226 г вещ.: 3,3 мл 0,0200 н. J. 0,0180 г вещ.: 15 мл 0,10140 н. AgNO_3 . 14,7 мл 0,09458 н. NH_4CNS . $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$. Найдено %: As 10,94; Br 57,78. Вычислено %: As 10,81; Br 57,67.

5. К раствору 3,58 г бромистоводородной соли о-толуидина в 63 мл бромистоводородной кислоты ($d=1,36$) медленно прилит раствор 3 г бромистого мышьяка в 38 мл той же кислоты ($\text{AmHBr} : \text{AsBr}_3 = 2,0$). Осадок в виде тонких, бесцветных игл появился сразу же при сливании растворов. На второй день среди этих кристаллов было замечено появление кристаллов в виде бесцветных мелких призм. Смесь кристаллов была отделена от маточного раствора и отжата на фильтровальной бумаге. Часть кристаллов была перекристаллизована из бромистоводородной кислоты, причем выпал осадок в виде бесцветных игл, оказавшихся по данным анализа бромистоводородной солью о-толуидина. При перекристаллизации первоначального осадка из маточного раствора были получены кристаллы в виде бесцветных призм состава— $2\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$.

0,0774 г вещ.: 11,0 мл 0,0200 н. J. 0,0802 г вещ.: 35 мл 0,10140 н. AgNO_3 . 20,7 мл 0,09460 н. NH_4CNS . $2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$. Найдено %: As 10,65; Br 57,48. Вычислено %: As 10,81; Br 57,67.

6. К раствору 5,0 г бромистого мышьяка в 74 мл бромистоводородной кислоты ($d=1,36$) медленно, по каплям, прилит раствор 2,0 г бромистоводородной соли о-толуидина в 15 мл той же кислоты ($\text{AsBr}_3 : \text{AmHBr} = 1,5$). Через сутки появился осадок в виде светло-желтых игл, сросшихся в друзы. При перекристаллизации из бромистоводородной кислоты получен осадок таких же цвета и формы кристаллов, имеющий состав— $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$.

Плавление начинается при 70° .

0,0406 г вещ.: 7,9 мл 0,0200 н. J. 0,0888 г вещ.: 25 мл 0,09820 н. AgNO_3 . 20,0 мл 0,08769 н. NH_4CNS . $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$. Найдено %: As 14,57; Br 63,06. Вычислено %: As 14,87; Br 63,46.

При перекристаллизации первоначального осадка из маточного раствора выпало небольшое количество кристаллов такой же формы и цвета, как из бромистоводородной кислоты. Через несколько часов

после образования этих кристаллов наблюдалось превращение их в бесцветные призмы состава $2\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$.

0,0206 г вещ.: 3,1 мл 0,0200 н. J. 0,1016 г вещ.: 25 мл 0,10140 н. AgNO_3
19,2 мл 0,09580 н. NH_4CNS . 2 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{HBr} \cdot \text{AsBr}_3$. Найдено %: As 11,27; Br 56,60.
Вычислено %: As 10,81; Br 57,67.

ВЫВОДЫ

В работе описываются двойные галогениды мышьяка с галогеноводородными солями анилина и о-толуидина.

Литература

1. Попов П. ЖОХ, 19, 47, 1949.

Кафедра органической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

П. П. ПОПОВ и В. А. СИДОРОВ

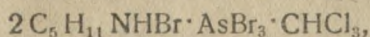
ДВОЙНЫЕ БРОМИДЫ ПИПЕРИДИНА С МЫШЬЯКОМ И СУРЬМОЙ

Одним из нас совместно с В. Ф. Новик было синтезировано несколько двойных галогенидов пиперидина с мышьяком при использовании хлороформа в качестве растворителя (1).

Ряд более поздних работ показал, что состав образующихся соединений в значительной мере зависит от характера применяемого растворителя. В связи с этим в настоящей работе мы поставили перед собой задачу получения двойных бромидов пиперидина с мышьяком, с использованием в качестве растворителя бромистоводородной кислоты. Наряду с этим мы синтезировали несколько аналогичных производных сурьмы, двойные галогениды которой еще недостаточно изучены. Кроме того, было осуществлено уточнение некоторых данных, приведенных в вышеуказанной работе.

В работе П. П. Полова и В. Ф. Новик описаны следующие двойные бромиды: $2C_5H_{11}NHBBr \cdot AsBr_3$, $2C_5H_{11}NHBBr \cdot AsBr_3 \cdot CHCl_3$, $3C_5H_{11}NHBBr \cdot 2AsBr_3 \cdot CHCl_3$ и $C_5H_{11}NBr \cdot 2AsBr_3$. Взаимные превращения этих комплексов характеризуются описанной одним из нас (2) схемой.

Нами повторен синтез комплексов $2C_5H_{11}NHBBr \cdot AsBr_3$ и



для которых дополнительно установлено процентное содержание пиперидина и определен молекулярный вес по методу Раства.

По данным определения молекулярного веса, эти комплексы мономолекулярны в камфоре при температуре порядка 160—170°.

Так как комплекс $2C_5H_{11}NHBBr \cdot AsBr_3 \cdot CHCl_3$ теряет кристаллизационный хлороформ при 90—100°, то сохранение мономолекулярности при 164° указывает на то, что после потери хлороформа комплекс имеет состав, отвечающий формуле $2C_5H_{11}NHBBr \cdot AsBr_3$.

Проводя сочетание бромистоводородной соли пиперидина с бромистым мышьяком в виде концентрированных растворов в хлороформе, мы получили неизвестный ранее комплекс состава $C_5H_{11}NHBBr \cdot AsBr_3$, кристаллизующийся в форме игл с т. пл. 114—116°.

Было проведено также сочетание бромистоводородной соли пиперидина с бромистым мышьяком с использованием в качестве растворителя бромистоводородной кислоты.

При этом было установлено, что как при избытке соли пиперидина, так и при избытке бромистого мышьяка образуется один комплекс состава $C_5H_{11}NHBBr \cdot AsBr_3$ в виде светлокоричневых призматических игл с т. пл. 113—115°.

Последний комплекс не меняет своего состава при перекристаллизации из бромистоводородной кислоты, но превращается при перекристаллизации из маточного раствора, содержащего избыток бромистоводородной соли пиперидина, в комплекс $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{AsBr}_3$, кристаллизующийся в данном случае в форме светлокориичневых ветвящихся призматических игл с т. пл. 185—187°.

Из этих данных видно, что замена хлороформа на бромистоводородную кислоту, взятых в роли растворителя, ведет к уменьшению числа двойных бромидов, которые можно получить из $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr}$ и AsBr_3 .

Из бромистоводородной соли пиперидина и бромистой сурьмы нами из раствора в хлороформе получен комплекс $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{SbBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$, кристаллизующийся в виде длинных мелких игл с т. пл. 247—248°.

При использовании в качестве растворителя бромистоводородной кислоты из тех же исходных веществ получен комплекс состава $3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{SbBr}_3$, кристаллизующийся в форме веерообразных сростков светлокориичневых игл, темнеющих, но не плавящихся при 250°.

Сопоставление описанных здесь двойных галогенидов мышьяка и сурьмы показывает, что замена мышьяка на сурьму ведет, во-первых, к уменьшению количества возможных форм, отличающихся отношением числа содержащихся в них молекул исходных веществ, и, во-вторых, к появлению комплекса состава $3\text{AmHX} \cdot \text{MX}_3$, который не наблюдался среди производных мышьяка.

Первое положение мы объясняем тем, что, повидимому, при существующих размерах атомов и молекул, входящих в состав двойных галогенидов пиперидина, мышьяк может дать большее число энергетически примерно равноценных форм.

Второе положение прежде всего объясняется большей координационной емкостью сурьмы по сравнению с мышьяком за счет большего ионного радиуса сурьмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Двойные бромиды пиперидина с мышьяком

1. К раствору 10,73 г бромистого мышьяка в 50 мл хлороформа при перемешивании в течение 15 минут прилит раствор 13,4 г бромистоводородной соли пиперидина в 100 мл хлороформа ($\text{AmHBr} : \text{AsBr}_3 = 2,37$). Осадок в виде зеленовато-желтых коротких иголочек отделен через двое суток от маточного раствора, промыт хлороформом (30 мл $\times$ 3) и высушен под вакуумом при комнатной температуре. Состав— $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$. Т. пл. 177—178°.

0,1682 г. вещ.: 21,4 мл 0,0200 н. J. 0,2032 г. вещ.: 0,2487 г AgBr . 0,6746 г. вещ.: 17,6 мл 0,1000 н. HCl (метилоранж). 0,3004 г. вещ.: 10,0 мл N_2 (25°, 760 мм). Определение молекулярного веса по Расту. 0,1340 г. вещ.: 1,4704 г камфоры: депрессия 6°. $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$. Найдено %: As 9,53; Br 52,08; N 3,72; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 20,20; Мол. вес 607. Вычислено %: As 9,78; Br 52,17; N 3,66; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 22,22. Мол. вес 766.

2. К почти концентрированному раствору 1,78 г бромистого мышьяка в хлороформе при перемешивании в течение 5 минут прилит раствор 0,94 г бромистоводородной соли пиперидина в минимальном количестве того же растворителя ($\text{AmHBr} : \text{AsBr}_3 = 1$). Выпавший белый мелкокристаллический иглообразный осадок отделен через

сутки от маточного раствора, промыт хлороформом (35 мл $\times$ 2) и высушен под вакуумом при комнатной температуре. Состав $C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3$. Т. пл. 113—115°.

0,1896 г вещ.: 38,3 мл 0,0200 н. J. 0,2218 г вещ.: 0,3428 г AgBr. Определение молекулярного веса по Расту: 0,0897 г. вещ.: 1,2395 г камфоры: депрессия 7°. $C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3$. Найдено %: As 15,13; Br 65,77; мол. вес 412. Вычислено %: As 15,58; Br 66,50; мол. вес 480.

Данный комплекс хорошо растворяется в минеральных кислотах; в воде растворяется с разложением; на воздухе гидролизуется.

Как видно из данных следующего опыта, этот же комплекс образуется и при использовании в качестве растворителя бромистоводородной кислоты.

3. К раствору 1,0 г мышьяковистого ангидрида в 50 мл бромистоводородной кислоты ($d=1,4$) прилит при перемешивании в течение 15 минут раствор 5,04 г бромистоводородной соли пиперидина в 90 мл того же растворителя ($AmHBr : AsBr_3 = 3,0$). Осадок в форме серовато-коричневых иголочек, появившихся только после сливания исходных растворов, отделен от маточного раствора, промыт бромистоводородной кислотой (20 мл $\times$ 2) и высушен в эксикаторе над серной кислотой. Состав— $C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3$. Т. пл. 114—116°.

0,0907 г вещ.: 19,1 мл 0,0200 н. J. 0,3023 г вещ.: 0,4770 г AgBr. $C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3$. Найдено %: As 15,77; Br 67,15. Вычислено %: As 15,58; Br 66,50.

При перекристаллизации из бромистоводородной кислоты комплекс не изменяет своего состава.

0,0420 г. вещ.: 9,0 мл 0,0200 н. J. 0,3842 г. вещ.: 0,6032 г AgBr. Найдено %: As 16,06; Br 66,81.

Этот же комплекс образуется и при обратном порядке сливания растворов исходных веществ (см. опыт 4).

4. К раствору 6,73 г бромистоводородной соли пиперидина в 30 мл бромистоводородной кислоты ($d=1,4$) прилит при перемешивании раствор 1,4 г мышьяковистого ангидрида в 60 мл того же растворителя ($AmHBr : AsBr_3 = 2,86$). Осадок в форме светлокоричневых призматических игл начал выпадать после приливания первых нескольких капель раствора мышьяковистого ангидрида. Осадок отфильтрован, промыт бромистоводородной кислотой (10 мл $\times$ 2) и высушен в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Состав $C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3$. Т. пл. 115—116°.

0,1112 г вещ.: 42 мл 0,0113 н. J. 0,2509 г вещ.: 0,3912 г AgBr. Найдено %: As 16,01; Br 66,19.

При перекристаллизации из маточного раствора комплекс $C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3$ превращается в комплекс $2C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3$, кристаллизующийся в виде светлокоричневых ветвящихся призматических игл с т. пл. 185—187°.

0,1152 г вещ.: 29,5 мл 0,01152 н. J. 0,1788 г вещ.: 0,2597 г AgBr. $2C_5H_{11}NHBr \cdot AsBr_3$. Найдено %: As 11,84; Br 61,80. Вычислено %: As 11,58; Br 61,77.

II. Двойные бромиды пиперидина с сурьмой

5. К раствору 1,81 г бромистоводородной соли пиперидина в 30 мл хлороформа при перемешивании за 30 минут прилит раствор 2,21 г бромистой сурьмы в 25 мл того же растворителя ($AmHBr : SbBr_3 = 1,78$). Сразу же выпал обильный осадок в виде желтых микроскопических

игл. Через сутки осадок был отделен от маточного раствора, промыт хлороформом (20 мл $\times$ 2) и высушен в вакуум-эксикаторе.

Состав $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{SbBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$. Т. пл. 247—248°.

0,0858 г вещ.: 10,55 мл 0,0200 н. J. 0,2713 г вещ.: 0,3160 г AgBr. 0,2885 г вещ.: 7,1 мл. 0,1000 н HCl. $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{SbBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$. Найдено %: Sb 14,97; Br 49,56; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 20,95. Вычислено %: Sb 14,96; Br 49,10; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 20,94.

6. К раствору 1,39 г бромистоводородной соли пиперидина в 30 мл бромистоводородной кислоты ($d = 1,4$) при перемешивании в течение 15 минут прилит раствор 0,99 г бромистой сурьмы в 45 мл того же растворителя ($\text{AmHBr} : \text{SbBr}_3 = 3$). При этом соотношения исходных веществ осадка не появилось даже после пятидневного хранения раствора при температуре от -12 до -27° . После этого к раствору было добавлено еще 1,02 г сухой бромистой сурьмы (конечное соотношение $\text{AmHBr} : \text{SbBr}_3 = 1,5$). Осадок в форме светлоричневых веерообразно-сросшихся длинных игл выпал после небольшого упаривания раствора и охлаждения его до -30° .

Осадок был быстро отделен от холодного маточного раствора и высушен в эксикаторе над КОН.

Состав $3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{SbBr}_3$. Темнеет, но не плавится при 250° .

0,0212 г вещ.: 24,8 мл 0,0020 н. J. 0,2448 г вещ.: 0,3201 г AgBr. $3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{SbBr}_3$. Найдено %: Sb 14,24; Br 55,64. Вычислено %: Sb 14,16; Br 55,77.

Этот комплекс устойчив на воздухе, плохо растворим в минеральных кислотах, хорошо — в растворе винной кислоты. В воде кристаллы комплекса белеют за счет гидролиза.

7. К раствору 1,88 г бромистой сурьмы в 30 мл бромистоводородной кислоты ($d = 1,4$) прилит раствор 0,62 г бромистоводородной соли пиперидина в 20 мл того же растворителя ($\text{SbBr}_3 : \text{AmHBr} = 1,4$).

Образования осадка не удалось добиться ни при упаривании раствора до $\frac{2}{3}$ первоначального объема, ни при последующем охлаждении до -40° .

ВЫВОДЫ

1. Получены новые двойные бромилы пиперидина состава: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{AsBr}_3$, $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{SbBr}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ и $3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{SbBr}_3$.
2. Установлено, что состав и число образующихся двойных галогенидов зависит от характера применяемого растворителя.
3. Путем определения молекулярного веса по методу Раства установлено, что комплекс $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHBr} \cdot \text{AsBr}_3$ мономолекулярен в растворе камфоры при т. пл. 160° .

Литература

1. Попов П. П. и Новик В. Ф. Уч. зап. Томского ун-та, № 5, 74, 1947.
2. Попов П. П. Двойные галогениды мышьяка с аминами. Докторская диссертация. Томск 1952 г., стр. 178.

Кафедра органической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

Б. В. ТРОНОВ и Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ФЕНОЛА С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В работе Н. А. Предтеченской (3) даны результаты электрохимического исследования большого числа систем, в состав которых входили, с одной стороны, фенол, с другой стороны, нитросоединения, амины, карбонильные соединения и др. Из карбонильных соединений были взяты бензойный альдегид, бензофенол, бензилацетат и бензойно-этиловый эфир. Исследование велось методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева (4). Метод основан на измерении силы тока в замкнутой цепи, источником энергии в которой служит реакция изучаемого соединения или смеси с металлами, например, с натрием. Сила тока измеряется чувствительным гальванометром с большим сопротивлением (вольтметр или милливольтметр).

Исследование смесей фенола с карбонильными соединениями показало, что во всех наших системах происходит химическое взаимодействие между компонентами. Смеси всегда показывали большую активность по отношению к металлу, чем наблюдалось у индивидуальных соединений.

В настоящей работе тот же метод применен к 13 системам, большая часть которых не изучалась раньше. Из карбонильных соединений были взяты фурфурол и сложные эфиры: этилформиат, этиловый эфир масляной кислоты, этиловый эфир бензойной кислоты, амиловый эфир бензойной кислоты, фенилацетат, бензилацетат, дифенилкарбонат, диэтиловый эфир щавелевой кислоты, диэтиловый эфир малоновой кислоты, диэтиловый эфир янтарной кислоты и фениловый эфир салициловой кислоты (салол).

Электродами служила пара $\text{Na} - \text{Pt}$. Измерительным прибором — гальванометр типа CIV физического института при Ленингр. гос. универ. с сопрот. 2800 ом, шкала на 45 мв. Опыты проводились при температуре 15—20°C, причем из прежних работ (2) по этому вопросу видно, что колебание температуры в этих пределах очень мало отражается на результатах измерений. В качестве растворителя брался бензол. Максимальная концентрация изучаемых соединений (при 100% данного соединения в смеси) равнялась $\frac{1}{40}$ моля на 6 мл раствора. Системы фенол-этилформиат (рис. 1, кривые 4, 5) и фенол-бензилацетат (рис. 2, кривые 4, 5) были изучены при различных концентрациях, так как И. М. Бортовым (1) было показано, что изменение концентрации ведет иногда к сдвигу максимума на кривой состав—свойство.

Результаты измерений приведены на рис. 1, 2 и 3, где по оси абсцисс отложены молекулярные проценты взятых веществ, по оси ординат — отклонения стрелки гальванометра в мв.

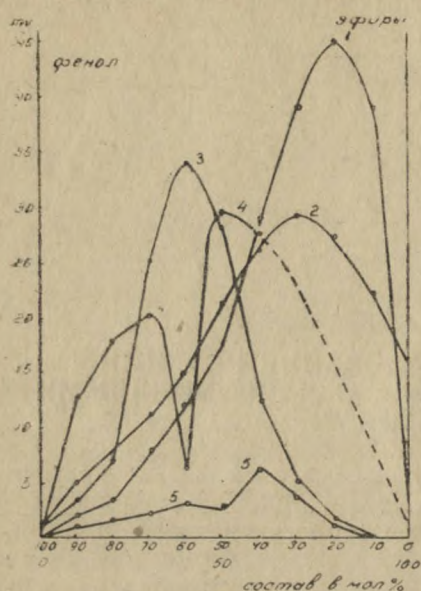


Рис. 1. Кривые изменения ЭДС систем: 1—Фенол-фурфурол (конц. 0,025 М, при 16°C). 2—Фенол-фенилацетат (конц. 0,025 М, при 20°C). 3—Фенол-этилбутират (конц. 0,025 М, при 20°C). 4—Фенол-этилформиат (конц. 0,025 М, при 18°C). 5—Фенол-этилформиат (конц. 0,0125 М, при 15°C).

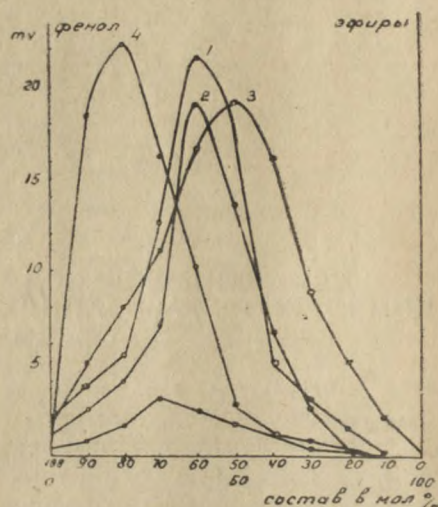


Рис. 2. Кривые изменения ЭДС систем: 1—Фенол-этилбензоат (конц. 0,025 М, при 17°C). 2—Фенол-этилвалерианат (конц. 0,025 М, при 17°C). 3—Фенол-диэтилоксалат (конц. 0,0125 М, при 16°C). 4—Фенол-бензилацетат (конц. 0,025 М, при 19°C). 5—Фенол-бензилацетат (конц. 0,0125 М, при 19°C).

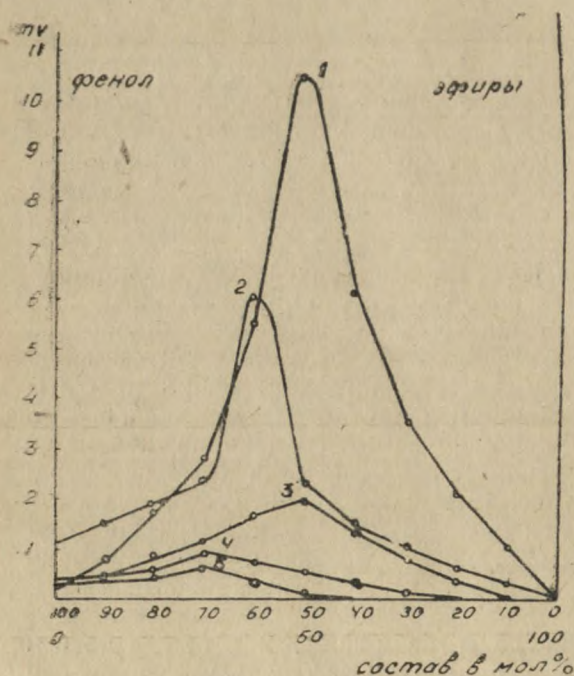


Рис. 3. Кривые изменения ЭДС систем: 1—Фенол-диэтилмолонат (конц. 0,025 М, при 19°C). 2—Фенол-бензойноамиловый эфир (конц. 0,025 М, при 16°C). 3—Фенол-диэтиловый эфир янтарной кислоты (конц. 0,025 М, при 20°C). 4—Фенол-салол (конц. 0,0125 М, при 15°C). 5—Фенол-дифенилкарбонат (конц. 0,0125 М, при 20°C).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают результаты опытов, во всех изученных нами системах наблюдается химическое взаимодействие, причем образующиеся комплексные соединения имеют различный состав.

В таблице ниже даны наблюдаемые максимальные значения ЭДС и молекулярные проценты фенола в смесях, соответствующих этим значениям.

№	Карбонильные соединения	Концентрация в молях на 6 мл раствора	Молек. % фенола при максим. ЭДС	Макс. ЭДС в мв.
1	$C_4H_3O \cdot CHO$	0.025	20	45
2	$HCOOC_2H_5$	0.025	70; 50	20; 29
3	$HCOOC_2H_5$	0.0125	60; 40	3; 6
4	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	0.025	60	34
5	$(CH_3)_2CHCH_2 \cdot COOC_2H_5$	0.025	60	19
6	$C_6H_5COOC_2H_5$	0.025	60	21
7	$C_6H_5COOC_5H_{11}$	0.025	60	6
8	$CH_3COOC_6H_5$	0.025	30	29
9	$CH_3COOCH_2C_6H_5$	0.025	80	22
10	$CH_3COOCH_2C_6H_5$	0.0125	70	3
11	$CO(OC_2H_5)_2$	0.0125	70	0.6
12	$(COOC_2H_5)_2$	0.0125	50	19
13	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	0.025	50	11
14	$(CH_2COOC_2H_5)_2$	0.025	50	2
15	$HO C_6H_4 COOC_6H_5$	0.0125	70	0.9

Мы видим, что при эфирах дикарбоновых кислот—шавелевой, малоновой и янтарной—максимумы ЭДС четко приходятся на молекулярный состав 1:1, причем активность комплексов заметно понижается с возрастанием молекулярного веса кислоты, от которой производится эфир. Диэтилкарбонат представляет исключение и по составу наиболее активной смеси и по величине ЭДС. Впрочем, этот эфир отличается и по строению; у него только одна карбонильная группа.

Из эфиров монокарбоновых кислот предельного ряда этилформат, тоже составляющий исключение благодаря наличию альдегидной группы, дает два максимума ЭДС. При этиловых эфирах масляной и изовалерьяновой кислот максимумы (в первом случае больший) отмечены при 60% фенола. То же было у этилового и изоамилового эфиров бензойной кислоты. Однако фенилацетат и бензилацетат отличаются по составу наиболее активной смеси и от предыдущих эфиров и друг от друга.

Резко отличается от всех взятых эфиров фурфурол. Он дал значительный максимум ЭДС при составе системы едва ли соответствующей какому-либо определенному соединению.

О механизме комплексообразования в изученных нами системах пока трудно судить. Надо сравнить наши результаты с тем, что дает определение реакционной способности карбонильной группы в сложных эфирах другими методами.

Пока в этом отношении слишком мало сделано.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы 13 систем, в состав которых входили фенол и различные карбонильные соединения, главным образом сложные эфиры.

2. Во всех системах наблюдалось повышение электродвижущей силы, возникающей при реакции с натрием, что указывает на повышение реакционной способности фенольного гидроксила благодаря комплексообразованию.

3. Положения максимумов на диаграмме состав—свойство различны при разных карбонильных соединениях. Сделать определенные выводы о зависимости состава возникающих комплексов от природы взятых карбонильных соединений мы пока не можем.

Литература

1. Бортовой И. М. Комплексы фенолов с аминами. Кандидатская диссертация, защищенная в ученом совете Химфака ТГУ в 1952 г.
 2. Куликова Р. М. Применение различных металлов при исследовании органических соединений методом электродвижущей силы. Кандидатская диссертация, защищенная в ученом совете ТГУ в 1944 г.
 3. Предтеченская Н. А. Комплексы фенола с другими органическими соединениями. Кандидатская диссертация, защищенная в ученом совете Томского индустриального института в 1941 г.
 4. Тронов Б. В. и Кулев Л. П. Новый электрохимический метод исследования органических соединений и их смесей. Изв. Томского политех. ин-та. 64, 40, 1940.
-

М. С. МАЛОЗЕМОВ

ОБОБЩЕННЫЕ ФОРМУЛЫ РАСЧЕТА ГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ

Для расчета гидролиза солей пользуются формулами, выведенными для случая гидролиза соли, образованной одноатомным основанием и одноосновной кислотой. Эти формулы предназначены:

1) Для вычисления константы гидролиза солей (K_h):

$$K_h = \frac{I}{K_{\text{кон}}} \quad (\text{а})$$

для соли слабого основания,

$$K_h = \frac{I}{K_{\text{на}}} \quad (\text{б})$$

для соли слабой кислоты,

$$K_h = \frac{I}{K_{\text{кон}} \cdot K_{\text{на}}} \quad (\text{в})$$

для соли слабого основания и слабой кислоты.

Здесь I — ионное произведение воды, $K_{\text{кон}}$ и $K_{\text{на}}$ — константы диссоциации соответственно основания и кислоты.

2) Для вычисления степени гидролиза соли (h) в чистом ее растворе по величине константы гидролиза:

$$K_h = C \cdot \frac{h^2}{1 - h} \quad (\text{г})$$

для солей слабых оснований и солей слабых кислот.

Здесь C — концентрация соли в чистом ее растворе.

$$K_h = \frac{h^2}{(1 - h)^2} \quad (\text{д})$$

для солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой.

3) Для вычисления степени гидролиза соли по концентрации ионов водорода в растворе:

$$h = \frac{C_{\text{н}}}{C_{\text{н}} + K_{\text{на}}} \quad (\text{е})$$

для соли слабой кислоты.

$$h = \frac{C_{\text{он}}}{C_{\text{он}} + K_{\text{кон}}} \quad (\text{ж})$$

для соли слабого основания.

4) Для вычисления рН растворов чистых солей.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кон}} - \frac{1}{2} \lg C \quad (3)$$

для соли слабого основания,

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{на}} + \frac{1}{2} \lg C \quad (\text{и})$$

для соли слабой кислоты.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кон}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{на}} \quad (\text{к})$$

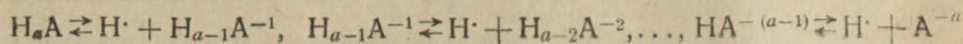
для соли слабого основания и слабой кислоты.

В практике химического анализа чаще всего приходится иметь дело с растворами солей многоатомных оснований и многоосновных кислот, содержащими к тому же примеси других солей слабых оснований и слабых кислот, а также свободных кислот либо оснований, безусловно оказывающих влияние на степень гидролиза и меняющих ее в широких пределах. Последнее обстоятельство диктует необходимость вывода таких формул, которые были бы пригодны для вычисления степени гидролиза любой соли в растворе, содержащем примеси любых других солей, свободных кислот либо свободных оснований. Иначе говоря, необходимы обобщенные формулы для расчета гидролиза солей.

ОБОБЩЕННЫЕ ФОРМУЛЫ РАСЧЕТА ГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ

1. Расчет ионных равновесий в чистых растворах слабых кислот

Возьмем C_{κ} -молярный раствор a -основной кислоты H_aA . В ее растворе будут иметь место ионные равновесия:



Примем следующие обозначения:

Формулы молекул и ионов	$\text{H}_a\text{A}, \text{H}_{a-1}\text{A}^-, \dots, \text{HA}^{-(a-1)}, \text{A}^{-a}, \text{H}^+, \text{OH}^-$
их активности	$A, A_1, \dots, A_{a-1}, A_a, H, \text{OH}$

Пользуясь приведенными выше обозначениями и выражая константы диссоциации кислоты через $K_{k1}, K_{k2}, \dots, K_{ka}$, можем написать:

$$K_{k1} = \frac{H \cdot A_1}{A}, \quad K_{k2} = \frac{H \cdot A_2}{A_1}, \quad \dots, \quad K_{ka} = \frac{H \cdot A_a}{A_{a-1}}.$$

Произведем последовательные подстановки по ряду констант.

$$A_1 = A \frac{K_{k1}}{H}, \quad A_2 = A_1 \frac{K_{k2}}{H} = A \frac{K_{k1} \cdot K_{k2}}{H^2}, \quad \dots, \quad A_a = A \frac{K_{k1} \cdot K_{k2} \dots K_{ka}}{H^a}.$$

Нетрудно видеть, что активности анионов выражаются формулой:

$$A_i = A \frac{K_{ki}!}{H^i}, \quad [1]$$

где i —заряд иона, $K_{ki}!$ —произведение последовательного ряда констант диссоциации кислоты ($= K_{k1} \cdot K_{k2} \dots K_{ki}$).

Обозначая коэффициенты активности символом γ_i (где i —заряд частицы), для общей концентрации кислоты можем написать выражение:

$$C_k = \frac{1}{\gamma_0} A + \frac{1}{\gamma_1} A_1 + \frac{1}{\gamma_2} A_2 + \dots + \frac{1}{\gamma_a} A_a = \frac{1}{\gamma_0} A + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} A_i. \quad [2]$$

Подставив в [2] значение A_i из [1], получим:

$$C_k = \frac{1}{\gamma_0} A + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} A \frac{K_{ki}!}{H^i} = A \left(\frac{1}{\gamma_0} + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \cdot \frac{K_{ki}!}{H^i} \right).$$

Принимая коэффициент активности недиссоциированной кислоты (γ_0) равным единице, получим:

$$C_k = A \left(1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i} \right). \quad [3]$$

Суммарный заряд в фарадах анионов кислоты (Z_{ak}), содержащихся в 1 л раствора, будет равен:

$$Z_{ak} = \frac{1}{\gamma_1} A_1 + \frac{2}{\gamma_2} A_2 + \dots + \frac{a}{\gamma_a} A_a = \sum_{i=1}^{i=a} \frac{i}{\gamma_i} A_i.$$

Подставив в последнее A_i из [1], получим:

$$Z_{ak} = A \sum_{i=1}^{i=a} \frac{i}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}. \quad [4]$$

Разделив [4] на [3] и вынеся C_k в правую часть равенства, получим:

$$Z_{ak} = C_k \frac{\sum_{i=1}^{i=a} \frac{i}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}. \quad [5]$$

Суммарный заряд катионов во всяком растворе равен суммарному заряду анионов. Имея это в виду, для чистого раствора слабой кислоты мы можем написать:

$$\frac{1}{\gamma_1} H = Z_{ak} + \frac{1}{\gamma_1} OH.$$

Подставляя сюда значение Z_{ak} и $OH \left(= \frac{I}{H} \right)$, найдем C_k .

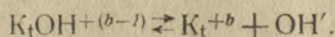
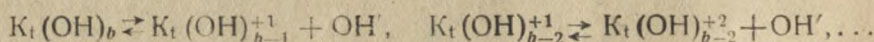
$$C_k = \frac{1}{\gamma_1} \left(H - \frac{I}{H} \right) \frac{1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}{\sum_{i=1}^{i=a} \frac{i}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}. \quad [6]$$

Для частного случая одноосновной слабой кислоты формула [6] примет вид:

$$C_k = \frac{1}{\gamma} \left(H + \frac{I}{H} \right) \frac{\gamma H + K_k}{K_k}. \quad [7]$$

2. Расчет ионных равновесий в чистых растворах слабых оснований.

Возьмем C_0 —молекулярный раствор слабого b -атомного основания $K_t(\text{OH})_b$. В его растворе будут иметь место ионные равновесия:



Примем обозначения:

Формулы молекул и ионов	$K_t(\text{OH})_b, K_t(\text{OH})_{b-1}^{+1}, K_t(\text{OH})_{b-2}^{+2}, \dots, K_t^{+b}$			
их активности	$K_t,$	$K_{t1},$	$K_{t2},$	K_{tb}

Применяя данные обозначения и выражая константы диссоциации основания символами $K_{01}, K_{02}, K_{03}, \dots, K_{0b}$, можем написать:

$$K_{01} = \frac{K_{t1} \cdot \text{OH}}{K_t}, \quad K_{02} = \frac{K_{t2} \cdot \text{OH}}{K_{t1}},$$

$$K_{03} = \frac{K_{t3} \cdot \text{OH}}{K_{t2}}, \quad \dots \quad K_{0b} = \frac{K_{tb} \cdot \text{OH}}{K_{t(b-1)}}.$$

Произведем последовательные подстановки по ряду констант:

$$K_{t1} = K_t \frac{K_{01}}{\text{OH}}, \quad K_{t2} = K_{t1} \frac{K_{02}}{\text{OH}} = K_t \frac{K_{01} \cdot K_{02}}{(\text{OH})^2}, \quad \dots \quad K_{tb} =$$

$$= K_t \frac{K_{01} \cdot K_{02} \dots K_{0b}}{(\text{OH})^b}$$

Аналогично случаю слабой кислоты активность катионов основания мы можем выразить обобщенной формулой:

$$K_{ti} = K_t \frac{K_{oi}!}{(\text{OH})^i}, \quad [8]$$

где i — заряд катиона, а $K_{oi}!$ — произведение последовательного ряда констант диссоциации основания. Подставляя в [8] вместо OH , равное ему $\frac{I}{H}$, получим:

$$K_{ti} = K_t K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i. \quad [9]$$

Общая концентрация основания в растворе (C_0) будет равна:

$$C_0 = \frac{1}{\gamma_0} K_t + \frac{1}{\gamma_1} K_{t1} + \frac{1}{\gamma_2} K_{t2} + \dots + \frac{1}{\gamma_b} K_{tb};$$

$$C_0 = \frac{1}{\gamma_0} K_t + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{ti}.$$

Подставляя в последнее равенство значение K_{ti} из [9], получим:

$$C_0 = \frac{1}{\gamma_0} K_t + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_t K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i;$$

$$C_0 = K_t \left[\frac{1}{\gamma_0} + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i \right]. \quad [10]$$

Принимая коэффициент активности недиссоциированного основания равным единице ($\gamma_0 = 1$), получим:

$$C_0 = K_t \left[1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i \right]. \quad [11]$$

Суммарный заряд в фарадеях катионов основания, содержащихся в 1 л раствора (Z_{k0}), будет равен:

$$Z_{k0} = \frac{1}{\gamma_1} K_{t1} + \frac{2}{\gamma_2} K_{t2} + \dots + \frac{b}{\gamma_b} K_{tb}; \quad Z_{k0} = \sum_{i=1}^{i=b} \frac{i}{\gamma_i} K_{ti}.$$

Подставляя в последнее значение K_{ti} из [9], получим:

$$Z_{k0} = K_t \sum_{i=1}^{i=b} \frac{i}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i. \quad [12]$$

Разделив [12] на [11] и вынеся C_0 в правую часть равенства, получим:

$$Z_{k0} = C_0 \frac{\sum_{i=1}^{i=b} \frac{i}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i}. \quad [13]$$

В силу электронейтральности раствора:

$$Z_{k0} + \frac{1}{\gamma_1} H = \frac{1}{\gamma_1} \frac{I}{H}; \quad Z_{k0} = \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{I}{H} - H \right). \quad [14]$$

Из [13] и [14] найдем C_0 .

$$C_0 = \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{I}{H} - H \right) \frac{1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i}{\sum_{i=1}^{i=b} \frac{i}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i}. \quad [15]$$

Для частного случая чистого раствора одноатомного слабого основания формула [15] примет вид:

$$C_0 = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{I}{H} - H \right) - \frac{\gamma \frac{I}{H} + K_0}{K_0} \quad [16]$$

Формулы [6] и [15] позволяют вычислять активность и концентрацию ионов водорода в чистых растворах соответственно слабых кислот и слабых оснований. По формулам [3] и [11] можно вычислить концентрации недиссоциированных кислоты и основания (имея известной активность ионов водорода), а подставляя последние в формулы [1] и [8], вычислить концентрации катионов основания и анионов кислоты. Вычисления эти могут быть выполнены с точностью, допустимой приближенностью закона ионной силы.

3. Расчет концентрации и активности ионов водорода в растворах электролитов.

Во всяком растворе, в силу его электронейтральности суммарный заряд катионов (ΣZ_k) равен суммарному заряду анионов (ΣZ_a). На этом основании:

$$\frac{1}{\gamma_1} H + \Sigma Z_k = \frac{1}{\gamma_1} \frac{I}{H} + \Sigma Z_a \quad [17]$$

Если в выражение [17] подставить значения Z_k и Z_a , мы получим уравнение, выражающее зависимость между концентрацией (активностью) ионов водорода и концентрациями электролитов, содержащихся в растворе.

Пример: Раствор содержит Na_2HPO_4 концентрации C_1 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ концентрации C_2 и $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ концентрации C_3 . Для такого раствора мы можем написать:

$$\frac{1}{\gamma_1} H + Z_{\text{Na}} + Z_{\kappa(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{1}{\gamma_1} \frac{I}{H} + Z_{a(\text{H}_3\text{PO}_4)} + Z_{\text{SO}_4''} + Z_{a(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2)}$$

Подставляя сюда суммарные заряды катионов и анионов по формулам [13] и [5], получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma_1} H + 2C_1 + 2C_2 \frac{\frac{1}{\gamma_1} K_{(\text{NH}_4\text{OH})} \cdot \frac{H}{I}}{1 + \frac{1}{\gamma_1} K_{(\text{NH}_4\text{OH})} \cdot \frac{H}{I}} = \frac{1}{\gamma_1} \frac{I}{H} + \\ + C_1 \frac{\sum_{i=1}^{i=3} \frac{i}{\gamma_i} \frac{K_{i(\text{H}_3\text{PO}_4)}}{H^i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{i(\text{H}_3\text{PO}_4)}}{H^i}} + 2C_2 + C_3 \frac{\frac{1}{\gamma_1} \frac{K_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}}{H}}{1 + \frac{1}{\gamma_1} \frac{K_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}}{H}} \end{aligned}$$

Имея известными концентрации C_1 , C_2 , C_3 и константы диссоциации NH_4OH , H_3PO_4 и $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, мы можем вычислить активность и концентрацию ионов водорода в таком растворе.

Следовательно, пользуясь формулами, выражающими суммарный заряд анионов слабой кислоты [5] и катионов слабого основания [13], можно вычислять по формуле [17] активность и концентрацию ионов водорода в растворе, содержащем любые электролиты, если концентрации их заданы. Исключение представляют лишь случаи, когда растворы содержат недиссоциированные молекулы соли или смешение растворов электролитов сопровождается комплексообразованием или иным побочным процессом. В этих последних случаях расчет будет более сложным.

4. Расчет активности и концентрации ионов водорода в чистом растворе соли

Пусть раствор содержит соль слабого основания и слабой кислоты общей формулы $Kt_m A_n$. Концентрация соли в молярном выражении— C , атомность основания— b , основность кислоты— a . Для данного случая мы можем написать:

$$\frac{1}{\gamma_1} H + mc \frac{\sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I}\right)^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I}\right)^i} = \frac{1}{\gamma_1} \frac{I}{H} + nc \frac{\sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}$$

Вынося C в левую часть равенства, а остальные члены в правую, получим:

$$C = \frac{\frac{1}{\gamma_1} \left(H - \frac{I}{H} \right)}{n \frac{\sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}} - m \frac{\sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I}\right)^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I}\right)^i}} \quad [18]$$

Для соли сильного основания и слабой кислоты в формуле [18] второе слагаемое в знаменателе равно m_b , а для соли слабого основания и сильной кислоты первое слагаемое знаменателя равно n_a . Из формулы [18] можно найти значение H , которое соответствует заданной концентрации соли (C). Для частного случая бинарной соли, образованной сильным основанием и слабой одноосновной кислотой, формула [18] примет вид:

$$C = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{I}{H} - H \right) \left(1 + \frac{1}{\gamma} \frac{K_k}{H} \right). \quad [19]$$

5. О количественной характеристике гидролиза солей

Гидролиз солей представляет собой процесс, обратный процессам электролитической диссоциации оснований и кислот. В случае соли сильного основания и слабой кислоты гидролиз протекает лишь по аниону кислоты и представляет собой процесс, обратный процессу электролитической диссоциации кислоты. Степень гидролиза такой со-

ли может быть выражена отношением концентрации свободного аниона к общей концентрации его в растворе (свободного и связанного с Н-ионами). Аналогично степень гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты может быть выражена отношением концентрации свободного катиона к общей концентрации его в растворе (свободного и связанного с ОН-ионами). Если же имеют дело с солью, образованной слабым основанием и слабой кислотой, то в этом случае невозможно говорить о степени гидролиза соли вообще, ибо такая соль подвергается гидролизу и по катиону и по аниону, причем степень гидролиза соли по катиону может быть равна степени гидролиза ее по аниону лишь в идеальном случае, именно в том случае, когда имеют дело с чистым раствором соли, образованной основанием и кислотой, имеющими равные константы диссоциации. Если же к раствору такой соли прибавить свободного основания или свободной кислоты, степени гидролиза ее по катиону и аниону перестанут быть равными, так как кислоты и основания действуют на гидролиз солей слабых оснований и слабых кислот в двух и противоположных направлениях. Например, добавление к соли кислоты приведет к усилению ее гидролиза по аниону и к ослаблению гидролиза по катиону. Изложенные соображения приводят к выводу, что формула (д) является в сущности ложной, а такие величины, как „константа гидролиза соли“ и „степень гидролиза соли“ не во всех случаях дают количественную характеристику процессу гидролиза солей. Соли многоатомных оснований и соли многоосновных кислот имеют в силу гидролиза в растворе по несколько катионов слабого основания и по несколько анионов слабой кислоты. Например, в растворе соли ортофосфорной кислоты находятся одновременно анионы PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- . В практике химического анализа важно знать концентрации ионов и отношения их концентраций. Исходя из этого, автор считает целесообразным количественную характеристику гидролиза выражать отношениями концентраций анионов слабой кислоты или катионов слабого основания к общей концентрации этой кислоты или основания в растворе (свободных и связанных). Такие отношения можно было бы назвать „относительными концентрациями“ ионов, выражая их долями общей концентрации слабого основания (для катионов) или слабой кислоты (для анионов). Для общей количественной характеристики гидролиза соли целесообразно, по мнению автора, говорить о степени гидролиза, понимая под степенью гидролиза отношение концентрации гидролизованной части катиона или аниона к общей концентрации соответствующего основания или кислоты в растворе. Причем для случая соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, нужно говорить о двух степенях гидролиза: о степени гидролиза соли по катиону и степени гидролиза ее по аниону. Если рассматриваемая соль сама является продуктом гидролиза, т. е. является основной или кислой солью, говорить о степени гидролиза ее не всегда возможно, так как в тех случаях, когда анион или катион соли значительно диссоциирован в растворе (как, например, в случае чистого или щелочного раствора NaH_2PO_4) придется считаться не с гидролизом этой соли, а с обратным процессом, с процессом диссоциации ее катиона или аниона.

6. Гидролиз солей по аниону

Пусть в растворе содержится соль α —основной слабой кислоты H_αA . Разделив концентрацию аниона кислоты $\left(\frac{1}{\gamma_i} A_i\right)$ на общую

концентрацию слабой кислоты (C_k) и подставив вместо A_i и C_k их значения из [1] и [3], получим формулу, выражающую относительную концентрацию аниона в растворе ($\overset{\circ}{C}_{Ai}$).

$$\overset{\circ}{C}_{Ai} = \frac{\frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}{1 + \sum_{i=1} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}. \quad [20]$$

Степень гидролиза соли по аниону (h_a) будет равна отношению концентрации гидролизованной части ($C_k - C_k \overset{\circ}{C}_{Aa}$) к общей концентрации слабой кислоты:

$$h_a = \frac{C_k - C_k \overset{\circ}{C}_{Aa}}{C_k} = 1 - \overset{\circ}{C}_{Aa}.$$

Подставляя сюда вместо $\overset{\circ}{C}_{Aa}$ его значение, найденное по формуле [20], получим:

$$h_a = 1 - \frac{\frac{1}{\gamma_a} \frac{K_{ka}!}{H^a}}{1 + \sum_{i=1} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}. \quad [21]$$

Формулы [20, 21] позволяют соответственно вычислять относительную концентрацию аниона и степень гидролиза по аниону для любой соли в любом растворе. Концентрация ионов водорода может быть вычислена по формуле [17] или по формуле [18], если имеют дело с чистым раствором соли. Для частного случая соли одноосновной слабой кислоты и если коэффициент активности принять равным единице, формула [21] превращается в известную формулу (е).

7. Гидролиз солей по катиону

Для соли слабого b -атомного основания относительная концентрация катиона ($\overset{\circ}{C}_{kti}$) будет равна отношению концентрации катиона ($\frac{1}{\gamma_i} K_{ti}$) к общей концентрации слабого основания в растворе (C_0)

$$\overset{\circ}{C}_{kti} = \frac{\frac{1}{\gamma_i} K_{ti}}{C_0}.$$

Подставляя вместо K_{ti} и C_0 их значения из [9] и [11], получим:

$$\overset{\circ}{C}_{kti} = \frac{\frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I}\right)^i}{1 + \sum_{i=1} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I}\right)^i}. \quad [22]$$

Степень гидролиза соли по катиону (h_k) равна отношению концентрации гидролизованной части ($C_0 - C_{ktb}^0$) к общей концентрации слабого основания (C_0).

$$h_k = \frac{C_0 - C_{ktb}^0}{C_0} = 1 - C_{ktb}^0.$$

Подставляя вместо C_{ktb}^0 , его значение, найденное по формуле [22], получим:

$$h_k = 1 - \frac{\frac{1}{\gamma_b} K_{ob} ! \left(\frac{H}{I} \right)^b}{1 + \sum_{i=1} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi} ! \left(\frac{H}{I} \right)^i} \quad [23]$$

Формулы [22], [23], как и формулы [20], и [21], применимы для расчета гидролиза по катиону любых солей и в любых растворах. Для вычисления относительной концентрации катиона (формула [22]) и степени гидролиза соли по катиону (формула [23]) достаточно знать концентрацию ионов водорода в растворе. Последняя может быть вычислена по формулам [17], [18].

8. О выборе формул для расчета гидролиза солей

Расчет гидролиза солей по классическим формулам дает правильный результат в следующих случаях:

1. Для чистых растворов солей, исключая кислые соли, анион которых заметно диссоциирован, и солей слабых оснований и слабых кислот (если константы диссоциации оснований и кислоты не равны).

2. Для солей одноатомных слабых оснований и солей одноосновных слабых кислот.

В остальных случаях гидролиз целесообразно рассчитывать по обобщенным формулам, предлагаемым автором. Для подтверждения сказанного приводятся таблицы. В эти таблицы внесены результаты вычислений, выполненных для простоты без учета коэффициентов активности по классическим формулам и обобщенным формулам автора.

Таблица 1

Соль сильного основания и слабой двухосновной кислоты ($K_1 = 10^{-7}$, $K_2 = 10^{-15}$) без примесей

Концентрация соли C	Вычислено по формулам [18], [20]		Вычислено по формуле (г)
	концентрация H-ионов	относительная концентрация аниона A^{-2}	относительная концентрация аниона A^{-2}
10^{-1}	10^{-13}	0.99	0.99
10^{-3}	10^{-11}	10^{-4}	10^{-4}
10^{-6}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-7}

Табл. 1 показывает, что расчет гидролиза солей сильных оснований и слабых кислот в их чистых растворах дает одинаковый результат вне зависимости от того, какими формулами пользоваться. Так как классическая формула (д) проще, предпочтение в данном случае нужно отдать ей. Но если константы соседних ступеней диссоциации не слишком отличаются друг от друга по своей величине, расчет по классическим формулам приведет к некоторой ошибке в силу того, что вторая стадия гидролиза проявит себя в этом случае в относительно заметной степени. Такие примеры могут встречаться для солей слабых органических оснований и сильных кислот (например, солей бензидина).

Таблица 2

Соль слабого двухатомного основания ($K_1 = 10^{-10}$, $K_2 = 10^{-11}$) и сильной кислоты (без примесей)

Концентрация соли	Вычислено по формулам [18], [23]		Вычислено по формуле (д)
	концентрация Н-ионов в растворе	степень гидролиза h в %	степень гидролиза h в %
С			
$1,1 \cdot 10^{-1}$	10^{-2}	9.17	9.08
$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	52.39	50
$1,1 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	95.24	74.6

Если имеют дело с кислой солью, анион которой относительно сильно диссоциирован в растворе (напр., KH_2PO_4), или с раствором соли, содержащим в качестве примеси кислоту или щелочь, классические формулы (е) и (ж) дадут верный результат лишь для солей сильных оснований и слабых одноосновных кислот, а также солей слабых одноатомных оснований и сильных кислот. Для солей слабых многоосновных кислот и солей слабых многоатомных оснований, как показывает приводимая ниже таблица, применение классических формул приводит к грубым ошибкам. В этих последних случаях расчет гидролиза следует производить по обобщенным формулам [17], [21], [23].

Таблица 3

Раствор соли сильного основания и слабой двухосновной кислоты ($K_1 = 10^{-7}$, $K_2 = 10^{-15}$), содержащий примесь свободной кислоты

C_{H}	Вычислено по формуле [20]	Вычислено по формуле (е)
	относительная концентрация аниона $A^{-2} = (1 - h)$	относительная концентрация аниона $A^{-2} = (1 - h)$
10^{-7}	$5 \cdot 10^{-9}$	10^{-8}
10^{-6}	10^{-10}	10^{-9}
10^{-5}	10^{-12}	10^{-10}
10^{-4}	10^{-14}	10^{-11}
10^{-2}	10^{-18}	10^{-13}

Относительная концентрация аниона A^{-2} , вычисленная по формуле (е), оказывается значительно больше, чем то получается по формуле [20]. Причина этого состоит в том, что свободная кислота усиливает 2-ю стадию гидролиза соли, а формулой (е) это не учитывается. Классические формулы (д) и (к) в силу грубой приближенности их вывода вообще не могут быть использованы для расчета гидролиза (см. табл. 4).

Таблица 4

Соль слабого одноатомного основания ($K=10^{-5}$) и слабой двухосновной кислоты ($K=10^{-7}$ и $K=10^{-15}$)

Концентрация соли C	Вычислено по формулам [18], [22], [20]			Вычислено по формуле (д)
	C_{II}	относительная концентрация		степень негидролизованности соли ($1-h$)
		катиона K_1^{+1}	анион A^{-2}	
10^{-1}	$9,81 \cdot 10^{-10}$			} 10^{-3}
$2 \cdot 10^{-2}$	$9,82 \cdot 10^{-10}$			
$1 \cdot 10^{-3}$	10^{-9}	0.5	10^{-6}	
$1,1 \cdot 10^{-6}$	10^{-8}	0.91	10^{-7}	

Данные вычислений, произведенных по формулам [18], [22], [20] показывают, что pH раствора вопреки формуле (к) меняется с изменением концентрации, а также изменяется и степень гидролиза соли, причем степень гидролиза ее по катиону и степень гидролиза по аниону весьма резко отличны друг от друга. Они будут равными для данной соли, если добавлением щелочи мы понизим концентрацию H-ионов до величины 10^{-12} .

Таблица 5

Соль слабого одноатомного основания ($K=10^{-5}$) и слабой двухосновной кислоты ($K_1=10^{-7}$, $K_2=10^{-15}$ с примесью щелочи) (Вычисления произведены по формулам [18], [22], [20])

C_{II} раствора	Относительная концентрация катиона K_1^{+1}	Относительная концентрация аниона A^{-2}
10^{-10}	0.09	10^{-5}
10^{-11}	10^{-2}	10^{-4}
10^{-12}	10^{-3}	10^{-3}
10^{-13}	10^{-4}	10^{-2}

Табл. 4 и 5 показывают, что гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, можно рассчитать только по обобщенным формулам [18], [22], [20]. Классические формулы (д) и (к) для этого случая не пригодны.

9. Влияние сильной кислоты и сильного основания на гидролиз нерастворимой соли, образованной хорошо растворимым основанием и хорошо растворимой кислотой

К осадку соли $Kt_m A_n$ прибавим N —нормального раствора сильной кислоты или сильного основания. Пусть количество прибавленной кислоты или основания оказывается меньше того, которое требуется для полного растворения осадка. Тогда процесс взаимодействия осадка с раствором окончится равновесием между осадком и образующими его ионами, находящимися в растворе. Прибавление к осадку кислоты вызовет увеличение на N фарадеев суммы зарядов анионов (в 1 л раствора), а прибавление щелочи—увеличение на N фарадеев сумма зарядов катионов (в 1 л раствора). Имея это в виду, можем написать:

$$Z_{ko} + \frac{1}{\gamma_1} H = Z_{ak} + \frac{1}{\gamma_1} \frac{I}{H} \pm N$$

или иначе:

$$Z_{ko} - Z_{ak} = \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{I}{H} - H \right) \pm N.$$

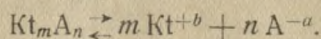
Подставив в полученное равенство значения Z_{ko} и Z_{ak} из [13] и [5], получим:

$$\begin{aligned} mC \frac{\sum_{i=1}^{i=b} \frac{i}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i} - nC \frac{\sum_{i=1}^{i=a} \frac{i}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}} = \\ = \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{I}{H} - H \right) \pm N, \end{aligned} \quad [24]$$

где C —концентрация соли в растворе (при равновесии) в молярном выражении ($mC = C_o$, $nC = C_k$). Из [24] можно найти C .

$$C = \frac{\frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{I}{H} - H \right) \pm N}{m \frac{\sum_{i=1}^{i=b} \frac{i}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i} - n \frac{\sum_{i=1}^{i=a} \frac{i}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}}. \quad [25]$$

Так как в растворе имеет место равновесие:



Для произведения растворимости соли мы можем написать:

$$Pr = (Kt_b)^m \cdot (A_a)^n$$

Концентрация иона равна его активности, умноженной на коэффициент активности:

$$C_{Ktb} = \frac{1}{\gamma_b} \cdot K_{tb}, \quad [26]$$

$$C_{Aa} = \frac{1}{\gamma_a} \cdot A_a. \quad [27]$$

Концентрация катиона или аниона равна общей концентрации слабого основания или слабой кислоты, умноженной на относительную концентрацию соответственно катиона или аниона.

$$C_{Ktb} = m C \cdot \overset{\circ}{C}_{Ktb}, \quad C_{Aa} = n C \cdot \overset{\circ}{C}_{Aa}.$$

Подставляя сюда значения C_{Ktb} и C_{Aa} из [26] и [27], получим:

$$\frac{1}{\gamma_b} K_{tb} = m C \cdot \overset{\circ}{C}_{Ktb}, \quad \frac{1}{\gamma_a} A_a = n C \cdot \overset{\circ}{C}_{Aa}.$$

Перенесем в правые части равенств коэффициенты активности

$$K_{tb} = \gamma_b \cdot m C \cdot \overset{\circ}{C}_{Ktb}, \quad A_a = \gamma_a n C \cdot \overset{\circ}{C}_{Aa}.$$

Подставляя в последние равенства значения $\overset{\circ}{C}_{Ktb}$ и $\overset{\circ}{C}_{Aa}$ из [22] и [20], получим:

$$K_{tb} = m c \frac{K_{ob}! \left(\frac{H}{I}\right)^b}{1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I}\right)^i}, \quad [28]$$

$$A_a = n c \frac{\sum_{i=1}^{i=a} \frac{i}{\gamma_i} \frac{K_{\kappa i}!}{H^i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{\kappa i}!}{H^i}}. \quad [29]$$

Подставим в [28] и [29] значение C из [25].

$$K_{tb} = \frac{m K_{ob}! \left(\frac{H}{I}\right)^b \left[\frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{I}{H} - H\right) \pm N \right]}{\left[m \frac{\sum_{i=1}^{i=b} \frac{i}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I}\right)^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I}\right)^i} - n \frac{\sum_{i=1}^{i=a} \frac{i}{\gamma_i} \frac{K_{\kappa i}!}{H^i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{\kappa i}!}{H^i}} \right] \left[1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I}\right)^i \right]}$$

$$A_a = \frac{n \frac{K_{ka}!}{H_a} \left[\frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{I}{H} - H \right) \pm N \right]}{\left[m \frac{\sum_{i=1}^{i=b} \frac{i}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i} - n \frac{\sum_{i=1}^{i=a} \frac{i}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}} \right] \left[1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i} \right]}$$

Подставляя в выражение для Pr найденные значения активности ионов, получим:

$$Pr = T_m \cdot n^n \frac{\left[K_{ob}! \left(\frac{H}{I} \right)^b \right]^m \cdot \left(\frac{K_{ka}!}{H_a} \right)^n \cdot \left[\frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{I}{H} - H \right) \pm N \right]^{m+n}}{\left[m \frac{\sum_{i=1}^{i=b} \frac{i}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i} - n \frac{\sum_{i=1}^{i=a} \frac{i}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i}} \right]^{m+n}} \times$$

$$\times \frac{1}{\left[1 + \sum_{i=1}^{i=b} \frac{1}{\gamma_i} K_{oi}! \left(\frac{H}{I} \right)^i \right]^m \cdot \left[1 + \sum_{i=1}^{i=a} \frac{1}{\gamma_i} \frac{K_{ki}!}{H^i} \right]^n} \quad [30]$$

Формула [25] позволяет вычислять растворимость соли по активности Н-ионов в ее насыщенном растворе, содержащем свободную кислоту или щелочь, а формула [30] — произведение растворимости соли по активности Н-ионов в том же растворе. Формула [30] дает новый метод определения произведения растворимости солей (путем потенциометрического определения активности Н-ионов в насыщенном растворе соли, содержащем свободную кислоту или щелочь). Такой метод можно назвать гидролитическим методом, так как в основе его лежит процесс гидролиза соли.

ВЫВОДЫ

- Предложены обобщенные формулы для расчета гидролиза солей:
 - Формулы, выражающие сумму зарядов (в фарадеях на литр раствора) анионов слабой кислоты [5] и катионов слабого основания [13], предназначенные для вычисления концентрации и активности ионов водорода в растворах (формулы [17], [18]).
 - Формулы для вычисления относительных концентраций анионов слабой кислоты [20] и катионов слабого основания [22].
 - Формулы для вычисления степени гидролиза солей по аниону [21] и катиону [23].
 - Доказано, что классические формулы в большей части случаев не пригодны для расчета гидролиза солей.

д) Выведены формулы [25], [30], являющиеся математической основой нового метода определения произведения растворимости солей (гидролитического метода).

Кафедра общей химии
Омского сельскохозяйственного института
имени С. М. Кирова

Н. А. УГОЛЬНИКОВ и Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ

МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА В ДДТ И ЕГО ДУСТАХ

ДДТ является одним из сектицидных препаратов, который широко применяется в сельском хозяйстве и санитарной службе СССР в качестве средства против разнообразных насекомых, вредителей растений, паразитов человека и животных, переносчиков эпидемических заболеваний. Основной составной частью технического ДДТ является 4,4'—дихлордифенилтрихлорметилметан, содержание которого по ТУ МХП 1690—50 должно быть не менее 70%. Кроме 4,4'—дихлордифенилтрихлорметилметана технический ДДТ содержит ряд других веществ, в том числе значительные количества 2,4'—изомера (может быть свыше 25%) и др. Как инсектицид, ДДТ применяется в виде инсектицидных порошков-дутов, порошков, дающих с водой суспензию ДДТ, растворов в органических растворителях, эмульсий и аэрозолей. Дусты представляют собой механическую смесь чистого или технического ДДТ с инертными наполнителями, размолотую в тонкий порошок. В качестве наполнителей наиболее часто применяются тальк и каолин. Содержание ДДТ в инсектицидных порошках в зависимости от назначения колеблется от 3 до 10%. Для применения в сельском хозяйстве обычно применяют порошки (дусты) с содержанием от 3 до 6% ДДТ, а для борьбы с паразитами и вредными насекомыми используется 10% препарат.

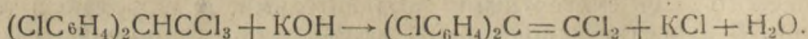
В литературе описано большое число методов количественного анализа технического ДДТ и его дутов. Наиболее распространенные методы определения суммарного содержания изомеров ДДТ в технических продуктах и инсектицидных препаратах основаны на частичном или полном отщеплении хлора с последующим количественным его определением. Как при частичном, так и полном отщеплении хлора наряду с изомерами ДДТ определяются и другие вещества, содержащие галонид. В большинстве случаев определение ДДТ этими методами дает несколько завышенные результаты. Но, несмотря на указанный недостаток, эти методы нашли достаточно широкое применение для анализа технических продуктов и различных инсектицидных препаратов, содержащих в качестве действующего начала ДДТ и смесь его с другими инсектицидами и фунгицидами (1). Выделенный при разложении ДДТ хлор, в виде хлорида, определяется аргентометрическими методами, наиболее часто методом Фольгарда. Аргентометрические методы определения хлоридов в определенных условиях дают достаточно точные результаты, но они связаны с расходом дефицитного реактива—нитрата серебра. За последнее время для определения галогенидов в неорганических соединениях все чаще применяются меркури- и меркурометрические методы, которые по точ-

ности не уступают аргентометрическим (объемным) методам, но имеют то преимущество, что в них дефицитный реактив—нитрат серебра заменяется солями ртути.

Целью настоящего исследования являлось изучить возможность определения хлора в ДДТ и его дустах меркуриметрическим методом.

Для наших исследований мы синтезировали ДДТ конденсацией хлорала и хлорбензола в присутствии серной кислоты. После двукратной перекристаллизации из спирта были получены длинные игольчатые кристаллы 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметана с т. пл. 108°C. Исследования проводились с чистым ДДТ и искусственно составленными дустами. При составлении дустов в качестве наполнителей были взяты каолин и тальк, не содержащие хлора. При приготовлении дустов точная навеска чистого ДДТ смешивалась с определенным количеством наполнителя, и вся смесь бралась для анализа. Для определения хлора в ДДТ и его дустах мы пользовались двумя методами разложения. Первый метод заключался в разложении ДДТ спиртовой щелочью, который принят ТУ МХП 1787—48 для определения ДДТ (2). Вторым методом был метод, предложенный А. К. Руженцевой и В. С. Летиной (3) для количественного определения галлоидов в органических соединениях. Для определения хлоридов после разложения ДДТ мы пользовались 0,1 н. и 0,025 н. растворами меркуринитрата, титр которого устанавливали по х. ч. хлориду натрия. В качестве индикатора применяли 1% спиртовый раствор дифенилкарбазона. Параллельно с меркуриметрическими определениями хлориды определялись аргентометрическим методом Фольгарда.

Согласно техническим условиям (1787—48 ДДТ-дуст 10%), определение ДДТ и дустов производится по отщепляемому спиртовой щелочью хлористому водороду согласно реакции:



Ход анализа. Навеску дуста ДДТ помещают в колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, прибавляют 80 мл 96% спирта и кипятят на водяной бане в течение 30 минут (для полного извлечения ДДТ). После охлаждения раствор фильтруют в мерную колбу на 250 мл. Остаток на фильтре промывают 5 раз горячим спиртом, расходуя по 25 мл на каждое промывание. После охлаждения раствора до комнатной температуры его объем доводят спиртом до метки. Отбирают пипеткой 50 мл приготовленного раствора, переносят в круглодонную колбу с обратным холодильником, добавляют 30 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого калия и кипятят в течение 10 минут. Раствор охлаждают, разбавляют 75 мл дистиллированной воды, подкисляют азотной кислотой, прибавляют 25 мл 0,05 н. титрованного раствора нитрата серебра, и избыток последнего оттитровывают 0,05 н. роданидом аммония с железоаммонийными квасцами в качестве индикатора.

В своей работе мы придерживались описанной методики, но с некоторыми изменениями. Раствор, полученный при разложении ДДТ спиртовой щелочью, мы нейтрализовали азотной кислотой (по фенолфталеину). При нейтрализации раствора при анализе дустов выделялся обильный белый осадок, нерастворимый в азотной кислоте (о чем не упоминается в вышеприведенной методике), который мы отделяли фильтрованием и тщательно промывали. Полученный при этом фильтрат разбавляли водой в мерной колбе на 100 мл до метки. В полученном растворе хлорид определяли меркуриметрическим методом и аргентометрическим по методу Фольгарда. Для меркуриметрического

определения хлоридов отбирали пипеткой 10 мл приготовленного раствора, переносили в колбочку для титрования, прибавляли к раствору 3 капли 1% спиртового раствора дифенилкарбазона, и раствор титровали 0,025 н. раствором ртутинитрата до появления фиолетовой окраски.

Анализ чистого ДДТ проводился по той же методике, но без предварительного экстрагирования спиртом. Результаты некоторых определений по этой методике приведены в табл. 1.

Таблица 1

№	Образец	Взято для анализа г	Вычислено содержание хлора во взятой навеске в %	Найдено хлора с пересчетом на общее содержание в %	
				ртутиметрическим методом	аргентометрическим методом
1	Чистый ДДТ	0.1684	50.03	—	51.30
2	"	0.1376	"	—	52.30
3	"	0.1504	"	—	54.30
4	ДДТ + каолин	10.0742	4.40	4.45	4.43
5	ДДТ + тальк	10.5838	4.64	4.69	4.66

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, ртутиметрический метод определения хлора по описанной методике дает достаточно точные результаты по сравнению с аргентометрическим методом. Вместе с тем при определении хлора как ртутиметрическим, так и аргентометрическими методами результаты получаются несколько повышенными.

По литературным данным (1, 4), при определении ДДТ в технических продуктах и инсектицидных препаратах этим методом получаются завышенные результаты, за счет гидролиза некоторых промежуточных продуктов. В связи с этим мы решили применить метод разложения с отщеплением не одного, а всего хлора ДДТ, используя метод, предложенный А. К. Руженцевой и В. С. Летинной (3), который заключается в полном разложении органического галоидосодержащего вещества действием щелочного металла в среде индифферентного растворителя. Авторами этот метод разложения проверен на ряде органических веществ жирного и ароматического ряда, в том числе и ДДТ, анализ которого дал хорошие результаты.

Ход анализа. 0,1—0,3 г чистого ДДТ помещали в круглодонную колбу на 250 мл с 2—3 г распыленного металлического натрия в 50 мл безводного ксилола. Колба присоединялась при помощи шлифа к обратному холодильнику и содержимое ее кипятилось в течение 2—3 часов. После охлаждения в колбу через холодильник прибавляли порциями этиловый спирт для растворения непрореагировавшего металлического натрия. Холодильник промывали 20—30 мл воды и содержимое колбы нейтрализовали разбавленной азотной кислотой (не содержащей хлора) по фенолфталеину до обесцвечивания. Раствор из колбы переносили в делительную воронку, где водный раствор отделяли от ксилола и последний промывали водой до полного извлечения хлора (проба с нитратом серебра). Все водные вытяжки собирались в мерную колбу на 250 мл и доводились водой до метки. В полученном растворе хлориды определялись ртутиметрическим методом с дифенилкарбазоном в качестве индикатора и для сравнения результатов параллельно аргентометрическим методом Фольгарда. Для ртутиметрических определений отмеривали пипеткой 10 мл

приготовленного раствора хлорида и переносили в колбу для титрования. К раствору прибавляли 3 капли индикатора и раствор титровали в первых опытах 0,1 н. раствором, затем 0,025 н. раствором меркуринитрата до перехода окраски индикатора в фиолетовую.

В первых опытах, проведенных по вышеописанной методике, мы находили хлора во взятом для анализа образце на 5—15% меньше теоретического. В дальнейших опытах нами было установлено, что причиной неполноты разложения ДДТ являлась недостаточная чистота ксилола, которым мы пользовались для разложения, в частности загрязнение его тиофеном. В дальнейшем, пользуясь чистым ксилолом, мы получили результаты, приводимые в табл. 2.

Следует отметить, что в работе А. К. Руженцевой и В. С. Летиной указывается на необходимость применения безводного ксилола, но ничего не говорится о чистоте применяемого растворителя.

Кроме определения хлора в чистом ДДТ, мы по этому методу определяли хлор в ДДТ в присутствии наполнителей (каолина и талька). Для этого точные навески ДДТ смешивались с определенным количеством наполнителя. Из полученной смеси ДДТ предварительно экстрагировался нагретым чистым ксилолом. Анализ полученной вытяжки проводился по вышеописанной методике для чистого ДДТ. Таким же методом проведен анализ одного образца производственного дуста. Результаты некоторых опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

№	Образец	Взято для анализа вещества г	Содержание ДДТ в навеске г	Вычисление по содержанию хлора %	Найдено хлора %	
					меркуриметрическим методом	аргентометрическим методом
1	ДДТ	0.2546	0.2546	50.03	49.40	49.17
2	ДДТ	0.2482	0.2482	—	49.83	49.70
3	ДДТ+каолин	2.7510	0.2750	5.00	4.89	4.95
4	ДДТ+тальк	3.0800	0.2464	4.00	3.96	3.99
5	"	3.8400	0.2304	3.00	2.96	2.98
6	Дуст	3.5104	—	—	3.50	3.52
7	"	3.5374	—	—	3.80	3.72

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, этот метод разложения дает более точные результаты, чем при разложении ДДТ спиртовой щелочью.

Меркуриметрический метод определения хлора в ДДТ и его дустах по этой методике дает также достаточно точные результаты по сравнению с аргентометрическим методом.

Но следует отметить, что метод разложения ДДТ действием щелочного металла в среде индифферентного растворителя более длителен и сложен по выполнению по сравнению с методом разложения спиртовым раствором едкой щелочи.

ВЫВОДЫ

Разработан меркуриметрический метод определения хлора в ДДТ и его дустах, который по точности не уступает аргентометрическому методу Фольгарда.

Литература

1. Мельников Н. Н. ДДТ, химические свойства и применение. Госхимиздат, 1950.
2. Сборник стандартов и технических условий на продукцию химической промышленности. Вып. II. Стандартгиз, 1949.
3. Руженцева А. К. и Летиная В. С. ЖАХ, III, 3, 139, 1948.
4. Цитович И. К. Анализ инсектицидов и фунгицидов. Госхимиздат, 1952.

Н. А. УГОЛЬНИКОВ и Д. Е. ГАЛКИН

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТОВ

Наиболее распространенным методом определения сульфатов является весовой метод определения в виде сульфата бария. Этот метод достаточно точный, но очень длительный. Поэтому разработка более быстрого и точного метода определения сульфатов имеет большое практическое значение. Целью настоящего исследования являлось изучение одного из потенциометрических методов определения сульфатов с целью разработки более быстрого и вместе с тем достаточно точного метода.

В литературе описан ряд потенциометрических методов определения сульфатов. Большинство из описанных методов являются косвенными методами и основаны на осаждении сульфатов избытком титрованного раствора свинца с последующим определением избытка свинца потенциометрическим титрованием ферроцианидом калия (1), ортофосфатом натрия (2, 3) или хроматом (4), или на осаждении сульфатов избытком хлорида бария с последующим титрованием ионов бария хроматом (5). Атаназиу и Велькулеску (6) предложили осаждать сульфаты избытком титрованного раствора бензидина, а избыток последнего титровать нитритом. Так как образующийся сернокислый бензидин значительно растворим, то результаты определений этим методом получаются пониженными. Из прямых методов определения сульфатов в литературе мы нашли описание двух методов. Н. И. Висягиным (7) предложен потенциометрический метод определения сульфатов в рапе соляных озер путем прямого титрования хлоридом бария с хингидронным индикаторным электродом. По данным автора, метод дает хорошие результаты только при содержании сульфатов в растворе от 0,02 до 0,4%. При большем или меньшем содержании сульфатов результаты получаются пониженными. И. Кольтоф (8) (с ссылкой на неопубликованную работу) указывает на возможность прямого титрования сульфатов нитратом свинца с ферриферроцианидным индикаторным электродом, реагирующим на появление в растворе избытка ионов свинца. Он прибавлял к раствору сульфата немного твердого ферроцианида свинца, около 50 мг феррицианида и разбавлял его равным объемом спирта. Скачок потенциала точно соответствовал образованию сульфата свинца. В отсутствии спирта потенциал весьма неустойчив.

Автор отмечает, что "этот метод дает превосходные результаты", и если титрование проводить в присутствии спирта, определение может быть произведено в течение нескольких минут. Этот метод был в дальнейшем разработан И. И. Жуковым и П. Г. Райхинштейн (9), причем была получена хорошая воспроизводимость результатов. С. Г. Зелинкман, С. П. Макарьева и А. Б. Пакшвер (10) применили

этот метод для определения сульфатов в осадительной ванне при производстве вискозного шелка.

Из потенциометрических методов определения сульфатов мы остановились на последнем методе, как наиболее точном, удобном и довольно быстром, судя по литературным данным. При проверке этого метода в различных условиях полученные нами результаты в основном подтвердили результаты предшествующих исследователей (8, 9). Для проверки метода мы пользовались 0,1 м. раствором сульфата натрия и 0,1 м. раствором нитрата свинца, приготовленными из химически чистых солей. Титр раствора сульфата натрия был установлен весовым методом, а титр раствора нитрата свинца потенциометрическим, по раствору сульфата натрия. ЭДС в процессе титрования измерялась компенсационным методом. В качестве индикаторного электрода служила окислительно-восстановительная система ферри-ферроцианида, представляющая собой электрод, обратимый по отношению к ионам свинца. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, впаянная в стеклянную трубку. Электродом сравнения был насыщенный каломельный электрод. Во время титрования раствор непрерывно перемешивался стеклянной мешалкой, приводимой в движение от моторчика. В первых опытах мы придерживались методики описанной в работе И. И. Жукова и П. Г. Райхинштейн (9), и при этом получили результаты, подтверждающие результаты указанных авторов. В частности, наши опыты подтвердили, что если перед титрованием к раствору сульфата прибавлять вместо феррицианида свинца, как делал И. Кольгоф, немного феррицианида калия, то потенциал индикаторного электрода в процессе титрования устанавливается быстрее и скачок в эквивалентной точке получается больше. Величина скачка потенциала в эквивалентном пункте зависит от соотношения в растворе концентраций ферри- и ферроцианида. По нашим опытам лучшие результаты получаются при соотношении

$$\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6''']}{[\text{Fe}(\text{CN})_6''']} = \frac{200}{1}. \text{ В дальнейшем все титрования мы проводили}$$

при таком соотношении концентрации ферри- и ферроцианида калия.

Так как растворимость сульфата свинца с увеличением концентрации спирта в растворе уменьшается и, учитывая, что скачок в эквивалентной точке должен быть тем больше, чем больше отличаются по величине растворимости сульфат и ферроцианид свинца, мы проверили влияние различных количеств спирта на ход и результаты титрования. При этом мы одновременно стремились установить, при каком минимальном количестве спирта в растворе возможно еще проводить титрование с достаточной точностью. Проведенные опыты показали, что при концентрации спирта в конце титрования в 35% получаются еще достаточно хорошие результаты. Если в конце титрования содержание спирта меньше 35%, скачок потенциала в эквивалентной точке получается очень небольшим, который трудно заметить. С повышением концентрации спирта в растворе скачок потенциала в эквивалентной точке увеличивается. Но если спирта в растворе больше 60%, то при прибавлении к такому раствору феррицианида калия выделяется осадок, который потом медленно переходит в раствор при перемешивании.

На основании результатов, полученных при проверке метода, мы пришли к следующей методике. В стакан для титрования отмеривали бюреткой от 1 до 25 мл ~ 0,1 м. раствора сульфата натрия, и раствор разбавляли водой до объема в 25 мл (для сохранения одинаковых условий во всех опытах). К раствору прибавляли 0,1 мл 0,005 м.

раствора ферроцианида калия, 1 мл 0,1 м. раствора феррицианида калия и при перемешивании постепенно (во избежание образования осадка феррицианида калия) 35 мл 96% этилового спирта из расчета, что во всех случаях концентрации спирта в конце титрования будет не ниже 35%. В раствор опускали платиновый электрод (платиновая проволока, впаянная в стеклянную трубку), электролитный переключатель, соединяющий титруемый раствор с каломелевым полуэлементом, и титровали из бюретки ~ 0,1 н. раствором нитрата свинца при непрерывном перемешивании раствора мешалкой. Раствор нитрата свинца прибавляли небольшими порциями, а вблизи эквивалентной точки по каплям, и измеряли ЭДС элемента после прибавления каждой порции раствора свинца. Результаты некоторых опытов даны в табл. 1.

Таблица 1

Взято Na_2SO_4 г	Найдено потенциометр. методом г	Расхождение с весовым методом	
		в мг	в % (отн.)
0.0143	0.0144	+0.1	+0.70
0.1286	0.0288	+0.2	+0.70
0.0429	0.0430	+0.1	+0.23
0.0573	0.0574	+0.1	+0.17
0.0715	0.0717	+0.2	+0.28
0.0716	0.0714	-0.2	-0.28
0.1030	0.1030	0.0	0.00
0.1431	0.1435	+0.4	+0.28
0.1431	0.1432	+0.1	+0.10
1.1932	0.1924	-0.6	-0.41
0.2146	0.2145	-0.1	-0.05
0.2146	0.2150	+0.4	+0.18
0.2862	0.2863	+0.1	+0.04
0.2862	0.2856	-0.6	-0.21
0.3575	0.3567	-0.7	-0.22
0.3575	0.3574	-0.1	-0.03

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, этот метод определения сульфатов является достаточно точным, по сравнению с весовым методом, но вместе с тем более быстрым.

Нами было проверено влияние некоторых солей на ход и результаты титрования (нитратов аммония, калия, натрия, магния, кальция и алюминия и хлоридов аммония, калия, натрия), и при этом были подтверждены данные, полученные И. И. Жуковым и П. Г. Райхинштейн. При небольшой концентрации посторонних солей в титруемом растворе уменьшается скачок потенциала в эквивалентной точке, а с увеличением концентрации титрование становится практически невозможным. При этом в присутствии хлоридов результаты получаются повышенными, а в присутствии нитратов пониженными.

При титровании различных количеств сульфата по вышеописанной методике мы подметили, что ЭДС в эквивалентной точке по величине близки друг к другу, и среднее значение равно ~ 380 мв. Такое сравнительное постоянство ЭДС и наличие довольно большого скачка потенциала в эквивалентной точке, при титровании различных количеств сульфата, позволяет более простым способом устанавливать эквивалентную точку при титровании, а именно методом титрования до ЭДС равной 0. Поэтому мы поставили ряд опытов, чтобы выяснить возможность такого титрования. Для этого, пользуясь

обычной установкой для измерения ЭДС компенсационным методом с добавочным сопротивлением мы устанавливали на реохорде напряжение в 1000 мв путем взаимной компенсации ЭДС аккумулятора и нормального элемента Вестона. Затем вместо элемента Вестона включали титрационный элемент с насыщенным каломельным электродом в качестве вспомогательного электрода. Перед титрованием подвижной контакт устанавливался в положение, соответствующее среднему значению ЭДС в эквивалентной точке, т. е. 380 мв, и оставляли его в этом положении до конца титрования. Реактив при титровании прибавляли небольшими порциями, а вблизи эквивалентной точки по каплям до тех пор, пока стрелка гальванометра не начинала отклоняться в обратную сторону. Изменение направления отклонения стрелки гальванометра происходит от одной избыточной капли прибавляемого реактива. Первые титрования по этой методике показали, что отклонение стрелки гальванометра в обратную сторону в отдельных случаях происходит несколько раньше или позже эквивалентной точки. Для того чтобы избежать этой ошибки, необходимо вблизи эквивалентной точки после прибавления очередной порции реактива выждать 30—40 секунд и до прибавления следующей порции еще раз проверить отклонение стрелки гальванометра. При первом титровании по этой методике нами были получены результаты с точностью $\pm 3,5\%$ относительных. Такое значительное отклонение в результатах, повидимому, объясняется различной степенью разбавления раствора и связанного с этим изменения концентрации спирта в растворе, при титровании различных количеств сульфата, что оказывает влияние на величину потенциала индикаторного электрода. Для того чтобы уменьшить влияние разбавления раствора на величину потенциала индикаторного электрода, мы приготовили водноспиртовой раствор нитрата свинца, содержащего 40% спирта, и к этому раствору прибавили около 1 г феррицианида калия на литр раствора. При титровании таким раствором были получены значительно лучшие результаты. Результаты некоторых титрований этим методом приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Взято Na_2SO_4 г	Найдено потенциомет- рич. методом г	Расхождение с весовым методом	
		в мг	в % (отн.)
0.0143	0.0144	+0.1	+0.70
0.0429	0.0428	-0.1	-0.20
0.0716	0.0713	-0.3	-0.42
0.0715	0.0715	0.0	0.00
0.1002	0.1000	+0.2	-0.20
0.1431	0.1432	+0.1	+0.07
0.1771	0.1771	0.0	0.00
0.2147	0.2146	-0.1	-0.05
0.2862	0.2856	-0.6	-0.21
0.2862	0.2863	+0.1	+0.04

Как видно из результатов, приведенных в табл. 2, определение сульфатов методом титрования до ЭДС равной 0 по точности не уступает определениям с измерением ЭДС при титровании компенсационным методом, а по скорости приближается к объемноаналитическим методам титрования с внутренним индикатором.

Для еще большего упрощения нами был разработан метод определения сульфатов бескомпенсационным титрованием с биметаллической системой электродов из платины и серебра, которой заключался в следующем.

К отмеренному в стакан для титрования раствору сульфата натрия добавляли 1 мл 0,1 м. раствора феррицианида калия, 0,1 мл (3 капли) 0,005 м. раствора ферроцианида калия и раствор разбавляли равным объемом 96% этилового спирта. В раствор опускали электроды из платиновой и серебряной проволоки, которые включались в цепь с постоянным сопротивлением в 20000—50000 ом, гальванометром и телеграфным ключом, и титровали раствором нитрата свинца. Раствор нитрата свинца из бюретки выливали непрерывно по каплям, причем вблизи эквивалентного пункта скорость титрования была ~ 1 капли в секунду. С начала титрования вплоть до эквивалентной точки стрелка гальванометра остается неподвижной и только при небольшом избытке прибавленного реактива начинает отклоняться. Таким образом начало отклонения стрелки гальванометра указывает на эквивалентную точку. Отклонение стрелки гальванометра вблизи эквивалентной точки достаточно хорошо заметно, что позволяет точно определять конец титрования. Для этих титрований титр раствора нитрата свинца устанавливался по раствору сульфата натрия с известным титром также бескомпенсационным методом. Результаты некоторых титрований этим методом приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Взято Na_2SO_4 г	Найдено Na_2SO_4 г	Расхождение с весовым методом	
		в мг	в % (отн.)
0.0358	0.0356	-0.2	-0.56
0.0358	0.0356	-0.2	-0.56
0.0358	0.0358	0.0	0.00
0.0358	0.0356	-0.2	-0.56
0.0716	0.0712	-0.4	-0.56
0.0716	0.0715	-0.1	-0.14
0.0716	0.0714	-0.2	-0.28
0.0716	0.0712	-0.4	-0.56
0.1074	0.1073	-0.1	-0.09
0.1074	0.1073	-0.1	-0.09
0.1074	0.1070	-0.4	-0.37
0.1074	0.1071	-0.3	-0.28
0.1432	0.1423	-0.9	-0.21
0.1790	0.1790	0.0	0.00
0.1790	0.1789	-0.1	-0.06

Как видно из результатов, приведенных в табл. 3, этот метод дает достаточно точные результаты, по сравнению с весовым методом определения сульфатов, а по скорости выполнения не уступает обычным объемным методам титрования с внутренним индикатором.

Для выяснения влияния на ход и результаты титрования этим методом посторонних веществ был проведен ряд титрований в присутствии некоторых солей. В этих опытах к 10 мл раствора сульфата перед титрованием прибавлялось определенное количество соли и проводилось титрование по той же методике. Результаты титрований в присутствии посторонних веществ приводятся в табл. 4.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 4, как и при компенсационном методе титрования, присутствие в растворе нитратов приводит к пониженным результатам, а присутствие хлоридов

Таблица 4

Взято Na_2SO_4 г	К раствору прибавлено г	Найдено Na_2SO_4 г	Расхождение с весовым методом	
			в мг	в %
0.1074	NaNO_3 0.04	0.1074	—	0.00
0.1074	NaNO_3 0.08	0.1070	—0.4	—0.37
0.1074	NaNO_3 0.16	0.1070	—0.4	—0.37
0.1074	NaNO_3 0.4	0.1069	—0.5	—0.47
0.1074	NaNO_3 0.8	0.1061	—1.13	—1.21
0.1074	KNO_3 0.05	0.1078	+0.4	+0.37
0.1074	KNO_3 0.1	0.1070	—0.4	—0.37
0.1074	KNO_3 0.2	0.1069	—0.5	—0.47
0.1074	KNO_3 0.5	0.1066	—0.8	—0.74
0.1074	NH_4NO_3 0.06	0.1073	—0.1	—0.09
0.1074	NH_4NO_3 0.15	0.1070	—0.4	—0.37
0.1074	NH_4NO_3 0.3	0.1066	—0.8	—0.74
0.1074	NaCl 0.03	0.1077	+0.3	+0.28
0.1074	NaCl 0.06	0.1074	0.00	0.00
0.1074	NaCl 0.12	0.1080	+0.6	+0.57
0.1074	NaCl 0.3	0.1084	+1.0	+1.30

к повышенным. Увеличение концентрации посторонних веществ в растворе приводит к снижению скачка потенциала в эквивалентной точке, что затрудняет определение конца титрования, а при высокой концентрации титрование становится невозможным.

ВЫВОДЫ

1. Проверен потенциометрический метод определения сульфатов путем титрования нитратом свинца в водно-спиртовом растворе с ферри-ферроцианидным индикаторным электродом. Результаты проверки показали, что этот метод является достаточно точным, по сравнению с весовым методом определения сульфатов, но значительно быстрее последнего.

2. Показана возможность потенциометрического определения сульфатов методом титрования до ЭДС равной 0.

3. Разработан бескомпенсационный метод титрования с биметаллической системой электродов.

Литература

1. Müller E., Wertheim R. Z. anorg. Chem. 133, 411, 1924.
2. Шахкельдиан А. Б. ЖПХ, 9, 982, 1937.
3. Шахкельдиан А. Б. ЖПХ, 3, 376, 1938.
4. Мука. ЖПХ, 9, 982, 1937.
5. Воробьев Н. И. Зав. лаб. 3, 375, 1946.
6. Atanasiu J. A., Verculescu A. J. Z. anal. Chem. 90, 337, 1932.
7. Висягин Н. И. Бюллетень института галургии 12, 3—11, 1939.
8. Кольтгоф И. и Фурман Н. Потенциометрическое титрование, ОНТИ 1935.
9. Жуков И. И. и Райхинштейн П. Г. ЖПХ, IV, 7, 1936.
10. Зеликман С. Г., Макарьева С. П. и Пакшвер А. Б. Зав. лаб. XVI, 9, 1053, 1950.

Кафедра аналитической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

Н. А. УГОЛЬНИКОВ и М. Г. ГАПОНОВА

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В ПИРИТЕ

Для определения серы в пиритах предложен ряд методов, из которых наиболее распространенными являются методы, основанные на разложении пиритов сухим или мокрым способом, с одновременным окислением серы до сульфата и последующим определением сульфатов весовым или объемным методом (1). Весовые методы определения сульфатов, в виде сульфата бария, при определенных условиях являются достаточно точными, но длительными. Объемные методы определения сульфатов по точности уступают весовым и поэтому не находят широкого применения.

На кафедре аналитической химии ТГУ изучается потенциометрический метод определения сульфат-ионов путем титрования нитратом свинца в водно-спиртовом растворе с ферри-ферроцианидным индикаторным электродом. На возможность потенциометрического определения сульфатов в водно-спиртовом растворе путем титрования нитратом свинца с ферри-ферроцианидным индикаторным электродом указывает И. Кольтоф (2) (с ссылкой на неопубликованную работу). Этот метод был изучен И. И. Жуковым и П. Г. Райхинштейн (3), которые показали, что этим методом можно определять сульфаты с достаточной точностью. С. Г. Зеликман, С. П. Макарова и А. Б. Пакшвер (4) применили этот метод для определения сульфатов в осадительной ванне при производстве вискозного шелка. При проверке этого метода на кафедре аналитической химии ТГУ¹⁾ были получены хорошие результаты, подтверждающие данные предшествующих исследователей.

Целью настоящей работы является изучение возможности определения серы в пиритах путем разложения пирита с окислением содержащейся в нем серы до сульфата и последующего потенциометрического определения сульфатов титрованием нитратом свинца в водно-спиртовом растворе с ферри-ферроцианидным индикаторным электродом.

Для исследований был взят природный пирит, содержащий небольшие количества посторонних включений. При решении поставленного вопроса, первым возник вопрос о выборе метода разложения пирита с одновременным окислением серы до сульфата, так как надо было выбрать метод, обеспечивающий полное разложение пирита, при этом в полученном после разложения растворе должно быть минимальное количество посторонних солей, которые в дальнейшем мешают титрованию, особенно хлоридов. Вместе с тем метод разложе-

¹⁾ Проверка проводилась Д. Е. Галкиным и Д. П. Орловой.

ния должен быть достаточно быстрым и удобным в выполнении. Из большого числа предложенных методов разложения пиритов наиболее подходящим оказался метод разложения путем сплавления пирита с перекисью натрия, с последующим выщелачиванием сульфата из плава водой при нагревании. По литературным данным, этот метод разложения пиритов считается лучшим из методов разложения сухим способом.

После ряда предварительных опытов мы пришли к следующей методике. Навеску пирита $\sim 0,5$ г, измельченного в тонкий порошок, смешивали в железном тигле с 5 г перекиси натрия, тигель закрывали крышкой и осторожно нагревали на газовой горелке до спокойного разложения содержимого тигля, избегая бурных всплесков смеси, после чего повышали температуру и доводили смесь до полного сплавления. Сплавление обычно заканчивалось в течение 2—3 минут. После сплавления тигель с плавом переносили в стакан с 200 мл горячей воды, закрытый часовым стеклом. При этом разложение плава происходит бурно и очень быстро. Тигель удаляли из стакана, ополаскивали его несколько раз горячей водой, а содержимое стакана кипятили в течение нескольких минут, при помешивании стеклянной палочкой, для более полного извлечения сульфатов из осадка. Раствор частично нейтрализовали азотной кислотой, для предотвращения разрушения фильтра сильно щелочным раствором, и после отстаивания осадка отфильтровывали через двойной бумажный фильтр. Осадок несколько раз промывали, сначала декантацией, а потом на фильтре горячей водой до полного удаления сульфатов (проба с хлоридом бария). Фильтрат вместе с промывными водами нейтрализовали азотной кислотой (по метилоранжевому), переносили в мерную колбу на 500 мл и доводили водой до метки. Следует отметить, что если на разложение пирита брать больше 5 г перекиси натрия, то в приготовленном растворе, после нейтрализации азотной кислотой, создается высокая концентрация нитрата натрия, что в дальнейшем мешает титрованию, так как с повышением концентрации нитрата натрия в растворе уменьшается скачок потенциала в эквивалентной точке. По этой же причине полученный раствор надо разбавлять до 500 мл. Вместе с тем 5 г перекиси натрия вполне достаточно для полного разложения 0,5 г пирита. В приготовленном растворе сульфат-ионы определялись потенциометрическим методом по нижеописанной методике и для сравнения результатов—весовым методом в виде сульфата бария.

Для потенциометрического титрования сульфат-ионов мы пользовались $\sim 0,1$ н. раствором нитрата свинца, титр которого устанавливался потенциометрически по раствору сульфата натрия, а концентрация последнего была установлена весовым методом. Индикаторным электродом служил ферри-ферроцианидный электрод, реагирующий на появление в растворе избытка ионов свинца, потенциал которого измерялся с помощью вспомогательного электрода из платиновой проволоки. После каждого титрования платиновый электрод протирался кусочком фильтровальной бумаги и промывался сначала соляной кислотой (1:1), а потом дистиллированной водой. Измерение потенциала индикаторного электрода проводилось компенсационным методом. Электродом сравнения был насыщенный каломельный электрод. В качестве нульинструмента мы пользовались стрелочным гальванометром. Раствор во время титрования непрерывно перемешивался стеклянной мешалкой, приводимой в движение моторчиком. Для уменьшения растворимости сульфата свинца титрование проводилось в водно-спиртовом растворе. При этом необходимо, чтобы содержание

спирта в растворе в конце титрования было не меньше 35%. При меньшем содержании спирта скачок потенциала в эквивалентной точке заметно уменьшается, потенциал в процессе титрования устанавливается медленно, в особенности вблизи эквивалентной точки, и результаты получаются несколько пониженными.

Методика титрования: 20—30 мл исследуемого раствора, отмеренные бюреткой, переносили в стакан для титрования. К раствору прибавляли 0,1 мл ~ 0,005 м. раствора ферроцианида калия, 1 мл 0,1 м. раствора феррицианида калия, равный объем 96% этилового спирта и раствор титровали нитратом свинца при постоянном механическом перемешивании стеклянной мешалкой.

Результаты определения серы в нескольких образцах пирита по описанной выше методике и весовым методом в виде сульфата бария приведены в таблице.

Результаты определения серы в пиритах

№ оп.	Найдено серы в %		Расхождение в %
	весовым методом	потенциометрическим методом	
1	44.70	44.56 44.00 44.79 } 44.78	+0.08
2	52.61	52.47	-0.14
3	47.80	47.39 47.45 47.24 } 47.36	+0.06

Как видно из результатов, приведенных в таблице, потенциометрический метод определения серы в пирите дает достаточно точные результаты по сравнению с весовым методом, но является более быстрым.

После выполнения настоящей работы одним из авторов этой работы (Н. А. Угольниковым) совместно с Д. Е. Галкиным на том же принципе был разработан бескомпенсационный метод определения сульфат-ионов с применением биметаллической системы электродов (смотри стр. 147 этого выпуска). Бескомпенсационный метод потенциометрического определения сульфат-ионов, по сравнению с компенсационным, является более быстрым и удобным в выполнении и который, повидимому, можно будет применить для определения серы в пиритах.

ВЫВОДЫ

1. Описан метод потенциометрического определения серы в пирите путем титрования сульфатов, полученных при разложении пирита, нитратом свинца в водно-спиртовой среде с ферри-ферроцианидным индикаторным электродом.

2. Описанный метод позволяет определять серу в пирите с точностью $\pm 0,3\%$ по сравнению с весовым методом и имеет преимущество перед последним в быстроте выполнения анализа.

Литература

1. Берль-Дунге. Химико-технические методы исследования. Т. II, ч. 1, в. 2, ОНТИ, 1937.
2. Кольтгоф И. и Фурман Н. Потенциометрическое титрование ОНТИ 1935.
3. Жуков И. И. и Райхинштейн П. Г. ЖОХ, IV, 7, 962, 1935.
4. Зеликман С. Г., Макарова С. П. и Пакшвер А. Б. Зав. лаб. XVI, 9, 1053, 1950.

Кафедра аналитической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева.

Б. В. ТРОНОВ

ВЕЛИКИЙ РУССКИЙ ОРГАНИК А. М. БУТЛЕРОВ — ОСНОВОПОЛОЖНИК ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

6 сентября 1953 г. исполнилось 125 лет со дня рождения великого русского химика А. М. Бутлерова, которого надо считать основоположником научной органической химии. Созданная Бутлеровым теория химического строения по настоящее время является ведущей теорией нашей науки. В резолюции проведенного в 1951 г. совещания при Академии Наук СССР сказано:

„Совещание ярко продемонстрировало незыблемость теории строения органических соединений великого русского ученого А. М. Бутлерова, лежащей в основе всей современной органической химии. Совещание указало на насущную необходимость дальнейшей разработки материалистической теории строения органических соединений А. М. Бутлерова, глубокого изучения трудов А. М. Бутлерова и выдающихся представителей славной бутлеровской школы химиков-органиков“.

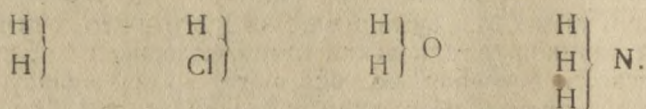
Теория химического строения была разработана в начале второй половины 19-го века. К этому времени развитие химии и химических производств достигло уже довольно высокого уровня. В органической химии были разработаны основные методы качественного и количественного элементарного анализа органических соединений, определен состав и изучены свойства многих десятков природных органических веществ, изучен ряд реакций взаимного превращения органических соединений, разработаны некоторые методы органического синтеза, и довольно большое число органических соединений было приготовлено искусственно. При этом были получены и такие вещества, которых природа в готовом виде совсем не дает.

Большим препятствием к дальнейшему развитию экспериментальной органической химии и связанной с этой наукой промышленной практики было неудовлетворительное состояние теории. Органическая химия того времени уже не могла руководствоваться атомно-молекулярным учением в общем виде, говорившим о том, что все вещества состоят из молекул, а молекулы из атомов химических элементов. Уже мало было сказать, что молекулы изучаемого соединения состоят из атомов таких-то элементов в таком-то количестве. Объяснение некоторых фактов требовало дальнейшего углубления в строение вещества, требовало ответа на вопрос, как именно построена молекула из атомов. Еще в 20-х годах прошлого столетия было открыто явление изомерии. Оказалось, что иногда разные вещества, с различными свойствами имеют молекулы одинакового состава и с одним и тем же числом атомов (напр., циановая и гремучая кислоты, состав которых выражается формулой HCNO). Ясно было, что молекулы

таких веществ, названных изомерными, должны отличаться своим строением.

Стали появляться теории, пытавшиеся дать объяснение этим фактам. Общим у этих теорий является то, что они расчленяли молекулу на части, но на довольно крупные части, не доходя до разделения на отдельные атомы.

Была предложена электрохимическая теория, наиболее подробно разработанная Берцелиусом, теория радикалов в различных ее видоизменениях; в 40-х и 50-х годах господствующей в органической химии стала теория типов. Основоположником теории типов был Дюма, дальше ее усовершенствовали Лоран и особенно Жерар. В теории типов было обращено внимание на сходство реакций органических соединений с более простыми, неорганическими веществами. Это сходство выражали типическими формулами. В качестве главных типов были приняты типы водорода, хлористого водорода, воды, аммиака:



В 50-х годах некоторыми учеными были введены в науку положения, которые позволяли, наконец, подойти к расчленению молекулы на отдельные атомы и вошли впоследствии в теорию химического строения.

В 1852 г. Франкланд высказал положение о валентности элементов. Изучая органические соединения цинка, ртути, олова, сурьмы, мышьяка, он нашел, что сродство атомов каждого из этих элементов насыщается определенным числом атомов и радикалов, независимо от природы последних. В мае 1858 г. появилась статья Кекуле, который доказал четырехвалентность углерода и пришел к мысли о сцеплении углеродных атомов между собой. В августе этого же года аналогичные идеи были высказаны Купером. Купер, кроме того, первый предложил писать формулы, очень похожие на наши современные структурные формулы.

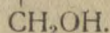
Однако в принципиальных своих воззрениях все эти авторы, как и другие западно-европейские химики-органики, были далеки от теории химического строения и оставались на позициях устарелых теорий, главным образом теории типов. Они говорили, что формулы которыми они пользуются, выражают только направление реакций данного вещества, а вовсе не истинное строение его молекулы. Считали возможным для одного и того же соединения писать несколько формул, выражая разные реакции этого соединения (напр., для уксусной кислоты насчитывали до 8 формул). Ведущий ученый теории типов Жерар считал возможным говорить о молекулярном строении, как о действительном расположении атомов в молекулах, но он отрицал возможность судить о строении молекулы по химическим свойствам соединения. Один из крупнейших органиков середины 19-го века Колбе писал: „Я не могу создать себе никакого представления о способе взаимной связи элементарных атомов в молекуле, и химики вообще никогда не приобретут этого представления“. Кекуле, которого на западе и теперь выдают за основоположника теории химического строения, писал в своем учебнике:

„О настоящей теории в химии не может быть и речи. Все так называемые теоретические соображения являются соображениями, основанными на вероятности и целесообразности“. Это говорилось

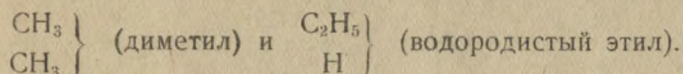
в то время, когда Кекуле уже начал знакомиться с основами учения Бутлерова, но, повидимому, еще недостаточно усвоил идеи Бутлерова.

Все высказывания по теоретическим вопросам органической химии у крупнейших ученых-органиков Западной Европы в начале 2-й половины 19-го века или имели определенно идеалистический характер, или во всяком случае показывали, что даже наиболее передовые из этих ученых не были последовательными материалистами.

В практическом смысле, в смысле объяснения фактов и особенно предсказания новых фактов теории этих ученых приносили мало пользы. Теория типов давала возможность делать некоторые предсказания, которые иногда оправдывались на опыте. Например, Вюрц на основе этой теории предсказал существование двухатомных спиртов—гликолей, и, действительно, получил гликоли, например CH_2OH



Но в других случаях теория типов приводила к неверным выводам. Для этана можно было написать две типических формулы:



Химики, пользуясь определенными методами органического синтеза, приготовили соединения, отвечающие этим формулам, и были уверены, что это разные вещества. Такая уверенность принесла вред дальнейшему развитию науки, задержала признание и распространение правильной теории химического строения. Бутлеровская теория требовала существования только одного этана и, следовательно, казалась противоречащей фактам. Только в 1865 г. Шерлеммер разобрался в этом вопросе и экспериментально доказал, что Бутлеров прав, что существует только один этан.

Положение теоретической органической химии в середине 19-го века очень красочно охарактеризовал один из известных органиков Вёлер. Он писал, что химики зашли в тупик, из которой не видно выхода. Выход из этой тупика указал А. М. Бутлеров, один из виднейших представителей передовых русских ученых и общественных деятелей 2-й половины 19-го века.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Суть теории химического строения заключается в следующих положениях:

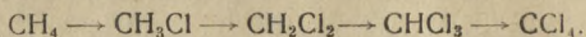
1. Молекула каждого вещества имеет определенное химическое строение или химическую структуру. Под химической структурой Бутлеров понимал „последовательный порядок взаимной химической связи различных элементарных атомов“. При этом он подчеркивал, что говорит только о порядке связи атомов в молекуле, а не о пространственном размещении атомов (физическое строение).

2. Химическая природа сложного тела „обуславливается природой и количеством его элементарных составных частей и его химической структурой“.

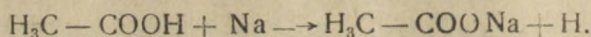
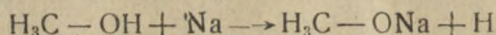
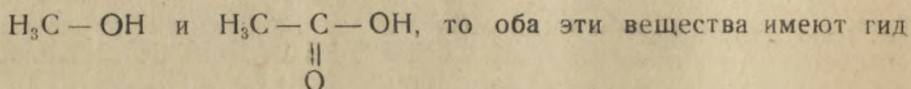
3. Положение о взаимном влиянии атомов в молекуле. Химические свойства каждого атома в молекуле зависят от природы этого атома, от атомов непосредственно с ним связанных,

а также от состава и строения всей молекулы. Все атомы в молекуле влияют друг на друга.

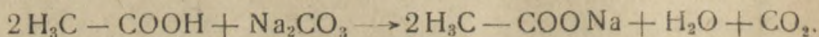
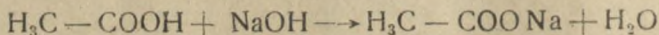
А. М. Бутлеров подробно разбирает свойства атома водорода, химический характер которого резко меняется не только в зависимости от того атома, с которым непосредственно связан этот водород, но зависит и от более отдаленных частей молекулы. Так в хлористом водороде атом водорода очень легко замещается металлами, вода реагирует с металлами труднее, а метан CH_4 по отношению к ним совершенно инертен. Зато водородные атомы метана довольно легко замещаются хлором:



В молекуле метилового спирта способен к замещению металлами только атом водорода, связанный с кислородом, остальные же водороды обладают свойствами водородов метана. Если дальше сравнить метиловый спирт с уксусной кислотой:



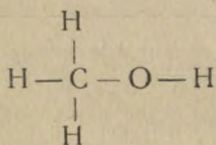
Со щелочью или с содой реагирует только кислота:



Эта разница в свойствах гидроксильного водорода определяется тем, с какими атомами дальше связан кислород группы OH .

4. Закон валентности говорит, что атом каждого элемента может быть непосредственно связан только с определенным небольшим числом других атомов, выраженным валентностью этого элемента. Значит, химическое сродство каждого атома, то есть сила, заставляющая его соединяться с другими атомами и удерживающая данный атом в составе молекулы, делится на определенное число частей—единиц сродства.

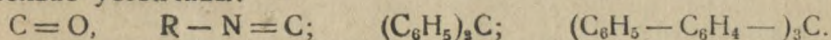
Положение о валентности элементов позволяет нам построить для каждого вещества структурную формулу, выражающую порядок связи атомов в молекуле, то есть химическое строение молекулы этого вещества. Например, структурная формула метилового спирта:



обозначает, что три атома водорода непосредственно связаны с углеродным атомом; четвертая единица сродства четырехвалентного углерода насыщается одной из единиц сродства атома двухвалентного кислорода; последний, наконец, с другой стороны удерживает еще один водородный атом.

К общему закону валентности некоторые авторы добавляли еще положение о постоянстве валентности каждого элемента. Так, счи-

тали (например, Кекуле), что углерод во всех своих соединениях четырехвалентен. Бутлеров допускал возможность изменения валентности одного и того же элемента. Его мнение было признано большинством химиков после опубликования периодической системы Д. И. Менделеева. В составленной Менделеевым таблице мы находим формы водородных соединений элементов и формы высших (именно высших, т. е. бывают и низшие) солеобразных окислов. Например, для V группы приведены RH_3 и R_2O_5 (т. е. элементы могут проявлять валентность 3 и 5), для VI группы RH_2 и RO_3 (валентность 2 и 6), для VII группы RH и R_2O_7 (валентность 1 и 7). У элементов IV группы валентность в гидридах и высших солеобразных окислах совпадает, но теперь все химики признают, что углерод может проявлять и иные степени валентности; например, он двухвалентен в окиси углерода, в изонитрилах, трехвалентен в трифенилметиле и других подобных ему радикалах, причем некоторые из таких радикалов довольно устойчивы:

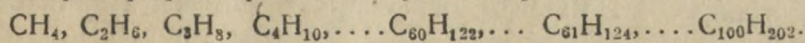


Переменная валентность элементов несколько усложняет вывод структурных формул, но несколько не противоречит основным положениям теории химического строения.

5. Закон радикалов. При химических реакциях целые группы атомов (радикалы) переходят из молекулы одного вещества в молекулу другого, сохраняя неизменными те связи, которые были между этими атомами в прежней молекуле. Таким образом, у сложных молекул каждая реакция идет, как правило, только в какой-нибудь определенной части, с разрывом лишь одной и во всяком случае немногих связей.

6. Положение об углеродных цепях и вообще об углеродном скелете. Это положение, тесно связанное с предыдущим, в общем виде говорит, что атом какого-либо элемента может быть непосредственно связан не только с атомами других элементов, но и с другими атомами того же элемента. Такой способностью к образованию цепей из большого иногда числа одинаковых атомов особенно отличается элемент углерод. При этом замечено, что углеродные цепи обыкновенно бывают очень прочными. Отсюда в органической химии возникло и приносит большую пользу понятие об углеродном скелете молекулы.

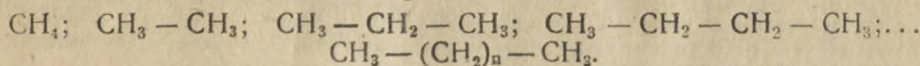
Положение об образовании углеродных цепей сразу позволило объяснить существование больших рядов органических соединений, состав которых формально противоречит даже одному из основных законов общей химии—закону простых кратных отношений. Мы имеем, например, ряд предельных углеводородов:



Если подсчитать, сколько атомов водорода приходится на один углерод в каждом из этих соединений, то получим:

$$4; 3; 8/3; 5/2; \dots 61/30; 124/61; 101/50.$$

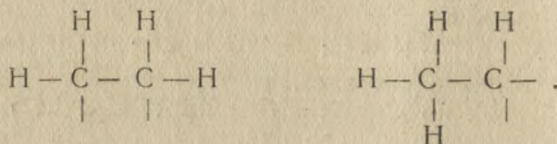
Дроби 124/61 и 101/50 относятся друг к другу, как 6200:6161, что никак нельзя считать отношением небольших целых чисел (требование закона простых кратных отношений). Однако, если мы напишем структурные формулы предельных углеводородов, учтя, что углеродные атомы тратят часть единиц сродства на связи друг с другом, то существование именно такого ряда становится понятным:



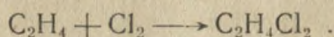
Как раз углеводородные радикалы благодаря большой прочности играют особенную роль в органической химии.

7. Положение о различных типах связей. Атом многовалентного элемента может затратить на связь с другим многовалентным атомом не только одну единицу сродства, но и две или три единицы сродства. В соответствии с этим мы различаем три типа химической связи: простую связь, двойную связь и тройную связь.

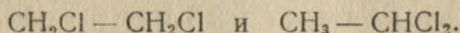
Это положение было введено в науку в результате исследования непредельных соединений, в частности углеводородов этилена и ацетилена C_2H_4 и C_2H_2 . Этилен и ацетилен, подобно этану C_2H_6 , имеют по два углеродных атома, но водородов у них меньше. Изучая этилен, химики прежде всего постарались определить, размещены ли в нем атомы водорода симметрично, то есть по два у каждого углеродного атома, или несимметрично, то есть у одного углерода три водорода, у другого один:



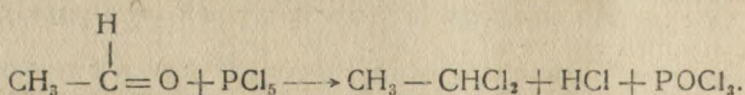
Этот вопрос был решен так: этилен легко присоединяет молекулу хлора, давая хлористый этилен:



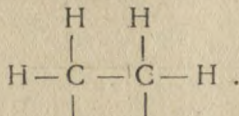
Если строение этилена отвечает первой из написанных схем, то у хлористого этилена атомы хлора должны стоять при разных углеродах; вторая схема требует несимметричного строения молекулы хлористого этилена:



Соединение, отвечающее второй формуле $C_2H_4Cl_2$, было приготовлено другим путем, именно действием пятихлористого фосфора на уксусный альдегид, в молекуле которого, несомненно, есть метильная группа, а кислород связан только с одним углеродным атомом:



Однако полученный продукт (хлористый этилиден) имеет другие свойства, чем хлористый этилен, например, кипит при 58° , а хлористый этилен—при 85° . Следовательно, для хлористого этилена доказана формула CH_2Cl-CH_2Cl , а строение молекулы этилена выражается схемой



Остается решить вопрос, что делать с четвертыми единицами сродства углеродных атомов. Можно было думать, что эти единицы сродства свободны или углеродные атомы этилена трехвалентны. Оба эти мнения высказывались различными учеными, но не были приняты большинством химиков. Было обращено внимание на то, что углеродные атомы со свободными единицами сродства или трехвалентные почему-то всегда находятся рядом друг с другом, что никак не

удается получить свободные радикалы CH_3 , C_2H_5 и т. п.¹⁾. Это заставило сделать вывод, что единицы сродства углеродных атомов на самом деле не свободны, а насыщают друг друга, образуя двойную связь: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Аналогичным образом для ацетилена сначала было доказано симметричное размещение водородных атомов в молекуле, а потом принята тройная связь: $\text{HC}\equiv\text{CH}$.

Четверной связи не бывает.

В первых работах А. М. Бутлерова по теории химического строения еще нет вывода о существовании двойных и тройных связей. Это положение было высказано уже в 1862 г. Эрленмейером, вскоре поддержано и тверже обосновано Бутлеровым и вошло в теорию химического строения.

Мы видели, что отдельные положения теории химического строения, как выражение закономерностей, выведенных из опыта, высказывались еще до Бутлерова другими учеными. На законе радикалов была основана вся теория радикалов. Закон валентности был сформулирован Франкландом, использован потом Кекуле и Купером так же, как и связанное с этим законом положение об углеродных цепях. К мысли о существовании двойных и тройных связей пришел Эрленмейер. Однако у химиков Западной Европы это были только отдельные мысли, эклектически перепутанные с неверными установками, вытекавшими из порочных, идеалистических воззрений. А. М. Бутлеров объединил эти положения на основе общей идеи о химическом строении и зависимости свойств вещества от химического строения. В результате он дал стройную теорию, которая сознательно построена на материалистической основе и стихийно диалектична.

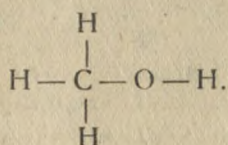
Его теория привела к практическим выводам непосредственно доступным экспериментальной проверке, причем эта проверка в значительной мере была выполнена самим Бутлеровым и его учениками в ближайшие же годы после опубликования основных положений теории химического строения. Блестящее подтверждение сделанных А. М. Бутлеровым выводов быстро сделало его теорию ведущей теорией органической химии.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

I. Объяснение свойств соединений

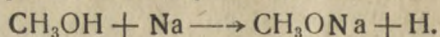
Структурные формулы, выводимые на основе теории химического строения, непосредственно выражают порядок связи атомов в молекуле. Однако значение структурных формул этим не исчерпывается. Согласно теории А. М. Бутлерова, от химического строения, то есть от порядка связи атомов в молекуле, зависят свойства вещества, его „химическая натура“.

Если взять уже разобранный пример метилового спирта, то из его молекулярной формулы CH_4O , выражающей результаты анализа и определения молекулярного веса, мы прямо, пользуясь положением о валентности элементов, приходим к структурной формуле:



¹⁾ Теперь такие радикалы получены, но они оказались чрезвычайно нестойкими, существуют лишь ничтожные доли секунды, а этилен может держаться неограниченно долго. Более устойчивы очень сложные радикалы типа трифенилметила, свойства которых объясняются сложным взаимным влиянием атомов.

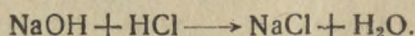
Никакое другое построение молекулы здесь невозможно. Написанная структурная формула прежде всего указывает, что один из водородных атомов метилового спирта должен обладать иными свойствами, чем остальные водороды. Сравнивая метиловый спирт с водой и метаном, мы можем ожидать, что гидроксильный водород окажется сходным по своим свойствам с водородом воды, остальные три — с водородом метана. Отсюда при действии на спирт, например, металлического натрия должна пройти реакция:



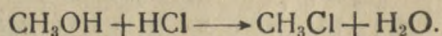
Дальнейшее действие натрия ни к чему не приведет.

Опыт вполне подтверждает эти ожидания.

Возьмем другой реагент, например, хлористый водород. По своему строению метиловый спирт несколько сходен со щелочами, которые реагируют с HCl , образуя хлориды:



Следовательно, и при действии HCl на CH_3OH вероятно замещение гидроксила на хлор. Это также подтверждается опытом:



Значит структурная формула, выведенная здесь только из аналитических данных и величины молекулярного веса, дает возможность судить о химическом характере вещества, заранее предугадывать, с чем и как это вещество должно реагировать.

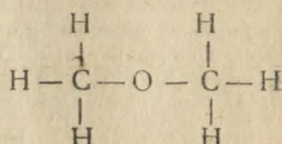
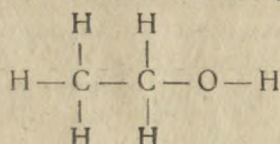
При соединениях более сложных аналитических данных бывает недостаточно для вывода структурной формулы; нужны еще дополнительные исследования. Но, если мы установим строение молекулы, выведем структурную формулу, то она сразу расширит наши сведения об изучаемом соединении, даст возможность ориентироваться в самых разнообразных химических превращениях этого соединения. Структурная формула, можно сказать, представляет график химических свойств вещества.

Отсюда важнейшей задачей химика при изучении какого-нибудь соединения является вывод структурной формулы.

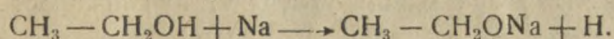
2. Объяснение изомерии

В случае метилового спирта мы вывели структурную формулу только на основе молекулярной формулы CH_4O . Это было можно сделать потому, что один атом углерода, четыре атома водорода и один атом кислорода могут быть связаны друг с другом только в одном определенном порядке. Однако чаще в органической химии бывает так, что при одинаковом составе и при одном и том же молекулярном весе возможно несколько структурных формул, то есть атомы могут быть связаны друг с другом в различном порядке. Это приводит к изомерии, то есть к различию свойств при одинаковом составе молекул.

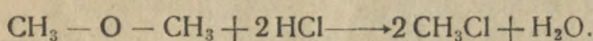
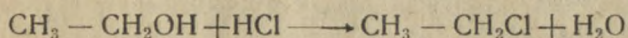
Так, для этилового или винного спирта анализ и определение молекулярного веса приводят к формуле $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. При таком составе молекулы возможны две структуры:



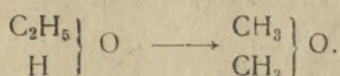
Этим структурным формулам должны соответствовать разные соединения, которые, действительно, известны. Первое представляет этиловый спирт, второе — диметиловый эфир, обладающий совсем иными химическими и физическими свойствами. Например, с металлическим натрием в обычных условиях реагирует только спирт:



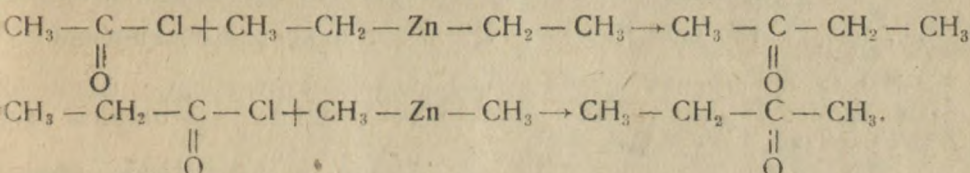
С хлористым водородом реагируют оба вещества, но по-разному:



Некоторые случаи изомерии объясняла и теория типов. Только что упомянутые этиловый спирт и диметиловый эфир производились от типа воды и получили следующие формулы:

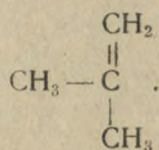
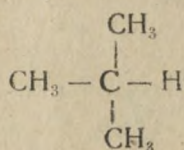
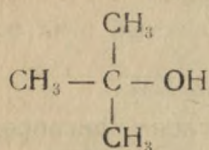


Однако мы видели, что теория типов требовала также существования двух изомерных этанов C_2H_6 , а на самом деле есть только один этан. Согласно теории генераторов, представлявшей видоизменение теории типов, свойства вещества зависят от тех исходных материалов, из которых оно приготовлено. Считали, например, что должно быть два изомерных метил-этил-кетона: один может быть получен из хлористого ацетила и цинк-диэтила, другой из хлористого пропионила с цинк-диметилем. По теории Бутлерова при обеих реакциях должно получаться одно и то же соединение:



Это, действительно, доказал прямыми опытами А. Н. Попов, ученик А. М. Бутлерова.

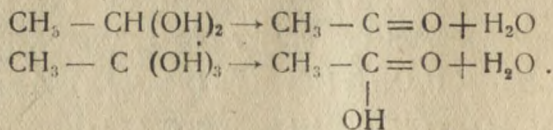
С другой стороны, теория типов не могла предвидеть существования тех изомерных бутиловых спиртов, бутанов и бутиленов, которые предсказал А. М. Бутлеров и некоторые из которых он сам же получил. В первых экспериментальных работах Бутлерова, появившихся после опубликования основных положений теории химического строения, описываются синтезы триметилкарбинола и дальше изобутана и изобутилена, имеющих разветвленный углеродный скелет:



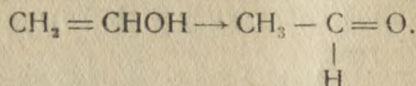
О возможности существования третичных спиртов еще говорил Кольбе, но получение углеводов с разветвленной цепью было полной неожиданностью для западно-европейских химиков.

Теория химического строения не только объясняла изомерию и предсказывала новые случаи изомерии, но, в отличие от других теорий того времени, во многих тысячах случаев приводила к правильным предсказаниям.

Иногда не удавалось приготовить соединения, возможные с точки зрения этой теории, но это без натяжек объяснялось неустойчивостью таких соединений. Так было найдено, что соединения с двумя или тремя гидроксилами при одном углероде, как правило, сразу выделяют воду:



Вещества, имеющие гидроксильную группу при углероде с двойной или тройной связью, легко переходят в изомерные им карбонильные соединения:



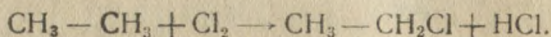
Указанные факты несколько усложняли пользование теорией, несколько не подрывая ее основ. Теория химического строения, созданная А. М. Бутлеровым, указывает на возможность существования определенных комбинаций атомов, но сама по себе еще не говорит, насколько устойчивыми должны быть молекулы того или иного строения. Решение этих вопросов было дано уже в процессе дальнейшего развития органической химии.

Были найдены и новые типы изомерии—изомерии при одинаковом порядке связи атомов в молекуле, которые тоже нашли объяснение с дальнейшим развитием теоретической органической химии.

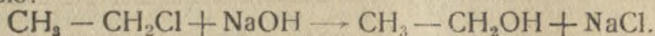
3. Разработка способов получения органических соединений

Кроме объяснения свойств соединений, структурные формулы дают ценные указания о том, из чего и как можно приготовить данное вещество.

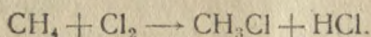
Возьмем тот же пример этилового спирта* и диметилового эфира. Допустим, что мы хотим приготовить эти два соединения из предельных углеводородов. Согласно структурной формуле этилового спирта, в его молекуле два углеродных атома непосредственно связаны друг с другом. Это показывает нам, что для синтеза спирта надо взять углеводород этан, в котором уже есть такая связь. Дальше используем две реакции, часто применяемые в органическом синтезе. На этан действуем хлором. Произойдет замещение хлором одного из водородных атомов:



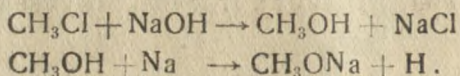
Хлор можно заменить гидроксидом, обработав хлористый этил водой или щелочью:



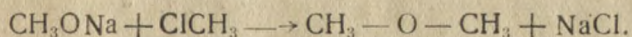
В диметиловом эфире атомы углерода разделены кислородом. Значит, мы должны взять две молекулы углеводорода метана. Действуя хлором, получим хлористый метил:



Хлористый метил с едким натром дает метиловый спирт, а из него с металлическим натрием легко приготовить метилат натрия:



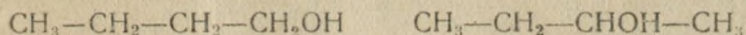
Наконец, метилат натрия со второй молекулой хлористого метила дает диметиловый эфир,



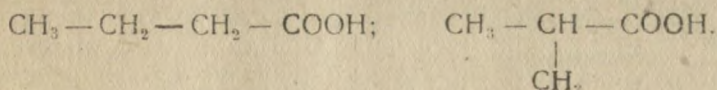
Для каждого органического соединения можно найти несколько возможных способов приготовления. Какой из них выгоднее,—это зависит от самых разнообразных условий: от наличия сырья, от легкости конструирования аппаратуры и различных затрат при работе на ней, от выхода продуктов при реакциях, так как органические вещества очень часто могут реагировать в разных направлениях. Практически при разработке производственного метода получения какого-нибудь химического продукта обыкновенно приходится испытать несколько возможных вариантов, но каждый из них намечается на основе теории химического строения.

4. Предсказание новых соединений с их свойствами и способами получения

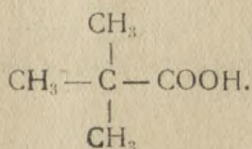
Мы видели, что теория химического строения позволила предсказать существование третичного бутилового спирта, изомерного с уже известным тогда бутиловым спиртом брожения, изобутана, изомерного с полученным раньше бутаном, изобутилена и т. д. Третичный бутиловый спирт (триметилкарбинол), изобутан, изобутилен и ряд других предсказанных А. М. Бутлеровым соединений были, действительно, получены в ближайшие же годы самим Бутлеровым, его учениками и другими химиками. Так были приготовлены еще два бутиловых спирта—нормальный первичный и вторичный:



В. В. Марковников и Эрленмейер в 1865 г. осуществили синтез изомасляной кислоты—изомера давно известной масляной кислоты:



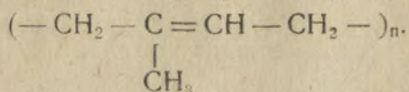
Большое значение имел произведенный Бутлеровым синтез триметилуксусной кислоты



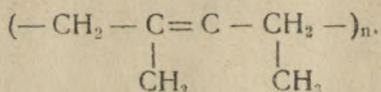
Все указанные синтезы велись планомерно. Исходя из соединений известного строения, химики вставляли определенные атомные группы в определенные места молекул.

Число искусственно приготовленных на основе теории Бутлерова органических соединений быстро достигло многих тысяч, а теперь они исчисляются миллионами. Большая часть этих соединений является веществами совершенно новыми, которых природа в готовом виде не дает. Сюда относятся большая часть органических красителей, большая часть лекарственных препаратов, все взрывчатые вещества, почти все пластмассы и т. д.

Блестящий пример успехов органического синтеза мы имеем, например, в развитии производства синтетических каучуков. Химики сначала выяснили строение натурального каучука:



Так как каучук по своим техническим свойствам оказался очень полезным, а добывался природный каучук лишь в немногих странах, то были предприняты прежде всего попытки искусственного получения каучука, тождественного по составу и строению с натуральным. Это долго не давало хороших результатов. Тогда стали применять вещества, сходные по строению с натуральным каучуком и близкие к нему по свойствам. Ввели в практику диметилбутадиеновый каучук, приготовленный русским химиком И. Л. Кондаковым:



Более ценным оказался также бутадиеновый синтетический каучук $(-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$, производство которого по методу С. В. Лебедева, в первой сталинской пятилетке было организовано у нас в большом масштабе. Этот каучук по своим свойствам в общем не хуже природного, а в некоторых отношениях даже превосходит последний. Большое распространение получил хлоропреновый каучук.

Всего теперь насчитывается около 25 тысяч синтетических каучуков.

Развитие производства синтетических каучуков представляет пример одного из направлений практической работы химиков-органиков. За основу здесь был взят природный продукт. Для него выяснили строение и занялись дальше получением самого этого продукта и целого ряда веществ, сходных с ним. Однако для успешного развития какой-либо отрасли синтетической химической промышленности вовсе не требуется иметь в качестве образца полезное вещество природного происхождения. Синтезируются и целые группы веществ, непохожих по строению на природные и обладающих иногда совершенно новыми свойствами. Так, азокрасители в природе не встречаются. Сульфонамидные препараты не имеют никаких аналогов, вырабатываемых живыми организмами. Таковы же мышьяковистые лекарственные вещества и многие другие.

Синтез дает нам в настоящее время полезные органические соединения в значительно большем разнообразии, чем живая природа. Главной теоретической базой наших успехов в организации производства этих полезных продуктов служит теория химического строения, разработанная А. М. Бутлеровым. Имея теорию химического строения и используя ряд закономерностей, выражающих зависимость свойств вещества от его строения, мы можем заранее написать структурные формулы соединений, которые должны быть практически полезными в том или ином отношении. По структурным формулам можно наметить способы получения этих веществ, так сказать, синтезировать их карандашом на бумаге, затем осуществить эти синтезы в лаборатории и, наконец, на заводе.

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

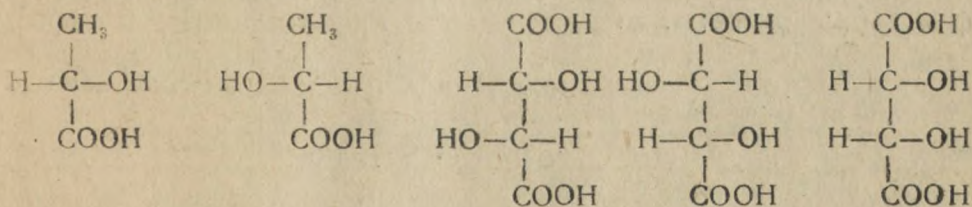
Мы видели, насколько плодотворной оказалась теория химического строения для развития органической химии и органической химической промышленности.

Однако с накоплением экспериментального материала стала выявляться недостаточность теории. Для объяснения некоторых фактов стало необходимо расширить наши представления о строении молекул органических, а также и неорганических соединений. Интересно отношение самого Бутлерова к этим фактам. Он не только не отвергал их, как делают некоторые ученые с ограниченным кругозором, а, напротив, считал факты, необъяснимые с точки зрения той или иной теории, особенно ценными для развития науки. Говоря о дальнейшей судьбе структурной теории, Бутлеров предвидел, что эта теория, модифицированная и дополненная, войдет составной частью в новую, более широкую атомистическую теорию.

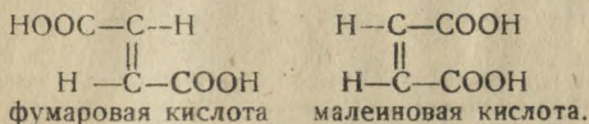
А. М. Бутлеров и его ближайший ученик В. В. Марковников указали на следующие основные направления в дальнейшем развитии теории химического строения:

1. Стереохимия

Бутлеров неоднократно подчеркивал, что развиваемая им теория химического строения говорит только о распределении химического сродства, то есть о порядке связи атомов в молекулах, но не касается пространственного строения молекулы. Как убежденный материалист и стихийный диалектик, он не сомневался и в том, что атомы представляют реально существующие физические тела и, следовательно, должны занимать определенные места в пространстве, занимаемом молекулой. Но решение вопроса о пространственном расположении атомов Бутлеров считал делом дальнейшего развития науки. Предположительно он еще в 1862 г. высказал мнение, что единицы сродства углерода направлены по углам тетраэдра, в центре которого находится сам углеродный атом. Эта идея оказалась совершенно правильной, была детально развита, начиная с 1874 г., Лебелем, Вант-Гоффом и другими учеными и позволила объяснить и предсказать много новых фактов, в частности новые случаи изомерии. Мы знаем два типа пространственной изомерии: оптическую изомерию, основанную на асимметрии в строении молекул, например, изомерию молочных или винных кислот:

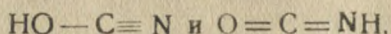


и геометрическую изомерию типа цис-транс у непредельных и циклических соединений:



2. Учение о таутомерии

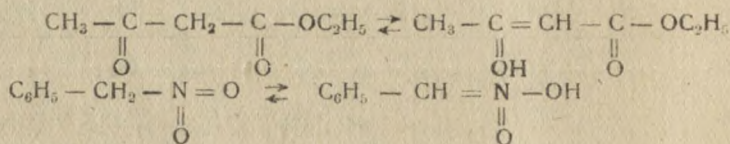
А. М. Бутлеров не только был твердо убежден в реальном существовании молекул и атомов, но и в том, что молекула не является чем-то застывшим, что атомы в ней находятся в постоянном движении. А отсюда вытекает представление о равновесной изомерии, которую потом назвали таутомерией или десмотропией. В 1862 г., в работе „Об образовании мочевины“, Бутлеров предложил по две формулы для циановой кислоты и мочевины и писал: „Если химическое строение циановой кислоты выразить первой формулой, то вторая формула, возможно, выражает все же существующую, но преходящую фазу ее строения“, которая может иметь место при химических превращениях. Вопрос шел о таутомерных формах:



причем здесь можно понять, что сама циановая кислота находится в одной форме, а вторая возникает лишь в момент реакции. Более определенно о равновесной изомерии Бутлеров высказался в 1877 г.

„Мыслимо, что и без присутствия посредствующего реагента частицы некоторых веществ, вследствие постоянного распада и воссоединения продуктов в новом порядке, постоянно изомеризуются, переходя из одного видоизменения в другое и обратно... но, вероятно, существуют такие тела, при которых количество одного изомера минимально, масса которых постоянно заключает в заметном количестве частицы различного химического строения—частицы постоянно соприкасающиеся между собой, перегруппировывающиеся взаимно из одного строения в другое. Ясно, что химические метаморфозы такого тела должны протекать то в смысле одной, то в смысле другой группировки в зависимости от природы реагентов и условий опыта. Подобными частицами двойственного строения будут, повидимому, циановая кислота, синильная кислота и тому подобные. С этой точки зрения представляется бесполезным и невозможным стараться разрешить вопрос о том, гидратное или карбимидное строение свойственно циановой кислоте, нитрильное или карбиламинное строение имеет синильная кислота и тому подобное“¹⁾.

Здесь мы находим четкое выражение идеи динамической изомерии или, как ее назвал Лаар в 1885 г., таутомерии. В дальнейшем экспериментальная органическая химия вполне подтвердила эту идею. Для некоторых соединений наличие переходящих друг в друга изомерных форм доказано непосредственным опытом. Таковы кетонная и энольная формы ацетоуксусного эфира, две таутомерные формы фенилнитрометана и т. д.:



¹⁾ А. М. Бутлерова обвинили в том, что он будто бы допускает многоструктурность молекулы. Однако приведенные выше слова говорят вовсе не о том, что одна и та же молекула имеет несколько структур в один и тот же момент (такое утверждение было бы идеалистическим вздором). Бутлеров говорил только о движении атомов в молекуле (вполне материалистическое и диалектическое положение) и о том, что благодаря этому движению строение молекулы может меняться во времени. Например, молекула циановой кислоты может иметь в определенный момент времени строение $\text{HO} - \text{C} \equiv \text{N}$, в другой момент $\text{O} = \text{C} = \text{NH}$.

3. Учение о взаимном влиянии атомов

Высказанное А. М. Бутлеровым положение, что свойства каждого атома в молекуле определяются не только природой самого этого атома и тех атомов, с которыми он непосредственно связан, но зависят также от состава и строения других частей молекулы, это положение вскоре было подробно развито в работах В. В. Марковникова. Этот выдающийся русский органик в своей диссертации „К вопросу о взаимном влиянии атомов в молекулах“ (1869) разобрал ход нескольких реакций органической химии и сформулировал правила, которые в то время были чисто эмпирическими. Он нашел, например, что при реакциях замещения у предельных углеводов легче уходят водороды от менее гидрогенизованных углеродных атомов. Широкую известность получило правило, определяющее направление реакций присоединения кислот к углеродной двойной связи: водород кислоты становится к более гидрогенизованному атому углерода, галоген или кислотный остаток—к менее гидрогенизованному.

В течение трех последних десятилетий 19-го века в науку вошло много правил, говорящих о направлении реакций органической химии. Так было выяснено, что соединения с гидроксилем при углероде с двойной связью обычно неустойчивы и перегруппировываются в карбонильные соединения (правило Эльтекова), что два или три гидроксила, а также гидроксил и галоген не могут прочно держаться у одного углеродного атома. В химии ароматических соединений большое значение имеют правила замещения, говорящие о том, куда становится новый заместитель, если при бензольном кольце уже есть заместители. Все эти правила явились конкретизацией идеи Бутлерова—Марковникова о взаимном влиянии атомов в молекулах. Недостатком эмпирических правил было то, что они обобщали уже известные факты, позволяли ориентироваться в уже изученном круге явлений, но не давали возможности предсказать что-либо существенно новое. Правило Марковникова говорило, как присоединяются кислоты к непредельным углеводородам, но не указывало, нельзя ли сделать так, чтобы реакция пошла в другом направлении. Правила ароматического замещения говорили, что хлор при дальнейшем замещении ориентирует в орто- и пара-положения, а нитрогруппа—в мета-положение, но не давали указаний, какие условия позволяли бы изменить направление этих реакций.

Чтобы подойти к решению этих очень важных практических вопросов, чтобы повысить предсказательные возможности теории химического строения, необходимо было углубление наших знаний о строении вещества, а это было достигнуто уже в 20-м веке, с развитием электронной теории строения атомов и молекул и с появлением новых, более тонких методов исследования.

ЭЛЕКТРОННАЯ ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В начале 20-го века было доказано, что атомы химических элементов представляют сложные системы, состоящие из положительных и отрицательных электрических зарядов. Это привело к возрождению и дальнейшему развитию электрохимических представлений о природе химического сродства. Первая мысль о связи химических явлений с электричеством относится к началу 19-го века, когда Дэви, Берцелиус и наиболее правильно М. Г. Павлов разработали электрохимическую теорию, согласно которой атомы притягивают друг друга благодаря взаимодействию противоположных электрических зарядов. В то время

эта идея не была достаточно подкреплена экспериментальной наукой. Та же мысль была, начиная с 1903 г., детально развита в ионно-электронной теории Томсона, Беркенгейма и Михайленко. В 1913 г. Бор, опираясь на более современную, ядерную модель атома, обратил внимание еще на то, что в образовании химической связи могут участвовать также электромагнитные силы, вызываемые движением электронов вокруг атомных ядер. Начиная с 1916 г., много нового было внесено в наши представления о природе химических связей и строении молекул октетной теорией Льюиса—Лангмюра. К началу 20-х годов относится вторая теория Бора, который значительно уточнил законы движения электронов в атомах. Наконец, начиная с 1924 г., принципиально новым шагом в развитии атомной физики явилась волновая теория, первые основы которой были заложены Де-Бройлем, затем Шрёдингером. Согласно волновой теории электроны и другие частички, входящие в состав атомов, представляют сгущения какой-то новой формы материи—носителя де-бройлевских „фазо-волн“. Постулаты квантовой физики, которые были введены для объяснения фактов, но сами противоречили законам электродинамики, оказались проявлением законов движения этой новой формы материи, качественно отличной от известных раньше форм материи.

Что же дали химикам новые теории и экспериментальные достижения современной физики? Какое положение в современной науке должна занимать теория химического строения А. М. Бутлерова с дополняющим ее учением о пространственном строении молекул?

Связанные с атомной физикой новые методы исследования позволили проверить выводы классической структурно-стереохимической теории. Новые физические методы, главным образом рентгенография и электронография, дают возможность измерять расстояния между центрами атомов и углы между линиями связей. Оказалось, что выводы о строении молекул, сделанные химиками на основании изучения химических свойств веществ, в общем правильны. Действительно, если атом углерода (как и ряда других элементов) связан с четырьмя другими атомами, то они расположены по углам тетраэдра, хотя этот тетраэдр не всегда бывает правильным. Последнее формально противоречит основам классической стереохимии, но вполне согласуется с духом теории химического строения, так как здесь сказывается взаимодействие атомов, не связанных непосредственно между собой. Понятно, что в молекуле CH_2Cl_2 атомы водорода или атомы хлора должны отталкивать друг друга, а атомы Н и Cl взаимно притягиваются. Имеет значение также разница атомных объемов.

Подтверждением выводов теории химического строения явилось также то, что расстояния между центрами атомов оказались зависящими не только от природы этих атомов, но и от типа связи между ними. Оказалось, что простая, двойная и тройная связи имеют различную длину. При простой связи расстояние между центрами углеродных атомов равно в среднем $1,52 \cdot 10^{-8}$ см, при двойной связи— $1,32 \cdot 10^{-8}$ см, при тройной связи— $1,20 \cdot 10^{-8}$ см. Таким образом, простая, двойная и тройная связи различаются не только по химическим свойствами, но и по физическим показателям.

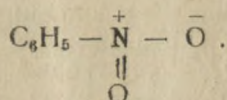
С теоретической стороны серьезным шагом в развитии теории химического строения было новое представление о типах химической связи. Наряду со структурными типами связей—простой, двойной и тройной, мы различаем теперь электронные типы—электровалентную и ковалентную связь. При электровалентной связи один атом отдает другому электрон, при ковалентной простой связи пара электронов (по одному от каждого атома) движутся вокруг обоих атомных ядер.

Электровалентная связь имеет электростатический характер. Для ковалентной связи собственно электронная теория не могла найти удовлетворительного объяснения. В настоящее время выяснено, что эта связь возникает главным образом за счет волнового взаимодействия электронов и атомных ядер.

Двойная связь тоже может быть различной по своим электрическим свойствам. В этиленовых углеводородах эта связь ковалентна. Она осуществляется двумя парами электронов. Однако, согласно квантовой теории, орбиты этих электронов различны. Одна пара, так называемые σ -электроны, движутся по устойчивым орбитам. Орбиты второй пары, π -электронов, легко меняются. Иногда π -электроны начинают двигаться только вокруг одного ядра. В таком случае связь становится полуполярной (семиполярной):

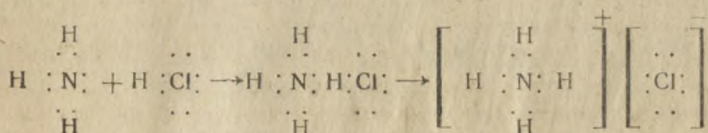


Двойная связь между атомами разных элементов и в нормальном (устойчивом) состоянии может быть полуполярной. Такова одна из связей в нитрогруппе:



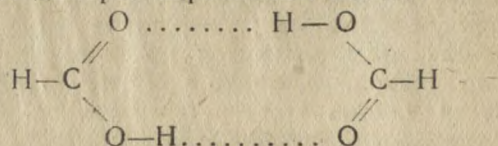
При ковалентной тройной связи вокруг ядер двух атомов движутся одна пара σ -электронов и две пары π -электронов. За счет изменения орбит последних могут возникать полярные формы. Четверная связь по квантовой теории невозможна, что вполне подтверждает вывод, к которому уже давно пришли химики.

Электронная теория дала также объяснение комплексной или координационной связи. До появления электронных моделей атомов казалось, что комплексные соединения подчиняются совсем другим законам, чем обычные, валентные химические соединения. Координационная теория Вернера в своей основе не признавала существования у каждого атома определенного числа определенно направленных единиц сродства, считая, что сила химического притяжения действует равномерно во всех направлениях. Таким образом, в двух областях химии одновременно существовали, хорошо объясняли факты и считались правильными две теории, в своих основных положениях противоречащие друг другу. Электронная теория объяснила комплексную связь, как особый вид связи, которая возникает за счет электронов одного только атома. Например, молекула аммиака образует комплексные связи благодаря притяжению неподеленной (необобщенной) пары электронов азота к положительному ядру одного из атомов молекулы другого реагента:



По своим электрическим свойствам комплексные связи, подобно валентным, бывают различны. Иногда пара электронов (принадлежащая здесь одному атому) начинает двигаться вокруг обоих ядер. Такова связь в ионе NH_4^+ , где все водородные атомы одинаково и притом ковалентно соединены с азотом. В других случаях образование комплексной молекулы происходит только за счет притяжения отрицательно заряженной части одной молекулы к положительной части другой без существенного изменения электронных орбит.

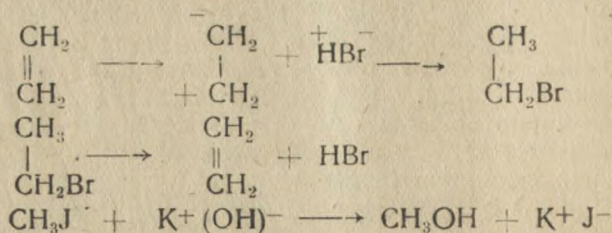
Таково строение димеров карбоновых кислот:



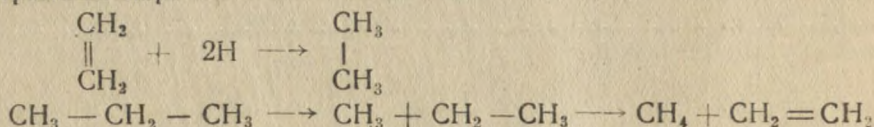
Здесь энергия связи каждого водорода со своим кислородом много больше, чем с кислородом другой молекулы, а расстояние значительно меньше. Таким образом комплексные связи по существу тоже могут быть электровалентными и ковалентными. Новые методы исследования дают возможность определять электронный тип связей, как валентных, так и комплексных. Для этой цели успешно применяются, например, определение дипольных моментов, паракоры, изучение магнитных свойств. Так паракор¹⁾ нитрогруппы указывает на то, что только одна двойная связь в этой группе является ковалентной, а другая полуполярна. Исследование магнитных свойств ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{FeF}_6]^{3-}$ показало, что в первом анионе железо связано с группами (CN) ковалентно (с обобщением электронных пар), во втором электровалентно, т. е. просто благодаря электростатическому притяжению ионов фтора к катиону железа.

Большим достижением электронной химии явилась разработка представлений о различных электронных типах реакций и электронных типах реакционной способности атомов, атомных групп и молекул. Наряду с типами реакций, давно известными общей химии (соединение, разложение и замещение), и независимо от них мы знаем теперь следующие электронные типы химических реакций:

1) Реакции, идущие без разрыва и нового образования электронных пар, например:



2) Реакции, при которых происходит разрыв и новое образование электронных пар:



¹⁾ Сложная константа, связанная с удельным весом и поверхностным натяжением вещества. Молекулярный паракор

$$P = \frac{M}{d} \cdot \gamma^{1/4}$$

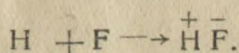
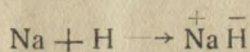
Способность к реакциям или химическая активность атомов, атомных групп и молекул тоже может иметь различный характер:

1) Электронодонорная или нуклеофильная реакционная способность, при которой данный атом или молекула действует главным образом неподеленной парой электронов. Сюда относится, например, молекула аммиака; она в целом нейтральна, но положительное электрическое поле рассеяно по трем углам тетраэдра, а отрицательное сконцентрировано в одном углу.

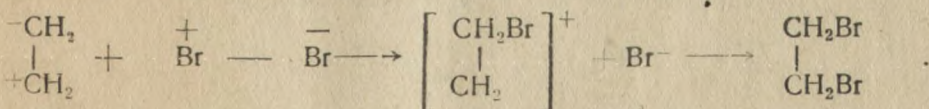
2) Электроноакцепторная или электрофильная реакционная способность. Соединение этого типа представляет BF_3 , у которого, в противоположность NH_3 , более сконцентрирован положительный заряд (даваемый атомом бора), отрицательный же распределен по трем углам тетраэдра.

Оба эти типа реакционной способности проявляются по преимуществу в реакциях, идущих без разрыва и образования электронных пар.

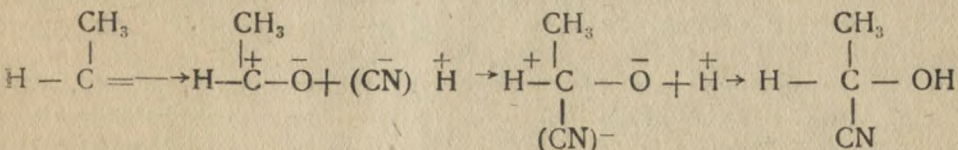
3) Атомно-радикальная реакционная способность, свойственная атомам или группам атомов с неспаренными электронами или с непрочными, легко распадающимися электронными парами. Некоторые факты указывают, что атомно-радикальная реакционная способность в свою очередь может иметь различный электронный характер. Атом натрия легко отдает валентный электрон; атом фтора, напротив, легко присоединяет электрон; атом водорода может и отдавать и присоединять электрон в зависимости от того, с каким другим атомом он соединяется:



Представление об электронных типах реакционной способности имеет большое значение для объяснения свойства органических соединений. Так двойная связь между углеродными атомами имеет иные свойства, чем двойная связь карбонильной группы. Этилен легко присоединяет галогены, так как у C_2H_4 преобладает электронодонорная активность (в полярной форме молекулы), молекулы же галогенов (тоже в своей полярной форме) электрофильны, так как у них более активен положительный ион:



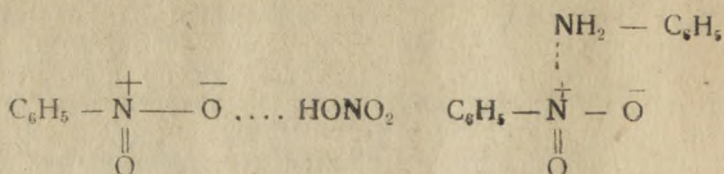
Альдегиды и кетоны, напротив, не присоединяют галогенов, но легко присоединяют синильную кислоту, действующую анионом $(\text{CN})^-$



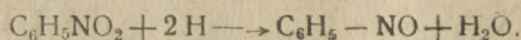
У карбонильной группы в ее полярной форме более активен положительно заряженный углерод.

Многие вещества обладают реакционной способностью смешанного типа. Нитробензол проявляет электронодонорную функцию за счет отрицательно заряженного кислородного атома и электроноакцептор-

ную за счет положительно заряженного азота. Он образует, например, комплексы с кислотами и с аминами:

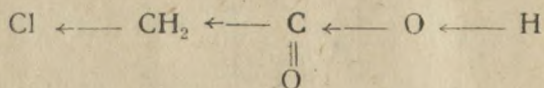


Нитросоединения довольно легко вступают и в реакции с разрывом и образованием электронных пар:



Наконец, электронная, а затем волновая теория позволяли подойти к детальному разбору особенно важной для органиков проблемы взаимного влияния атомов. Эти теории, а также факты органической химии заставляют различать два основных направления взаимного влияния атомов:

1) Электростатическое взаимодействие атомных ядер и электронов. Если в молекулу какого-нибудь соединения ввести атом элемента с резко выраженными электроотрицательными или электроположительными свойствами, например, атом галогена вместо водорода, то этот новый атом повлияет на размещение электрических зарядов или, как часто говорят, на распределение электронной плотности во всей молекуле. Так при введении хлора в уксусную кислоту положительная часть атома хлора (здесь имеется в виду ядро с окружающими его ближайшими слоями электронов, не участвующими в химических реакциях) с большой силой притягивает электроны. Она сильно притягивает к себе и сильно нейтрализует и ту электронную пару, которая связывает хлор с углеродом. Ядро атома метильного углерода будет менее (по сравнению с уксусной кислотой) нейтрализовано окружающими его электронами и притянет к себе остальные электронные пары, находящиеся в валентной оболочке этого углерода, в том числе и ту электронную пару, которая образует связь метильного углерода с карбоксильными. И так далее. Произойдет смещение электронов в направлении, указанном стрелками:



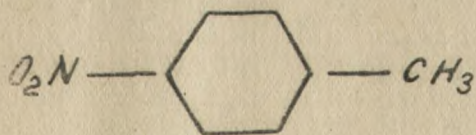
В результате протон гидроксильной группы притягивается слабее чем в уксусной кислоте, соответственно чему хлоруксусная кислота имеет значительно большую константу электролитической диссоциации.

Электрическое влияние передается, постепенно ослабевая, через цепь, но действует оно и прямо через пространство. Благодаря этому, малеиновая кислота сильнее фумаровой; у нее карбоксильные группы, взаимно усиливающие кислотность, расположены ближе друг к другу.

2) Эффект, вызываемый, надо думать, волновым взаимодействием. Этот вид влияния называют иногда эффектом сопряжения, так как особенно ясно он проявляется у соединений с сопряженными системами простых и двойных связей. Большое значение имеет этот эффект у ароматических соединений.

Недостаточность объяснения фактов органической химии одним электрическим взаимодействием видна, например, из следующих примеров. Известно, что гидроксильная группа усиливает кислотные свойства карбоновых кислот. Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ (при 25°); гликолевая кислота имеет $K_{25} = 1,49 \cdot 10^{-4}$, т. е. в 8 раз больше. Пропионовая и молочная кислоты имеют константы диссоциации $1,32 \cdot 10^{-5}$ и $1,36 \cdot 10^{-4}$. Соответственно этому, у оксibenзойных кислот мы также должны ожидать усиления кислотных свойств по сравнению с бензойной кислотой. На самом деле для бензойной кислоты $K = 6,5 \cdot 10^{-5}$; для орто-, мета- и пара-оксibenзойных кислот имеем $1,0 \cdot 10^{-3}$, $8,7 \cdot 10^{-5}$ и $2,9 \cdot 10^{-5}$, т. е. гидроксил в пара-положении не усиливает, а ослабляет кислотность. К странному на первый взгляд результату приводит и сравнение констант диссоциации нитрофенолов. Нитрогруппа тоже усиливает кислотность. Значит, нитрофенолы должны иметь большие константы диссоциации, чем сам фенол, причем по правилу электростатического взаимодействия влияние нитрогруппы должно быть самым сильным в орто-положении и самым слабым в пара-положении. В действительности, константа диссоциации фенола равна $1,7 \cdot 10^{-10}$, а орто-, мета- и пара-нитрофенолов: $0,75 \cdot 10^{-7}$, $1,0 \cdot 10^{-8}$ и $0,96 \cdot 10^{-7}$, т. е. у пара-нитрофенола больше всех.

Примеров такого усложнения во взаимном влиянии атомов известно много. Они показывают, что на электрического воздействие, вполне понятное с электронной точки зрения, накладывается еще новый вид воздействия, законы которого нам менее известны. От эффекта электрического взаимодействия этот тип влияния резко отличается прежде всего тем, что вызываемое им изменение свойств вдоль цепи атомов имеет периодический характер—не постепенно ослабевающее изменение в одном направлении, а попеременное усиление и ослабление, например, кислотности групп OH или COOH, реакционной способности атома галогена и т. д. Кроме того здесь нет такого резкого ослабления действия с увеличением расстояния. Так в пара-нитротолуоле



нитрогруппа находится очень далеко от CH_3 , но сильно повышает активность водородов метила, делая их способными к обмену на дейтерий.

Так называемый эффект сопряжения наиболее резко сказывается в молекулах с сопряженными системами связей. Однако наличие сопряженных связей и вообще двойных, тройных и бензольных связей необязательно. Известны случаи периодического изменения свойства той или иной группы атомов и в цепях с простыми связями. Так у хлорбензола $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Cl}$ атом хлора держится очень крепко. У $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ реакционная способность хлора очень резко возрастает, у $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ опять уменьшается и у $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ снова возрастает.

Так как описываемый вид взаимного влияния атомов не вытекает из электрических свойств электронов и атомных ядер, его приходится, повидимому, отнести к волновым свойствам составляющих атом частичек.

Оба вида взаимного влияния атомов непосредственно сказываются на распределении электронной плотности в молекуле, а от него уже зависит реакционноспособность молекулы и отдельных ее частей.

Надо добавить еще, что действие каждого из описываемых здесь эффектов бывает двух типов:

1) статическое, которое выражается в поляризации молекулы самой по себе;

2) динамическое, проявляющееся в изменении поляризуемости, т. е. способности поляризоваться под влиянием внешних условий, например, при соприкосновении с действующим на данное вещество реагентом.

Основным физическим показателем, характеризующим поляризацию, является дипольный момент. Мерой поляризуемости служит рефракция. Так, например, простая углеродная связь в этане и двойная связь в этилене одинаково неполярны, на что указывает дипольный момент равный нулю. Но рефракция простой связи С—С для линии D натрия равна 1,21, а двойная связь имеет рефракцию 4,16, т. е. значительно легче поляризуется. В соответствии с этим этилен отличается большой химической активностью, причем реагирует он именно в полярной форме.

Здесь рассмотрены только наиболее важные, притом не вызывающие сомнений, достижения электронной и волновой теорий в химии. Эти достижения, с одной стороны, хорошо подтверждаются фактами химии, в частности органической химии, с другой стороны открывают новые возможности объяснения фактов и, что еще важнее для практики, новые возможности предсказания.

СОВРЕМЕННОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ЗАДАЧИ ДАЛЬНЕЙШЕЙ РАБОТЫ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОМУ РАЗВИТИЮ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Теория химического строения явилась дальнейшим развитием и конкретизацией в применении к химии атомно-молекулярного учения. А. М. Бутлеров, твердо стоя на материалистической позиции, считая атомы и молекулы реально существующими телами, говорит в своей теории о том, что атомы в молекуле связаны друг с другом в определенном порядке (именно это он называл химическим строением), что свойства вещества зависят от природы атомов, входящих в его молекулу, от их числа и от химического строения, и, наконец, о том, что свойства каждого атома зависят от состава и строения всей молекулы. Стереохимия, основная идея которой тоже дана Бутлеровым, дополнила теорию химического строения учением о том, как атомы физически расположены в пространстве, занимаемом молекулой. Таким образом было создано законченное учение о построении молекул из атомов. Это учение послужило основой быстрого развития органической химии, как науки, и органической химической промышленности, как важнейшего практического приложения этой науки.

В начале 20-го века появилась электронная теория строения атомов. Было доказано, что атомы химических элементов представляют сложные системы, составленные из еще более мелких частичек—атомных ядер и электронов. Это дало повод ученым идеалистического направления прийти к выводу, что раз атомов, как неделимых дальше и неизменных частичек материи нет,—значит, и материй нет, она исчезла; остались только наши ощущения (махизм). В 1909 г. В. И. Ленин в своей книге „Материализм и эмпириокритицизм“ разъяснил, что материя есть объективная реальность, существующая неза-

висимо от нашего сознания и познаваемая нами через наши органы чувств. Новые открытия физики и химии вовсе не означают, что материя исчезла. „Исчез только предел, до которого мы знали материю. Наше знание стало глубже“. Мы узнали новые формы материи с новыми закономерностями движения. Об электронах, которые представляют такие же материальные частицы, как и атомы, Ленин сказал: „Электрон так же неисчерпаем, как и атом“.

Это предсказание вполне подтвердилось. Волновая теория показала, что, действительно, электроны тоже представляют сложные системы. Выяснилось также, что законы движения электронов в атомах и молекулах сложнее, чем физики думали раньше. В буржуазной науке это опять было использовано в интересах идеализма. Выполняя социальный заказ буржуазии, многие ученые капиталистических стран стали говорить, что ни атомов, ни электронов на самом деле нет, они представляют только „мыслимые образы“, что „атом есть каркас математических формул“. Некоторые делают как-будто уступку материализму и признают объективное существование электронов, но уверяют, что законы движения электронов принципиально непознаваемы или даже, что электроны вовсе не подчиняются каким-либо объективным закономерностям, а обладают „свободой воли“.

Несколько лет тому назад идеалистические течения, главным образом в виде так называемой „теории электронного резонанса“, имели широкое распространение даже среди советских химиков. В настоящее время идеалистические теории у нас разбиты. Советские химики не сомневаются в том, что молекулы, атомы, электроны;—все это реально существует. Молекулы, атомы, электроны в своем движении, в своих изменениях подчиняются определенным закономерностям и эти закономерности познаваемы. Молекула каждого вещества имеет определенное строение; мы можем определить это строение и, зная строение молекулы, можем разбираться в реакциях, в которые вступает вещество при тех или иных условиях.

Так как молекула всякого вещества непосредственно состоит из атомов, а о порядке, в котором атомы связаны друг с другом, говорит теория химического строения, разработанная А. М. Бутлеровым, то этой теорией мы и должны прежде всего руководствоваться при изучении органических соединений. Современные электронно-квантовые теории только дополняют теорию химического строения и классическую стереохимию; они главным образом уточняют понимание природы химических связей, что очень помогает, конечно, выяснению механизма реакций и раскрытию законов взаимного влияния атомов. Однако основные положения теории А. М. Бутлерова остаются в силе.

В резолюции совещания советских химиков, проведенного Академией Наук СССР в 1951 г., говорится:

„Совещание отмечает, что важнейшей задачей теоретической органической химии является творческое развитие учения Бутлерова, углубление и расширение его основных положений в свете современных представлений о строении вещества. Развитие теоретической органической химии и, в первую очередь, развитие теории химического строения должно происходить в решительной борьбе против идеалистических и механических теорий в химии на основе мировоззрения диалектического материализма“.

Дальше находим:

„Для решения задач теории химического строения необходимо шире привлекать, наряду с блестяще оправдавшими себя химическими путями и методами исследования, все достижения смежных дисцип-

лин и в первую очередь — современной физики со всем богатством ее экспериментальных и теоретических методов“.

В заключительной части резолюции сказано:

„Совещание призывает химиков, а также ученых, работающих в смежных областях физики, к дальнейшему творческому развитию теории химического строения А. М. Бутлерова на основе диалектического материализма, руководствуясь гениальными работами И. В. Сталина и его указаниями о роли и значении передовой науки в развитии общества, о роли и значении практики в развитии науки. Совещание призывает советских химиков к всемерному развитию теоретической химии, к широкому внедрению результатов работ в народное хозяйство“.

Литература

1. Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии, 1951.
2. Гумилевский Л. Александр Михайлович Бутлеров, 1951.
3. Зелинский Н. Д. и Азарян М. М. Великий русский химик А. М. Бутлеров, 1949.
4. Состояние теории химического строения в органической химии. Всесоюзное совещание 11—14 июня 1951 г. Стенографический отчет, 1952.
5. Цветков Л. А. Великий русский химик А. М. Бутлеров, 1949.

Кафедра органической химии
Томского государственного университета
имени В. В. Куйбышева

ЛОМОВ Н. И.

ВЗГЛЯДЫ Я. И. МИХАЙЛЕНКО НА ПРИРОДУ РАСТВОРОВ

Исследованиями русских ученых в области растворов сделан огромный вклад в развитие мировой науки. Русские ученые всегда уделяли большое внимание этому сложному и весьма важному разделу физической химии.

На русскую школу физико-химиков, работающих в области растворов, наложила отпечаток исключительная глубина идей и широта взглядов основоположников этой школы М. В. Ломоносова, Д. И. Менделеева, Г. И. Гесса.

Обширные исследования растворов, сделанные Д. И. Менделеевым привлекли внимание целого ряда русских и зарубежных ученых к этой области. Однако, в целом ряде работ буржуазных химиков (1, 2) и даже наших советских допускается неправильное объяснение влияния русских ученых на развитие учения о растворах.

В этом отношении значительный интерес представляют работы и взгляды Я. И. Михайленко, ибо в его работах мы встречаемся с влиянием западной школы и нашей русской школы физико-химиков.

Научные взгляды Якова Ивановича Михайленко формируются под влиянием двух гениев русской химической мысли — А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева.

Родился Я. И. Михайленко 18 октября 1864 г. в Киеве в семье купца II гильдии. В 1882 г. он окончил с золотой медалью третью Киевскую гимназию и поступил на естественное отделение физико-математического факультета Киевского Университета. После окончания Университета в 1888 г. Я. И. Михайленко был на год командирован в лабораторию С. Петербургского Университета (3). Год пребывания в лаборатории С. Петербургского Университета, который являлся в этот период крупнейшим центром развития физической химии, оказал большое влияние на выбор научной тематики для дальнейшей работы Я. И. Михайленко. Здесь были выполнены Д. И. Менделеевым замечательные работы по растворам, здесь проводил свои исследования упругости пара бинарных систем Д. П. Коновалов, здесь работал в области исследования кинетики этерификации Н. А. Меншуткин — все трое были сторонниками химической теории растворов.

Первоначальная научная деятельность Я. И. Михайленко протекала под непосредственным руководством А. П. Эльтекова. Под его руководством была начата первая работа Я. И. Михайленко (4). Эта работа была закончена после смерти А. П. Эльтекова.

Дальнейшая работа Я. И. Михайленко протекала под руководством ученика А. М. Бутлерова С. Н. Реформатского. Работы Я. И. Михайленко, выполненные в этот период (5, 6), непосредственно примыкают к работам С. Н. Реформатского (7).

Но затем, продолжая работать в лаборатории С. Н. Реформатского, Я. И. Михайленко меняет тематику и начинает исследования растворов.

На выбор этой тематики сильное влияние оказали работы Д. И. Менделеева и Д. П. Коновалова, с которыми он познакомился будучи практикантом Петербургского Университета, а также тот общий интерес к физической химии, который был вызван работами Д. И. Менделеева, Н. Н. Бекетова, Д. П. Коновалова, Вант-Гоффа, Рауля и др.

При первоначальном знакомстве с работами Я. И. Михайленко по растворам трудно установить, последователем какой теории в области растворов он был. Мы считаем, что наиболее правильным рассмотреть общую точку зрения на растворы, так как частности не могут иметь решающего значения. Для этого сравним взгляды Д. И. Менделеева и Я. И. Михайленко на растворы.

Взгляды Д. И. Менделеева на растворы отличаются исключительной широтой, он рассматривал вопрос о растворах, как часть вопроса об определенных и неопределенных соединениях. Он считал, что ни физическая теория растворов ни химическая не исчерпывают вопроса о растворах, и что только на основе изучения свойств и движения атомов будет создана более общая теория растворов. В основах химии Д. И. Менделеев пишет: „Две указанные стороны растворения и гипотезы, до сих пор приложенные к рассмотрению растворов, хотя и имеют отчасти различные исходные точки, но без всякого сомнения, современем, по всей вероятности, приведут к общей теории растворов, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями, ибо лишь от свойств и движения атомов, определяющих химические взаимодействия, зависят свойства и движения частиц, составленных из атомов и определяющих физические соотношения“ (8).

Посмотрим, каковы взгляды Я. И. Михайленко. В магистерской диссертации (9) он пишет: „В общем и та и другая теории, хотя и разными путями, идут к одной и той же цели, именно доказать, что разграничение между растворами и химическими соединениями есть чисто формальное, служащее лишь для целей классификации, и что оба типа ассоциации суть отдельные случаи равновесия между компонентами ассоциации—равновесие, подчиняющееся одним и тем же законам“ (стр. 1). Несколько далее: „Ни тот ни другой взгляд не исчерпывают вопроса о состоянии растворенных тел. Возможно, что растворимые тела находятся в растворе в виде гидратированных ионов“ (стр. 17).

Таким образом, оба автора считают, что обе имеющиеся теории не исчерпывают вопроса, хотя каждая из них отражает ряд закономерностей, одна для разбавленных, другая для концентрированных растворов. Я. И. Михайленко является сторонником широкой постановки вопроса о растворах, характерной для русских химиков, работающих в области растворов, основоположником которой был Д. И. Менделеев. В своих исследованиях Я. И. Михайленко пользуется в равной степени положениями обеих теорий.

Так в работе „Об упругости пара растворов“ (10) им было выведено соотношение между парциальной плотностью раствора и растворителя и их упругостями пара
$$\frac{S_0}{S_1} = \frac{P_0}{P_1}$$
. При выводе сделано допущение, что между растворителем и растворенным телом нет химического взаимодействия. Применение этого соотношения на

практике показало, что оно применимо только к разбавленным растворам, и то не ко всем, и неприменимо для концентрированных, а особенно для растворов солей, образующих кристаллогидраты. Сами экспериментальные данные опровергают исходное предположение и подчеркивают положения, высказанные Д. И. Менделеевым. Применяя на практике полученные соотношения к ряду солей, Я. И. Михайленко приходит к выводу: „В ненасыщенных растворах находятся наиболее прочные гидраты, могущие устоять против диссоциирующей способности растворителя“ (9). Автор считает, что сравнение парциальных плотностей с упругостями паров раствора и растворителем может служить методом определения химического взаимодействия между растворителем и растворенным телом. Он пишет „Метод сравнения порционных плотностей растворителя в жидкой и газообразной фазах, не затрагивая совершенно вопроса, в каком состоянии находится растворенное тело,—в виде ионов или в виде нейтральных молекул—решает вопрос о том, весь ли растворитель ассоциирован с растворенным телом по типу раствора или часть ассоциирована по типу химического соединения“ (9).

Рассматривая работы Я. И. Михайленко в области растворов, мы не можем согласиться с высказыванием по этому вопросу В. И. Семишина (11). В работе „Я. И. Михайленко“ он утверждает: „Я. И. в области растворов целиком стоял на позициях физической теории Вант-Гоффа—Аррениуса—Нернста“. Выше приведенные высказывания Я. И. Михайленко о растворах показывают несостоятельность данного утверждения. Далее В. И. Семишин пишет: „Экспериментальному искусству в этой области (области растворов, Н. Л.) Яков Иванович обучался в лаборатории проф. Кальбаума (Базель), проводя обширные исследования над упругостью пара растворов тростникового сахара, в зависимости от концентрации и температуры“. Основным фактом, на котором основывает В. И. Семишин это заключение, является поездка Я. И. Михайленко в 1900 г., во время летних каникул, в лабораторию Кальбаума. Но во-первых, эта поездка состоялась в 1900 г., когда Я. И. Михайленко уже в течение 10 лет вел самостоятельную научно-исследовательскую работу, и в течение нескольких лет работал в области растворов. Им были опубликованы две печатные работы (13, 14), где мы встречаемся с новым теоретическим и экспериментальным материалом. Во-вторых, Я. И. Михайленко работал в лаборатории Кальбаума после того, как целый год работал в лаборатории Н. А. Меншуткина. Как раз, в период практики Я. И. Михайленко в лаборатории Н. А. Меншуткина, последним был выполнен ряд работ в области кинетики, которые считаются классическими. Работая в лаборатории Н. А. Меншуткина, Я. И. Михайленко знакомился и с другими лабораториями. Кроме того знакомство с работами таких мастеров эксперимента, как Д. И. Менделеев, Н. А. Меншуткин и Д. П. Коновалов, являлось хорошей школой экспериментального мастерства. Не случайно, что Я. И. Михайленко для определения плотности растворов широко пользуется методом Д. И. Менделеева и также широко пользуется его опытными данными. Еще до работы у Кальбаума Я. И. Михайленко определяет удельные веса жидкостей по методу Д. И. Менделеева, например, растворов анилина в эфире для различных концентраций. При этом сам автор в магистерской диссертации указывает, что определения плотностей жидкостей является более тонкой работой, чем определения упругости пара методом кипения. Он пишет: „За образец я избрал работу Менделеева „Рассуждение о соединении спирта с водой“ 1865 г. Так как парциальные плотности растворителя с измене-

нием концентрации раствора меняются вообще очень мало и так как желательно было исследовать растворы также и слабые и, притом в растворителях часто летучих, то к возможно точному определению удельных весов были приложены особые старания" (9). В отношении метода определения упругости пара в приборе Кальбаума (который кстати сказать был видоизменен им). Он пишет: „Из всех существующих методов измерения упругости пара был избран метод кипения, как достаточно точный и в то же время наиболее простой и легче других выполнимый в обстановке обыкновенной химической лаборатории". На основании работ выполненных Я. И. Михайленко и приведенных высказываний мы можем судить, что трехмесячная работа в лаборатории Кальбаума никак не могла служить „школой экспериментального мастерства". Эта поездка Я. И. Михайленко за границу, как и большая часть поездок этого времени, была вызвана лучшей материальной обеспеченностью западных лабораторий. Выше приведенное утверждение В. И. Семишина противоречит его же собственному утверждению, что в своей экспериментальной работе Я. И. Михайленко руководствовался работой Д. И. Менделеева: „Исследование растворов по их удельному весу".

Работы в области растворов были начаты Я. И. Михайленко в 1898 г. и продолжались в основном до 1912 г., хотя он в это же время работал и в других направлениях. Его магистерская диссертация, которая была закончена уже в Томске в 1905 г., является обобщением предшествовавших работ в области растворов. В ней уделяется большое внимание исследованию зависимости между плотностью раствора и упругостью пара, между плотностью раствора и осмотическим давлением, плотностью и молекулярным весом. Мы уже касались общего взгляда на растворы, который развивает Я. И. Михайленко. Следует отметить, что во всех его работах основной, исходной и определяющей величиной взят удельный вес, из которого определяется парциальная плотность, так же как и в работах Д. И. Менделеева. Касаясь вопроса об осмотическом давлении растворов, Я. И. Михайленко считает, что теория осмотического давления является важной составной частью вопроса о растворах. При этом он считает, что как учение о растворах в целом, так и осмотическая теория должны быть основаны на принципах термодинамики. Он был одним из активных сторонников приложения термодинамики к химии.

В одной из своих работ (10) он указывает: „Введение термодинамики в химию, без всякого сомнения составляет эпоху в истории химии и пока преподавание термодинамики и физической химии не вошло в круг наук, составляющих школу химика, напоминание о важности и образовательном значении этих наук едва ли можно считать излишним".

Принцип применения термодинамики к растворам, как показало дальнейшее развитие учения о растворах, оказался весьма плодотворным. Творцы физической теории растворов применили его в области разбавленных растворов, где термодинамические отношения наиболее просты. Это обратило на физическую теорию всеобщее внимание. Но область разбавленных растворов не удовлетворяла химиков. Ставится задача применения принципов термодинамики и к концентрированным растворам, т. е. той области, где положения химической теории оказались наиболее плодотворными. Соотношения в этой области оказались более сложными и применение термодинамики к концентрированным растворам, стало возможным только на более высоком этапе развития термодинамики и на основе химической теории растворов. Это показало развитие теории растворов

русскими и советскими химиками: Н. Д. Зелинским, И. А. Каблуковым, В. А. Плотниковым, Н. А. Изгарышевым, А. Ф. Капустинским, М. И. Усановичем, Е. Н. Гапоном. В 1941 г. А. Ф. Капустинский предложил метод расчета теплоты сольватации ионов. В 1947 г. Е. Н. Гапону удалось частично продолжить работу, начатую А. Ф. Капустинским. Он показал, что для ионов, имеющих электронную структуру, подобную электронной структуре инертных газов, можно получить еще более стройное выражение для теплоты гидратации. Я. И. Михайленко в работе „Соотношение между упругостью пара раствора и его осмотическим давлением“ (10), стремится дать такое соотношение между упругостью пара и осмотическим давлением, которое оказалось бы применимым к растворам, какой угодно концентрации. Этим отличается его формула для работы осмотического давления от формулы Вант-Гоффа. Формула работы осмотического давления была выведена Я. И. Михайленко тремя способами: 1) при помощи изотермического кругового процесса; 2) применением положения о термодинамическом потенциале; 3) при помощи формулы Н. Н. Шиллера. Вывод соотношения, примененного к растворам любых концентраций говорит за то, что автор стремится выйти из рамок физической теории, весь ход работ и полученные данные в области растворов показывают, что область применения физической теории растворов крайне ограничена. Выведенные на основе ее простые соотношения $\frac{S_0}{S_1} = \frac{P_0}{P_1}$ имеет большое число отступлений и при-

менимы только в области разбавленных растворов. Применение этого соотношения для определения осмотического давления, молекулярного веса и упругости пара во всех случаях дает отклонение. Работы в области растворов подтверждают высказанное мнение Д. И. Менделеева о том, что ни та ни другая теория в том состоянии, в каком они находились, не исчерпывают вопроса. Однако химическая теория явилась более общей и близкой к современным взглядам, хотя она и не давала количественных соотношений.

В непосредственной связи с работами по растворам находятся работы по изучению твердых кристаллогидратов. В работе „Действие металлического магния на кристаллогидраты солей. Влияние на течение реакции безводных солей“ Я. И. Михайленко (14) пишет: „Сравнивая действие на кристаллогидраты и водные растворы солей, приходим к заключению, что существует полная аналогия между водой, связанной с молекулой соли по типу кристаллогидрата, и водой, связанной по типу раствора“. В этой работе на основе данных, взятых из литературы и полученных самим автором, показано, что целый ряд минеральных солей, находящихся в растворе, активируют воду, делают ее способной реагировать с магнием. Автором показано, что твердые кристаллогидраты хорошо реагируют с магнием и что этот процесс также активируется солями. Остановившись на общности взгляда Я. И. Михайленко и Д. И. Менделеева, в части касающейся общих положений теории растворов, мы не можем утверждать, что он являлся последователем Д. И. Менделеева по всем вопросам теории растворов. К таким вопросам, где мы имеем расхождение следует отнести взгляды на определенные и неопределенные соединения и отношение к теории электролитической диссоциации. Д. И. Менделеев не придавал большого значения теории электролитической диссоциации. Теория Аррениуса в ее первоначальном виде имела целый ряд недостатков, которые вытекали из игнорирования взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Позднее, благо-

даря работам И. А. Каблукова, В. А. Кистяковского эти недостатки постепенно устраняются.

Я. И. Михайленко выступает сторонником теории электролитической диссоциации с теми дополнениями, которые были сделаны И. А. Каблуковым, В. А. Кистяковским, на основе гидратной теории Д. И. Менделеева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работы Д. И. Менделеева по растворам обратили внимание большого числа химиков к этой важной, но мало изученной области.

На западе ведутся преимущественно исследования разбавленных растворов и разрабатывается физическая теория растворов.

Русские ученые, следуя взглядам Д. И. Менделеева, стремятся своими исследованиями охватить более широкий круг вопросов и высказывают положения, на которых должна быть создана более общая теория растворов. В работах Я. И. Михайленко мы видим также стремление преодолеть односторонность физической теории растворов на основе взглядов Д. И. Менделеева на растворы.

Литература

1. Вальден П. И. Теории растворов в их исторической последовательности. Петроград, 1921.
2. Мур. История химии. М.-Л. (перевод с английского).
3. Личное дело профессора Михайленко Я. И. Томск. Обл. архив, фонд 194—1, дело 307.
4. Михайленко Я. И. К изучению реакции воды в присутствии окиси свинца на бромистые соединения непредельных углеводородов ЖРФХО, 27, 54, 1895.
5. Михайленко Я. И. Действие цинка на смесь бромизомасляного эфира и муравьиного эфира. ЖРФХО, 30, 466, 1898.
6. Михайленко Я. И. и Яворский В. П. Действие цинка на смесь бромизомасляного эфира и муравьиного эфира. ЖРФХО, 34, 323, 1900.
7. Реформатский С. Н. Получение и свойства α,α' -диметил β -оксиглутаровой кислоты. ЖРФХО, 30, 453, 1898.
8. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 8, стр. 386.
9. Михайленко Я. И. К вопросу о соотношении между парциальной плотностью растворителя в растворе и упругостью пара раствора. Киев, 1905 г., стр. 1, 2, 19, 113.
10. Михайленко Я. И. Об упругости пара растворов. Соотношение между упругостью пара раствора и его осмотическим давлением. Теория осмотического тока. Киев 1902 г. стр. 11.
11. Семишин В. И. Яков Иванович Михайленко. Усп. Хим. 12, 480, 1943.
12. Михайленко Я. И. О связи между плотностью и осмотическим давлением. Теория осмотического тока. Университетские известия. Киев. 1899 г., стр. 39.
13. Михайленко Я. И. О связи между упругостью пара и плотностью. Новый метод определения молекулярного веса по плотности растворов. Университетские известия. Киев 39, 20, 1899.
14. Михайленко Я. И. и Мушинский Н. Г. Действие металлического магния на кристаллогидраты солей. Влияние на течение реакции безводных солей. Труды 1-го Менделеевского съезда 1907 г., стр. 317.

Кафедра органической и физической химии
Томского медицинского института
имени В. М. Молотова

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия

Стибнев А. Т.—Влияние некоторых добавок на скорость восстановления окиси железа водородом	3
Серебренников В. В. и Серебренникова И. А.—О некоторых термодинамических особенностях актинидов	9
Серебренников В. В., Большакова Л. М. и Трушкин Н. М. —О триоксалаатах некоторых трехвалентных металлов	16
Серебренников В. В., Падалка М. А. и Левин И. С.—О распределении нитрата четырехвалентного церия и некоторых нитратов других элементов между азотнокислым раствором и эфиром	26

Физическая химия

Болдырев В. В., Яковлев Л. К. и Маняхина В. Н.—Влияние предварительной обработки на скорость термического разложения оксалата свинца	44
Катаев Г. А.—Опыт расчета потенциалов ионизации с учетом поляризации ионов и сил отталкивания	50
Катаев Г. А.—Кинетика гетерогенных реакций в присутствии жидкой фазы	56
Майдановская Л. Г., Кайгородов Л. А. и Колосов А. С.—Каталитическая активность серебряного катализатора, полученного методом активированной адсорбции	67
Майдановская Л. Г. и Глумов И. Л.—К вопросу об извлечении фенола из разбавленных водных растворов	79
Майдановская Л. Г., Куликова Р. М., Рябченко Г. Ф. и Колосова Е. А.—Адсорбция водорода и некоторых электролитов на окиси бериллия	87
Майдановская Л. Г., Панфилов И. А. и Захарова Р. Д.—Адсорбция водорода и некоторых электролитов на окиси железа	93
Сакович Г. В.—Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время	103
Белобородова Л. Г.—Прибор для определения температуры воспламенения хлопчатобумажных тканей	111

Органическая химия

Попов П. П. , Нестерова Н. Р., Шмидт В. А. и Ячменева М. А.—Двойные галогениды мышьяка и ароматических аминов	11
Попов П. П. и Сидоров В. А.—Двойные бромиды пиперидина с мышьяком и сурьмой	11
Тронов Б. В. и Глуховская Р. Д.—Электрохимическое исследование реакции комплексообразования фенола с карбонильными соединениями	123
Малоземов М. С.—Обобщенные формулы расчеты гидролиза солей	127

Аналитическая химия

Угольников Н. А. и Глуховская Р. Д.—Меркуриметрический метод определения хлора в ДДТ и его дустах	143
Угольников Н. А. и Галкин Д. Е.—Потенциометрический метод определения сульфатов	147
Угольников Н. А. и Гапонова М. Г.—Потенциометрический метод определения серы в пирите	153

История химии

Тронов Б. В.—Великий русский органик А. М. Бутлеров—основоположник теории химического строения	157
Ломов Н. И.—Взгляды Я. И. Михайленко на природу растворов	181

К306998. Сдано в набор 19/XI-54 г.

Подписано к печати 22/X-55 г.

Бумага $70 \times 108 \frac{1}{16} = 5,9$ бум. л., 16,1 печ. л.

Заказ 8320-55 г. Тираж 500. Цена 11 р. 50 к.

Томск, типогр. № 1 Полиграфиздата, Советская, 47.



ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
30	15 сверху	растворяется	растворяются
107 108	1 снизу 2 сверху	$e^{\frac{n-1}{n}}$	$e^{-\frac{n-1}{n}}$
168	13 сверху	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-)_{\text{n}} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-) \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
170	2 снизу	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$
175	6 снизу	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}=\rightarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \rightarrow \end{array}$
187	11 и 12 снизу	Малоземов М. С.—Обобщен- ные формулы расчета гидро- лиза солей.....127 Аналитическая химия	Аналитическая химия Малоземов М. С.—Обобщен- ные формулы расчета гидро- лиза солей127

566101

Томский госуниверситет 1878



Научная библиотека 00854434