



**ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

275

**ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ, КИНЕТИКА
И РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ**

1 р.

Вестн. Харьк. ун-та, 1985, № 275, 1—97.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР



ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 275

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ, КИНЕТИКА
И РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Основан в 1970 г.

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ
«ВИЩА ШКОЛА»
1985

Вестник Харьковского университета.—Х.: Вища шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1985.—№ 275. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах. 97 с.

Вестник содержит статьи, посвященные вопросам физико-органической химии, комплексообразования и ионных равновесий в растворах.

Нормативные материалы приведены по состоянию на 1 января 1985 г.

Для специалистов и научных работников.

Редакционная коллегия: Д. Н. Грицап (отв. ред.), А. П. Радченкова (отв. секр.), В. В. Александров, А. А. Бугаевский, Н. Т. Гладких, И. К. Ищенко, В. Ф. Лаврушин, В. Н. Толмачев

Печатается по решению ученого совета химического факультета Харьковского университета (протокол № 1 от 21 января 1984 г.)

Адрес редакционной коллегии: 310077, Харьков-77, пл. Дзержинского, 4, университет, химический факультет, тел. 40-17-73

Редакция естественнонаучной литературы

**ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ВОДА —
ТЕТРАЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР
288,15—318,15 К**

Свойства растворов электролитов в смешанных водно-органических растворителях во многом зависят от природы исходных компонентов и характера межмолекулярных взаимодействий в самом смешанном растворителе.

Чтобы установить наличие или отсутствие взаимодействия между компонентами растворителя, определить характер взаимодействия, используют различные методы физико-химического анализа [1]. Одним из высокочувствительных методов физико-химического анализа является вискозиметрический метод.

Рассмотрим вязкость системы вода — тетраэтиленгликоль в интервале температур 288,15—318,15 К.

Тетраэтиленгликоль — гомолог гликолей ряда $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH}$. В этом ряду наиболее изучен этиленгликоль и его водные растворы, гораздо меньше полиэтиленгликоли и их водные растворы, между тем использование их в практических и научных целях расширяется.

Предполагается, что свойства водных растворов полиэтиленгликолей обусловлены их способностью создавать специфические структуры при растворении в воде [2].

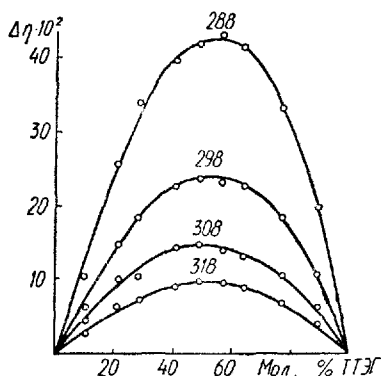
Исходные растворители предварительно подвергли очистке: воду — двойной перегонке, тетраэтиленгликоль — по методике [3]. Смешанные растворители готовили весовым методом. Чтобы ускорить достижение в растворах равновесия, их подвергали тепловой обработке при 378,15 К. Динамическую вязкость определяли с помощью вискозиметра Оствальда закрытого типа, точность термостатирования $\pm 0,05^\circ$. Погрешность определения вязкости $\pm 0,2\%$.

Динамическая вязкость системы вода — тетраэтиленгликоль при различных температурах и соотношениях компонентов (таблица) во всем концентрационном интервале с ростом температуры уменьшается.

Зависимость вязкости от состава растворителя нелинейная и выпуклая от оси состава при всех изученных температурах. Динамическая вязкость водных растворов тетраэтиленгликоля резко возрастает до содержания тетраэтиленгликоля около 50 мол. %, а затем меняется незначительно.

При рассмотрении физико-химических свойств смешанных растворителей от их состава удобнее пользоваться избыточно-

ми величинами, так как отклонение абсолютной величины от аддитивной вызвано наличием различных видов межмолекулярного взаимодействия между компонентами смеси.



Вид изотерм отклонения вязкости от аддитивности свидетельствует о том, что в системе вода — тетраэтиленгликоль имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие (рисунок). На изотермах отклонения вязкости от аддитивности наблюдается экстремум, который уменьшается с ростом

Концентрационная зависимость отклонения динамической вязкости от аддитивности при Т, К

Отношение количества вещества к массе растворителя ТЭГ	Температура, К			
	288,15	298,15	308,15	318,15
9,72	12,40	7,53	5,27	3,59
21,37	27,60	17,22	11,40	7,40
27,41	37,65	21,10	13,80	8,75
40,86	46,45	26,85	17,27	11,10
48,92	50,59	29,28	18,52	12,08
56,82	54,27	30,92	19,24	12,85
64,09	56,30	32,21	19,72	13,31
77,36	58,10	33,60	20,35	13,75
88,98	58,80	34,15	20,73	13,95
100,00	59,20	34,46	20,98	14,04

температуры. Зависимости, подобные полученным, мы обнаружили также при изучении водных растворов этиленгликоля и диэтиленгликоля [4]. Сильное межмолекулярное взаимодействие в водных растворах этиленгликоля и полиэтиленгликолей, в том числе тетраэтиленгликоля, подтверждают данные изучения этих систем методом ЯМР и ПМР [5, 6].

Межмолекулярное взаимодействие в системе обусловлено образованием ассоциатов вода — спирт за счет водородных связей с участием гидроксильных групп и эфирного кислорода оксиэтильных групп.

Список литературы: 1. Филалов Ю. Я. Двойные жидкие системы. — К.: Техника, 1969. — 220 с. 2. Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. — М.: Химия, 1976. — 376 с. 3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 518 с. 4. Costeanu G., Landauer Ortansa, Matuscu Cornelia. Studiul viscositatii sistemului apadietilenlicol. Bull. Inst. politehn. Gh. Gheorghiu — Dej — Bucuresti, 1974, 36, N 2, 37—40. 5. Зинчен-

ко В. Д., Манк В. В., Моисеев В. А., Овчаренко Ф. Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в системе вода — полиэтиленгликоль. — Коллоид. журн., 1976, 38, с. 44—49. 6. Кудрявцев А. Б., Ермаков В. И., Загорец В. И. Исследование структуры системы вода — гликоль методом ПМР. — Журн. структур. химии, 1974, 15, с. 136—137.

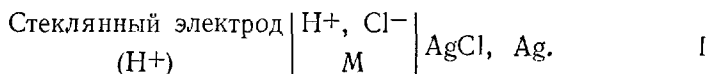
Поступила в редколлегию 11.12.83.

УДК 532.77+541.8, 541.13

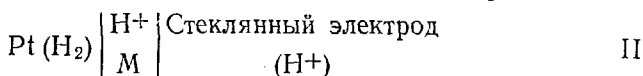
В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук, Л. Т. ЛЕБЕДЕВА

КИСЛОТНОСТЬ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ В 10 %-НОЙ СМЕСИ ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА С ВОДОЙ

В работе [1] показана применимость этого метода для определения кислотности в 30 и 50 %-ных смесях диметилацетамида (ДМА) с водой. Исследовалась э. д. с. цепи типа



Индикаторные электроды — стеклянные, обратимые к ионам водорода: ЭСЛ-63-07 и ЭСЛ-43-07, электроды сравнения — термоэлектроды хлорсеребряные [2]. Проверка водородной функции стеклянных электродов производилась в цепи без переноса типа



во всех исследованных буферных системах и в растворах хлористого водорода. Методика измерений и расчета подробно описана в работе [1,3]. Очистка и контроль чистоты растворителя производились, как указано в [4]. Вещества, используемые в работе, очищались по методикам, описанным ранее [5,6]. Для создания определенной концентрации Cl^- -ионов в буферные системы добавлялся хлористый калий. При расчетах величин pH принимали, что $\gamma_{\text{Cl}^-}^0 = \gamma_{\pm \text{HCl}}$. Значения $\gamma_{\pm \text{HCl}}$ получены из измерений э. д. с. цепей без переноса I в растворах хлористого водорода в 10 %-ной смеси ДМА с водой. В таблице представлены величины $\overline{\text{pH}}_0$, $\lg \gamma_{\text{Cl}^-}^0$ и pA_H .

На практике кислотность обычно измеряют в цепях с переносом. Исследованные буферные системы мы применяли для установления возможности использования водных стандартных буферных растворов при измерениях кислотности в 10 %-ной смеси ДМА с водой методом э. д. с. цепей с переносом. В работе [7] приведена методика измерений и расчета.

Хорошее согласие между величинами pA_H и pH^* , полученными из измерений цепей с переносом, свидетельствует о том, что

Состав буферного раствора, моль/кг	$\overline{pH}_0$	$-\lg(C)^0$	pH	$\overline{pH}^M$	$\Delta pH_{1/2}^M$	$\overline{pH}_f^M = 15 \text{ сут}$
Пара-толуолсульфоновая кислота 0,03 м	2,06	0,07	1,99	2,04	0,26	2,23
Гидроксид натрия 0,15 м	2,93	0,06	2,87	2,88	0,08	2,89
Салициловая кислота 0,015 м	4,16	0,06	4,10	4,13	-0,01	4,13
Салициловый натрий 0,015 м	4,12	0,09	4,03	4,06	0,04	4,06
Бензойная кислота 0,015 м	8,83	0,06	8,77	8,73	0,01	8,77
Бензойнокалийный натрий 0,05 м	10,58	0,05	10,53	10,49	-0,11	10,37
Кислый фталевый калий 0,04 м						
4-аминопиперидин 0,02 м						
НСI 0,02 м						
Пиперидин 0,02 м						
НСI 0,01 м						

$\overline{pH}^M$, $\Delta pH_{1/2}^M$, $\overline{pH}^M$ усредненные результаты измерений с использованием водных стандартных буферных растворов (рН — 3,56; 4,01; 6,86; 9,18)

водные стандартные буферные растворы могут быть использованы для измерений кислотности в 10 %-ной смеси ДМА с водой и что жидкостный потенциал в исследуемой области рН остается постоянным.

Как видно из таблицы, предлагаемые буферные растворы охватывают широкую область рН ($2 \leq pH \leq 10,5$), довольно устойчивы во времени ($\overline{pH}^M$), имеют небольшие значения чисел разбавления ($\Delta pH_{1/2}^M$). Все это позволяет рекомендовать исследованные буферные системы для измерений кислотности в системе вода-ДМА.

Список литературы: 1. Лебедева Л. Т., Александров В. В., Бережная Т. А. Гарагуля Н. И. Кислотность буферных растворов в смесях диметилацетамида с водой. Деп. ОНИИТЭХИМ 1661—78 от 25 мая 1978 г. 2. Janz G. I. Taniguchi, The silver—silver Halide Electrodes. Chem. Rev., 1953, 53, N 3, p. 397—405. 3. Александров В. В., Бережная Т. А. и др. Кислотность буферных растворов в 30-, 50- и 70%-ных смесях ацетона с водой. — Деп. ВИНТИ 513—76 от 18 февраля 1976 г. 4. Reid D. S. et Vincenti C. A. Electrochemistry in the amides. — Journ. Electroanal. Chem., 1968, 18, p. 427—465. 5. Методы приготовления растворов индикаторов и буферных растворов. ГОСТ 4919—68. Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР. — М., 1971. 6. Осипенко Л. К. Кислотность растворов в смешанных растворителях с низкими диэлектрическими проницаемостями: Автореф. дис.... канд. хим. наук. — Х. 1971. — 36 с. 7. Александров В. В., Лебедева Л. Т. Исследование кислотности растворов в 30- и 50%-ных смесях диметилацетамида с водой. — Деп. ОНИИТЭХИМ 142хп — Д81. 25.10.81.

Поступила в редколлегию 17.11.83.

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, д-р хим. наук, *Е. Н. ГЛАЗКОВА*, канд. хим. наук, *Г. А. ИЗМАЙЛОВА*, канд. хим. наук

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНΟΣЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Создание технологических автоматических линий обуславливает необходимость разработки и совершенствования перспективных методов и средств аналитического контроля.

Наиболее перспективным методом анализа электролитов гальванохимического производства является электрометрический метод с использованием ионоселективных электродов в качестве датчиков для систем автоматического контроля, позволяющий получить информацию о состоянии растворов в ходе технологического процесса.

Необходимо отметить высокую чувствительность, точность, воспроизводимость результатов, быструю и простую химическую подготовку пробы, возможность определения одновременно нескольких веществ при использовании ионоселективных электродов в качестве датчиков информации. Особенность электрометрического метода анализа — процессы легко программируются и автоматизируются. Применение ЭВМ для сбора и обработки данных позволит существенно повысить технико-экономическую эффективность аналитических работ.

Задача данной работы — исследовать возможность автоматизации контроля за ходом процесса химического меднения диэлектриков в щелочных растворах, содержащих формальдегид в качестве восстановителя и тартрат в качестве лигандов ионов Cu^{2+} .

В основе процесса химического меднения лежит автокаталитический процесс восстановления двухвалентной меди формальдегидом [1]: Cu^{2+} (комплекс) + $2\text{CH}_2\text{O} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2 + 2\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$. Медь выделяется на поверхностях диэлектриков и, покрывая их, катализирует дальнейшее протекание реакции, благодаря чему рост медной пленки непрерывно продолжается. Окисляемость формальдегида до муравьиной кислоты возрастает с повышением щелочности среды, поэтому рН растворов химического меднения рекомендуется поддерживать в пределах 11,0—12,5 [2, 3].

Для контроля за количественными изменениями в растворе мы исследовали электроды, специфичные к H^+ , Cu^{2+} , а для контроля окислительно-восстановительного состояния системы — окислительно-восстановительные электроды различных марок. Электрометрический метод анализа использовали в двух его разновидностях: прямая и косвенная потенциометрия (потенциометрическое титрование).

Для потенциометрических измерений использовали цифровой вольтметр ИСЭТ-Си, индикаторными электродами служили ИСЭТ-Си, изготовленные по методике ЛГУ [4], стеклянные электроды с водородной функцией ЭСЛ-63-07, ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-11Г-04, окислительно-восстановительные электроды ЭПВ-1, ЭТПЛ-01М, ЭО-1. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Его заполняли насыщенным водным раствором КСl и соединяли с исследуемым раствором через электролитический ключ с 0,1 н раствором нитрата калия. Перед работой в модельных растворах меднения была проведена проверка электродной функции датчиков.

Как уже отмечалось, рН раствора меднения для нормального протекания процесса меднения должно быть не менее 11,0, поэтому рН раствора в ходе процесса необходимо постоянно контролировать. Для этой цели было изучено поведение стеклянных электродов ЭСЛ-63-07, ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-11Г-04 в растворах химического меднения при различном соотношении компонентов. Следует отметить, что наиболее стабильно работает электрод ЭСЛ-63-07, воспроизводимость результатов достаточно высокая, электрод инертен по отношению к раствору, поверхность электрода не загрязняется в процессе измерений металлической медью.

Мы исследовали поведение ИСЭТ-Си в растворах химического меднения при различном соотношении компонентов и установили, что Cu^{2+} — селективный электрод сохраняет электродную функцию в растворах химического меднения в отсутствие формалина. В присутствии формалина наблюдалась нестабильная работа электродов, это связано с тем, что в этих условиях на поверхности медного электрода протекают окислительно-восстановительные процессы и электрод ведет себя как окислительно-восстановительный. Таким образом, ИСЭТ-Си непригоден для использования его в качестве концентрационного датчика при прямых потенциометрических измерениях. Для определения концентрации Cu^{2+} мы использовали метод потенциометрического титрования, в основе которого лежит комплексометрическое титрование, в качестве титранта применяли раствор трилона Б (комплексон III). Комплекс меди с трилоном Б значительно прочнее тартратного [1, 5], для успешного проведения анализа рН раствора снижали до 3—4 с помощью раствора серной кислоты (1:5).

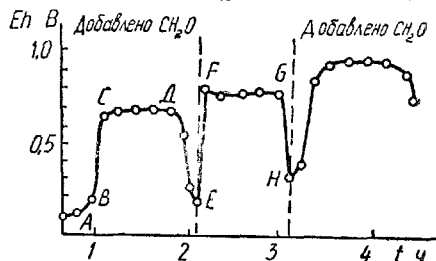
Окислительно-восстановительное состояние системы контролировали с помощью окислительно-восстановительных электродов. В условиях непрерывного ведения технологического процесса, т. е. при непрерывном изменении состава раствора, величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от концентрации реагирующих веществ, площади металлизированной поверхности и характеризует скорость протекания реакции [6]. Поэтому измерение окислительно-восстановительного потенциа-

ла позволит установить оптимальные условия проведения и регулирования процесса химического меднения и тем самым улучшить качество выпускаемых изделий.

Мы исследовали динамику установления потенциалов электродов ЭПВ-1, ЭТПЛ-01М и ЭО-01 в модельных растворах химического меднения и влияние концентрации компонентов на величину электродного потенциала. Установлено, что электрод ЭО-01 работает наиболее стабильно, результаты хорошо воспроизводятся, он инертен по отношению к раствору.

Экспериментальная кривая изменения окислительно-восстановительного потенциала во времени получена в ходе технологического процесса меднения диэлектриков (рисунок). При подаче в раствор формалина потенциал после некоторого индукционного периода (участок АВ) быстро возрастает до некоторого максимального значения (СД), которое характеризует установление стационарного процесса восстановления меди. Величина максимального значения потенциала и протяженность участка СД во времени зависят от концентрации формалина и площади металлизированной поверхности. Окончание окислительно-восстановительной реакции сопровождается резким уменьшением значения потенциала (ДЕ), причем на этом участке кривой отсутствует металлизация на поверхности диэлектрика. При введении следующей порции формалина ход изменения потенциала повторяется, но стационарный процесс восстановления меди устанавливается при более высоком значении потенциала. Это связано с уменьшением содержания меди в растворе за счет меднения диэлектрика, т. е. изменением соотношения концентрации восстановителя и окислителя. Участок кривой СД характеризует наиболее благоприятные условия для металлизации, поэтому загружать ванну деталями следует в промежуток времени, соответствующий этому участку. С момента времени, когда величина изменения потенциала становится отрицательной (участок ДЕ), что соответствует окончанию окислительно-восстановительной реакции, необходимо прекратить загрузку деталей и ввести новую порцию формалина. Возобновить загрузку можно при установлении стационарного процесса, т. е. в промежуток времени, соответствующий участку кривой FG.

Таким образом, предложенный нами способ контроля хода процесса химического меднения состоит в фиксации изменений потенциалов стеклянного и окислительно-восстановительного электродов (рН, Eh), погруженных непосредственно в ванну



Зависимость $Eh - t$ в растворе химического меднения в ходе технологического процесса

химического меднения, и периодическом отборе пробы и определении концентрации соли меди потенциометрическим титрованием.

Предложенный способ контроля апробирован в лабораторных условиях на модельных растворах химического меднения и в производственных условиях. Способ контроля может быть рекомендован для использования в системе автоматического контроля и коррекции процесса химического меднения диэлектриков. Управление системой контроля и коррекции возможно с помощью ЭВМ.

Список литературы: 1. Розовский Г. И., Вахьялис А. И. Химическое меднение.— Вильнюс, 1966.— 42 с. 2. Northworthy B. E. The theory and practice of electroless plating in electronics industry. Trans. Inst. Metal Finish, 1955, 55, N 1, p. 33—34. 3. Gargumurthy C. V. Investigation of the rate of chemical copper plating.— Indian Journ Technol, 1975, 13, N 2, p. 91—93. 4. Власов Ю. Г., Кочерегин С. Б., Ермоленко Ю. Е. Разработка и исследования ионоселективных электродов на медь (II) на основе Cu_2S-Ag_2S .— Журн. аналит. химии, 1977, 32, № 9, с. 1843—1845. 5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1971.— 453 с. 6. Епимахов В. Н., Куряшева Л. М., Мишенев Ю. М. Физико-химический контроль меднения печатных плат.— Журн. прикл. химии, 1977, 50, № 9, с. 1957—1962.

Поступила в редколлегия 12.12.83.

УДК 539.234

В. И. ЛАРИН, канд. физ.-мат. наук, В. Н. СУХОВ,
А. Л. САМСОНИК, канд. физ.-мат. наук

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ

Диаграммы состояния металлических систем — основа для изучения физико-химических свойств различных сплавов. Для их построения используются различные методы, например метод термического анализа, микроскопический и структурный анализ, измерения электропроводности, постоянной Холла, магнитных свойств, дилатометрия и другие, а также различные теоретические методы [1, 2]. Полное исследование диаграмм равновесия даже в простейшем случае бинарных систем требует применения комплекса указанных методов и связано с большим объемом экспериментальных исследований.

Приводим новую методику построения диаграмм состояния бинарных систем, основанную на использовании конденсированных пленок переменного состава. При препарировании пленок переменного состава путем испарения компонентов из отдельных источников и последующей конденсации на подложке можно получить изотермическое сечение диаграммы состояния в заданном интервале концентраций [3]. Рассмотрим возможность

получения пленок сплавов, в которых наряду с непрерывным набором составов можно получать также непрерывный набор состояний сплавов, отвечающий различным температурам, и, таким образом, построить диаграмму состояний.

Если испарение компонентов вести из двух протяженных источников, расположенных параллельно подложке, то на подложке образуется пленка сплавов, состав которых изменяется непрерывно от точки к точке. При этом линии равной концентрации располагаются параллельно проекции испарителей на подложке. Если после прекращения конденсации вдоль подложки создать градиент температуры в необходимом интервале, то в результате диффузионного отжига получим набор состояний сплавов, соответствующих заданному интервалу концентраций и температур. Следовательно, изменяя в необходимых пределах концентрацию компонентов (количество испаренных веществ) и задавая определенный температурный градиент, можно практически на одном образце получить набор состояний сплавов, отвечающий всей или выбранной области диаграммы состояния.

Для экспериментальной реализации изложенных представлений выбрали системы с различным типом диаграмм состояний: Bi—Sb (сигара), Bi—Sn (эвтектика), Bi—Pb (эвтектическая диаграмма с наличием перитектической реакции). Пленки сплавов переменного состава получали конденсацией из паровой фазы чистых компонентов на подложку при $T = 300$ К в вакууме 10^{-5} Па. Подложка представляла собой полированную пластину из нержавеющей стали (60×180 мм), на которую в вакууме наносили слой углерода толщиной 20—30 нм. Количество конденсированных компонентов определяли двумя кварцевыми резонаторами, что позволяло контролировать концентрацию компонентов в процессе препарирования пленок. После прекращения конденсации без нарушения вакуума вдоль подложки создавался градиент температур в интервале 300—600 К, и в таком состоянии пленки выдерживались в течение одного часа для установления термодинамического равновесия сплавов. Поскольку использованные в работе металлы легкоплавки, а толщины пленок сплавов не превышают 10^5 нм, то, согласно оценкам, этого времени достаточно для установления равновесия в системе. Если после прекращения конденсации при комнатной температуре двухкомпонентные пленки переменного состава однородны в пределах всей подложки, то после установления вдоль подложки градиента температур на последней обнаруживаются области, разделенные четкими границами. Фотография подложки с пленками системы Bi—Sn (рис. 1), а Bi—Sb (рис. 3, а), Bi—Pb (рис. 3, б). Исследования показали, что положение видимых границ на подложках воспроизводимо при изменении толщин пленок в пределах 10^4 — 10^5 нм и определяется только концентрацией компонентов и температурой подложки. В пределах однородных областей, разделенных границами, пленки имеют одинаковую

микроструктуру, соответствующую состоянию сплавов. Например, выше линии AC (рис. 1) или линии AB (рис. 3, a) наблюдаются частицы сферической формы; ниже линии EC (рис. 1) или линии AC (рис. 3, a) — сплошные поликристаллические пленки с различными выделениями. Различие в микроструктурах областей приводит к резкому отличию в рассеении света соответствующими областями и появлению четких границ. Анализ микроструктуры пленок, а также проведенные рентгеноструктурные исследования позволили идентифицировать области, разделенные границами в соответствии с диаграммами состояния изученных сплавов. Например, для системы $Bi-Sb$ граница AC (рис. 3, a) соответствует линии солидуса для диаграммы состояний типа сигары. Для системы $Bi-Sn$ наблюдаемые на рис. 1 границы идентифицируются следующим образом: линия EC соответствует температуре эвтектики, AE — солидуса, а ED — переходу от твердого раствора на основе олова к двухфазной области. На рис. 3, b приведена фотография пленки системы $Bi-Pb$, на которой наблюдаются линии эвтектической температуры (CD), температуры перитектической реакции (AB), а также линии, разделяющие однофазную область твердого раствора и различные двухфазовые области ($\alpha + \beta$, β , $\beta + \gamma$) $KAЕ$.

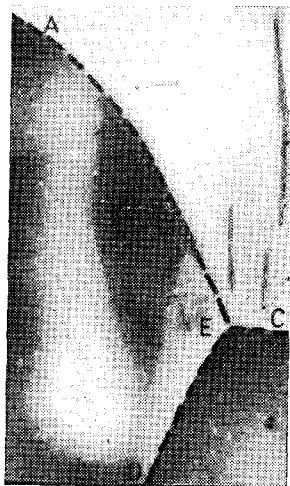


Рис. 1. Вид пленки $Sn-Bi$ переменного состава при визуальном наблюдении

Согласно выполненным рентгеноструктурным исследованиям пленок сплавов $Bi-Pb$ различных концентраций, диаграмма состояний в пленках в указанном интервале толщин хорошо согласуется с литературными данными [5].

Для построения диаграммы состояния описанным методом необходимо измерить температуру и концентрацию компонентов. Температуру измеряли дифференциальными хромель-алюмелевыми термопарами, приваренными к подложке. Концентрации компонентов в пленках рассчитывали по количеству сконденсированных чистых компонентов в сочетании с функциями распределения на подложке отдельно каждого из компонентов. Функции распределения можно найти экспериментально фотометрическим методом. Кроме того, локальное определение составов конденсированных пленок проводили рентгеновским микроанализатором $MAP-2$. Значения концентраций для системы $Bi-Sn$, полученные расчетным методом с помощью рентгеновского микроанализатора (рис. 2, a), хорошо согласуются с литературными данными [5]. Для системы $Bi-Sb$ концентра-

цию компонентов вдоль линии солидуса определяли методами рентгеноструктурного анализа.

Описанные результаты относятся к толстым пленкам, для которых размерные эффекты, обусловленные возрастанием роли поверхностной энергии при переходе от массивных образцов к дисперсным системам, еще не проявляются. Интересно исследовать

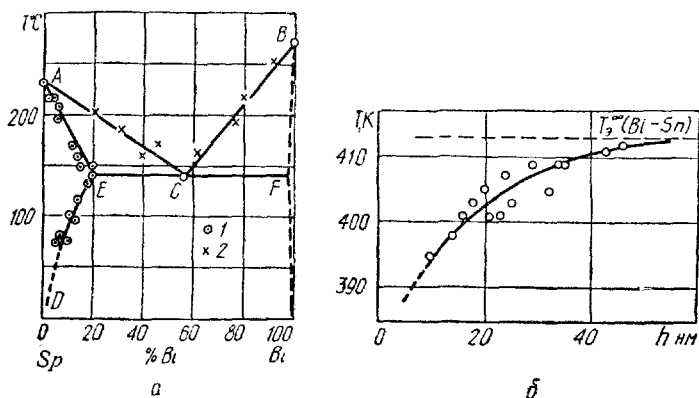


Рис. 2. Диаграммы состояний системы Sn—Bi для пленок переменного состава (1—данные микрорентгеновского анализа, 2—расчетные значения, сплошные линии—данные для массивных образцов согласно [5])

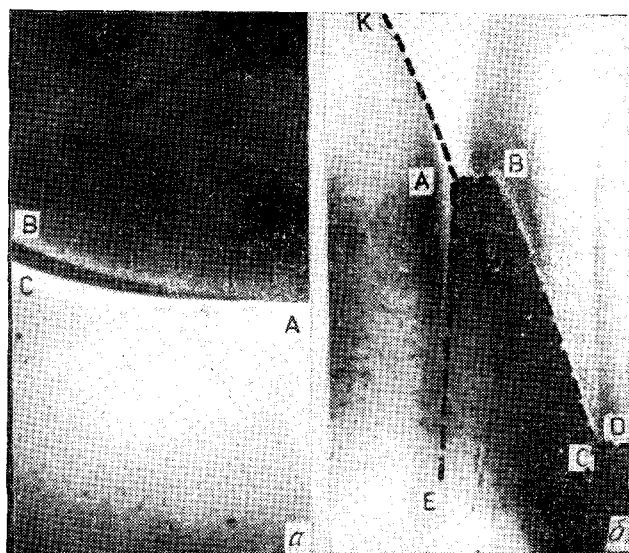


Рис. 3. Вид пленок Sb—Bi (a) и Bi—Pb (б) переменного состава при визуальном наблюдении

пленки меньших толщин, чтобы установить роль размерного эффекта для диаграмм равновесия двойных металлических систем. Эксперименты показали: для пленок системы Bi—Sn при $h < 50$ нм с уменьшением толщины пленок понижается эвтектическая температура. Анализ зависимости температуры эвтектики от толщины пленок для системы Bi—Sn (рис. 2, б) свидетельствует о том, что температура эвтектики понижается с уменьшением толщины пленок вследствие проявления размерного эффекта. Поскольку согласно данным работы [6] температуры плавления чистых компонентов понижаются при уменьшении толщины пленки (размеров частиц), то понижение температуры плавления эвтектики показывает, что линии ликвидуса и солидуса на диаграмме также смещаются в область более низких температур при уменьшении толщины пленок. Поскольку в тонких слоях растворимость компонентов выше, чем для массивных образцов [4], то линия предельной растворимости на диаграмме состояния для тонких пленок должна смещаться в сторону больших концентраций с уменьшением толщин пленок. Следовательно, диаграмма состояния для системы Bi—Sn в тонких слоях смещается в область низких температур.

Таким образом, использование конденсированных пленок переменного состава и состояния позволяет построить диаграммы состояния двухкомпонентных систем, а также получить сведения о ее изменениях при уменьшении толщины пленок, обусловленные размерным эффектом.

Список литературы: 1. Юм-Розери В., Христиан Д. Ж., Пирсон В. Диаграммы состояния металлических систем. — М.: Металлургиздат, 1956. — 399 с. 2. Алткарк И. Л., Баскакова В. Б. Термодинамический расчет Т-Р-С диаграммы состояния системы висмут-свинец. — Физ. химия, 1970, 91, № 6, с. 1305—1308. 3. Векшинский С. А. Новый метод металлографического исследования сплавов. — М.: Гостехтеориздат, 1944. — 240 с. 4. О возможной причине увеличения растворимости в малых частицах / И. Д. Морохов, С. П. Чижик, Н. Т. Гладких и др. — Докл. АН СССР, 1979, 247, с. 1376—1380. 5. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. — М.: Физматгиз, 1962, 2, с. 171—172. 6. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. — М.: Атомиздат, 1979. — 263 с.

Поступила в редколлегию 10.12.83.

В. И. ЛАРИН, канд. физ.-мат. наук, С. В. ДУКАРОВ,
И. В. СОРОКИНА

СМАЧИВАНИЕ ОСТРОВКОВЫМИ КОНДЕНСАТАМИ ОЛОВА СВОБОДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Для образцов малых размеров, например высокодисперсных порошков, тонких пленок или нитей, физико-химические свойства в значительной мере определяются их поверхностной энергией. Однако если характерный размер тонких образцов становится меньше ~ 10 нм, то уже сама поверхностная энергия начинает зависеть от их размера [1—3].

Экспериментальное определение размерной зависимости поверхностной энергии малых объектов — весьма сложная задача. Один из возможных способов ее решения — исследование смачивания в высокодисперсных системах в зависимости от размера частиц, поскольку краевой угол смачивания определяется соотношением поверхностных энергий контактирующих фаз. Аналогично, изучая смачивание тонких пленок различной толщины, можно, вероятно, получить сведения об их поверхностной энергии.

Толщина пленок углерода изменялась в пределах $5 \div 30$ нм, а размер частиц олова составлял $100 \div 500$ нм, при которых размерная зависимость поверхностной энергии уже не проявляется [3]. Выбор данной системы обусловлен тем, что согласно электронно-микроскопическим данным углеродные пленки сплошные до толщин $\sim 1,5 \div 2$ нм [4] и олово и углерод химически инертны.

Образцы для электронно-микроскопических исследований препарировались конденсацией олова на свободные углеродные пленки в вакууме $10^{-3} \text{—} 10^{-4}$ Па по механизму пар — жидкость с последующим охлаждением до комнатной температуры. Толщину пленок углерода (t) измеряли непосредственно на электронно-микроскопических снимках (рис. 1). Краевые углы Θ определяли по электронно-микроскопическим снимкам профилей закристаллизовавшихся частиц олова (см. рис. 1) методом свертки [3]. При фиксированной толщине пленки углерода находили углы $\bar{\Theta}_i$ и соответствующие им погрешности $\Delta\bar{\Theta}_i$ для 20—30 частиц. Среднее значение $\bar{\Theta}$ для данного образца определяли из соотношения

$$\bar{\Theta} = \sum_{i=1}^n \frac{\bar{\Theta}_i}{\Delta\bar{\Theta}_i} \bigg/ \sum_{i=1}^n \frac{1}{\Delta\bar{\Theta}_i}, \quad (1)$$

где n — количество измеренных капель олова.

Установлено, что краевой угол смачивания оловом углеродной пленки изменяется от 150° до 135° при уменьшении толщины

пленок от 30 до 5 нм и зависимость $\bar{\Theta}(t)$ в первом приближении линейна (рис. 2).

Анализ профилей микрокапель на свободных пленках показывает, что, когда пленка достаточно тонкая, она деформируется

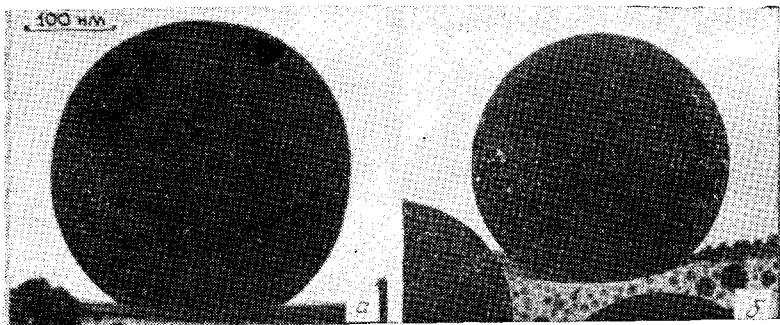


Рис. 1. Микроснимки частиц олова на углеродных пленках толщиной 20 нм (а) и 10 нм (б) ($\times 200000$)

ся каплей. Если предположить, что пленка под частицей прогибается под действием лапласова давления, а вне капли остается плоской, то условия равновесия капли на тонкой пленке запишутся в виде

$$\begin{cases} \sigma_{ж} \sin \theta = (\sigma_{т} + \sigma_{тж}) \sin \alpha + \varphi(t, \delta, r); \\ \sigma_{ж} \cos \theta + (\sigma_{т} + \sigma_{тж}) \cos \alpha + \psi(t, \delta, r) = 2\sigma_{т}, \end{cases} \quad (2)$$

где $\sigma_{т}$, $\sigma_{ж}$ — поверхностные энергии пленки и капли соответственно; $\sigma_{тж}$ — межфазная энергия границы пленка—частица; r — радиус основания капли; α — угол прогиба пленки; δ — значение максимального прогиба (рис. 3); φ, ψ — слагаемые, учитывающие энергию деформации пленки. Конкретный вид функции φ можно получить для предельных случаев в предположении упругой деформации пленки, если воспользоваться выражением для давления на поверхностях капли с различной кривизной:

$$p = \frac{2\sigma_{ж} \sin \theta}{r} - \frac{2(\sigma_{т} + \sigma_{тж}) \sin \alpha}{r}. \quad (3)$$

Рассмотрим два предельных случая, которые отвечают условиям $\sigma \ll t$ (деформация изгиба) и $\sigma \gg t$ (деформация растяжения). Согласно теории упругости размер прогиба под действием давления p может быть записан так [5]:

$$\delta = \begin{cases} Apr^4/t^3, & \text{при } \delta \ll t; \\ (Bpr^4/t)^{1/3}, & \text{при } \delta \gg t, \end{cases} \quad (4)$$

где A, B — постоянные. Подставив (4) в уравнение (3) и сравнив с (2), для функции φ получим

$$\varphi_{\text{тот}} = \begin{cases} t^3 \delta / 2Ar^3 & \text{при } \delta \ll t; \\ t \delta^3 / 2Br^3 & \text{при } \delta \gg t. \end{cases} \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что в зависимости от механизма деформации будет различный вид функции φ . Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в соответствии с (4) зависимость $\delta(r)$ линейна при $\delta \gg t$ в координатах $r - \delta$, а при $\delta \ll t$ — в координатах $r^3 - \delta$. Изменение θ от тол-

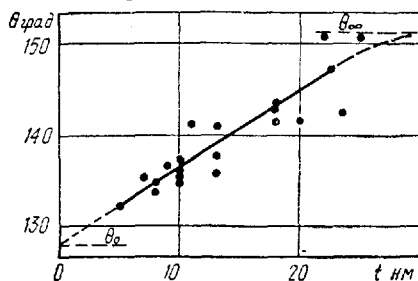


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания оловом углеродных пленок от их толщины t

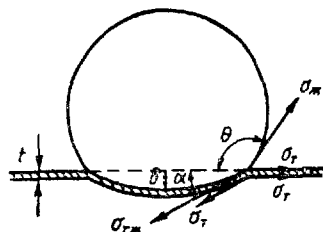


Рис. 3. Схематическое изображение жидкой капли на тонкой пленке

щины пленки в первом приближении определяется деформацией последней. При уменьшении толщины энергия деформации становится малой по сравнению с поверхностной энергией. Поэтому при малых t слагаемыми φ и ψ в условиях (2) можно пренебречь, и тогда получается система уравнений:

$$\begin{cases} \sigma_{\text{ж}} \sin \theta_0 = (\sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{тж}}) \sin \alpha; \\ \sigma_{\text{ж}} \cos \theta_0 + (\sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{тж}}) \cos \alpha = 2\sigma_{\text{т}}; \\ \sigma_{\text{ж}} \cos \theta_{\infty} = \sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}}, \end{cases} \quad (6)$$

где θ_{∞} — угол смачивания оловом массивного углерода, т. е. $\theta_{\infty} = \theta(t) |_{t \rightarrow \infty}$, а θ_0 соответствует условию $\theta_0 = \theta(t) |_{t \rightarrow 0}$. Третье соотношение в (6) представляет уравнение Юнга для большой капли на толстой пленке. На основании экспериментальных данных по зависимости угла смачивания металлическими каплями тонкой пленки от ее толщины можно определить значения θ_{∞} , θ_0 и поверхностной энергии свободной пленки.

Действительно, решение системы (6) относительно $\sigma_{\text{т}}$ дает для поверхностной энергии тонкой свободной пленки следующее выражение:

$$\sigma_{\text{т}} = \frac{\sigma_{\text{ж}} \sin^2 \theta_{\infty}}{4 (\cos \theta_0 - \cos \theta_{\infty})}. \quad (7)$$

Для системы Sn/C найдено, что поверхностная энергия углеродной пленки толщиной $10 \div 20$ нм составляет 120 ± 30 мДж/м² ($\sigma_{ж} = 540$ мДж/м², $\theta_{\infty} = 151^\circ$, $\theta_0 = 128^\circ$). Это значение хорошо согласуется со значением поверхностной энергии твердого углерода, вычисленным с учетом дисперсионного взаимодействия [6].

В соответствии с теоретическими [1] и экспериментальными данными по размерному эффекту смачивания [3] и испарению малых частиц [2] размерная зависимость поверхностной энергии проявляется при размерах, существенно меньших 10 нм. Поэтому для определения размерной зависимости σ_t необходимо исследовать смачивание для более тонких пленок, и так как зависимость $\sigma_t(t)$ является эффектом второго порядка по сравнению с деформацией, то следует знать конкретный вид функций ϕ и ψ .

Таким образом, в результате проведенных исследований смачивания малыми каплями олова тонких пленок углерода различной толщины установлено, что краевой угол смачивания зависит от толщины пленки. Этот эффект обусловлен деформацией пленки углерода жидкой каплей. На основании полученной экспериментальной зависимости $\theta(t)$ определена поверхностная энергия тонкой углеродной пленки, что невозможно сделать другими известными методами.

Список литературы: 1. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях.—М.: Изд-во иностр. лит., 1963.—240 с. 2. *Определение зависимости поверхностного натяжения металлических частиц от их размеров*/И. Д. Морохов, С. П. Чижик, Н. Т. Гладких и др.—Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 6, с. 159—172. 3. *Размерный эффект при смачивании островковыми пленками висмута и свинца углеродных подложек*/С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева и др.—Изв. АН СССР. Металлы, 1981, № 4, с. 73—79. 4. *Иезлов В. М., Трисов Л. И., Хомянский В. А.* Структурные превращения в тонких пленках.—М.: Металлургия, 1982.—130 с. 5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости.—М.: Наука, 1965.—256 с. 6. *Зимон А. Д.* Адгезия жидкости и смачивание.—М.: Химия, 1974.—280 с.

Поступила в редколлегию 09.12.83.

УДК 543.241.5

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук, А. В. ЛЕБЕДЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ДИССОЦИАЦИЙ KCl В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В широком интервале температур экспериментально определены предельные молярные электропроводности (λ_0) и константы диссоциации хлорида калия в этиленгликоле (ЭТГ).

ЭТГ марки ч. д. а. очищали по известной методике [1], KCl квалификации ос. ч. сушили до постоянной массы при температуре 200 °С. Растворы KCl готовили весовым методом.

Измерение сопротивления растворов проводили на мостовой установке в ячейках с гладкими платиновыми электродами на частоте 1000 Гц. Ячейки калибровали по водным растворам KCl концентраций $5 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ с использованием интерполяционного уравнения [2]. Постоянные ячеек в исследуемом интервале температур принимали неизменными. Термостатирование растворов осуществляли с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Были измерены электропроводности растворов KCl концентраций $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ при температурах от 5 до 185°C через каждые 10°C . Точность измерения электропроводности составляла $0,5 \div 1\%$. Обработку данных проводили по методу Шедловского. Значения констант диссоциации и λ_0 KCl в ЭТГ приведены в табл. 1.

Из данных по константам диссоциации рассчитаны свободные энтальпии диссоциации:

$$\Delta G_\theta = -RT \ln K_\theta. \quad (1)$$

Изменение энтропии диссоциации (ΔS_θ) находили дифференцированием аналитической зависимости ΔG_θ от температуры, а изменение энтальпии диссоциации (ΔH_θ) по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Для получения аналитической зависимости $\Delta G_\theta - T$ рассчитанные по уравнению (1) ΔG_θ аппроксимированы полиномом 4-й степени.

Согласно [3] рассчитаны термодинамические параметры активации электропроводности и вязкого течения $\Delta G_{\lambda_0}^\pm$ и $\Delta G_\eta^\pm$:

$$\Delta G_{\lambda_0}^\pm = RT \left(\ln \frac{zeF}{6hN_A} + \frac{2}{3} \ln V_M - \ln \lambda_0 \right); \quad (2)$$

$$\Delta G_\eta^\pm = RT (\ln \eta + \ln V_M - \ln 6hN_A). \quad (3)$$

Значения $\Delta S_{\lambda_0}^\pm$, $\Delta S_\eta^\pm$, $\Delta H_{\lambda_0}^\pm$, $\Delta H_\eta^\pm$ найдены аналогично ΔS_η^- и ΔH_θ . В табл. 2 приведены значения коэффициентов полинома $\Delta G = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 + A_4 t^4$ для ΔG_θ и $\Delta G_\eta^\pm$.

Полученные результаты (см. табл. 1) свидетельствуют о том, что повышение температуры существенно сказывается на электропроводности и диссоциации KCl в ЭТГ, а также на структурных особенностях растворителя. Значения λ_0 (см. табл. 1) с повышением температуры резко возрастают. Зависимость $\lg \lambda_0$ от $1/T$ нелинейна. Заметные отклонения от линейности наблюдаются при температурах выше 105°C , что свидетельствует о наличии факторов, снижающих подвижность ионов при высоких температурах.

Величины произведений Писаржевского — Вальдена $\lambda_0 \eta_0$ до температур $95 \div 105^\circ\text{C}$ изменяются мало, а с дальнейшим повышением температуры резко падают (рис. 1). Ранее [4] на

Таблица 1

T, K	$\lambda_0 \cdot 10$ м ² /ОМ·моль	pK_R	ΔG_g кДж/моль	$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ кДж/моль	$\Delta G_{\lambda_0}^{\ddagger}$ кДж/моль	ΔS_g Дж/моль·К	$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ Дж/моль·К	ΔH_g кДж/моль	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ кДж/моль
278,15	4,53	1,61	8,60	15,98	17,27	-87,9	53,6	-15,88	30,90
288,15	7,34	1,71	9,44	15,43	16,74	-97,8	52,8	-18,75	30,66
298,15	11,36	1,93	11,00	14,92	16,25	-104,6	50,8	-20,20	30,08
308,15	16,6	1,99	11,72	14,45	15,83	-108,5	48,0	-21,72	29,21
318,15	23,6	2,08	12,67	13,97	15,42	-109,6	44,4	-22,19	28,08
328,15	32,5	2,20	13,83	13,52	15,05	-108,0	40,3	-21,61	26,77
338,15	40,7	2,27	14,70	13,13	14,89	-103,9	35,9	-20,44	25,31
348,15	53,2	2,38	15,88	12,85	14,57	-97,5	31,5	-18,01	23,78
358,15	68,8	2,49	17,09	12,57	14,23	-88,9	27,2	-14,74	22,26
368,15	85,0	2,52	17,73	12,27	14,00	-78,2	23,2	-11,06	20,81
378,15	98,4	2,53	18,28	12,10	13,94	-65,7	19,7	-6,55	19,52
388,15	114,4	2,52	18,70	11,67	13,83	-51,4	17,0	-1,24	18,47
398,15	135,4	2,58	19,68	11,65	13,65	-35,5	15,2	5,55	17,78
408,15	150,6	2,56	20,04	11,57	13,64	-18,2	14,6	12,45	17,54
418,15	156,9	2,48	19,87	11,42	13,85	0,4	15,4	20,06	17,96
428,15	163,1	2,41	19,79	11,36	14,06	20,2	17,7	28,43	18,84
438,15	166,6	2,26	18,92	11,03	14,33	40,9	21,8	36,84	20,63
448,15	176,8	2,19	18,80	10,81	14,46	62,4	27,9	46,70	23,33
458,15	185,9	2,09	18,35	10,50	14,61	84,7	36,2	57,23	27,09

большом экспериментальном материале была установлена эмпирическая зависимость

$$\lambda_0 \eta_0 = A \exp \left(-\frac{B}{\varepsilon} \right). \quad (4)$$

В работе [4] показано, что данная зависимость выполняется, если в растворе не происходит значительных структурных изменений. Как следует из рис. 1, зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ от $1/\varepsilon$ нелинейна и имеет излом при температуре около 105°C . Можно предположить, что при низких температурах преимущественной является одна структура растворителя, которой отвечает небольшое значение коэффициента B в уравнении (4), а при высоких температурах —

Т а б л и ц а 2

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
ΔG_∂	8236	81,72	0,659	-3,55	6,3
$\Delta C_\eta^\ddagger$	16 244	-53,61	-0,023	2,38	-8,6

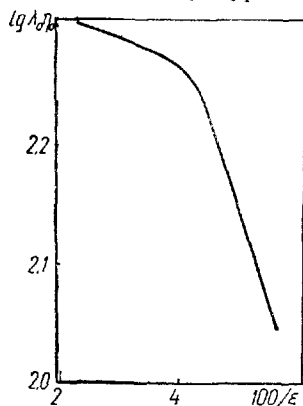


Рис. 1. Зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ от $1/\varepsilon$ для хлорида калия в этиленгликоле

другая структура с большим коэффициентом B . Это предположение подтверждается также температурной зависимостью термодинамических параметров активации электропроводности и вязкого течения (рис. 2). Значения $\Delta G_\eta^\ddagger$ уменьшаются с ростом температуры, причем на кривой зависимости $\Delta G_\eta^\ddagger$ от T (рис. 2, а) имеется перегиб в области температур около 125°C , которому соответствуют минимумы на зависимостях $\Delta S_\eta^\ddagger$ и $\Delta H_\eta^\ddagger$ от T . Зависимость $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$ от температуры нелинейна (рис. 2, а), причем значения $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$ существенно выше значений $\Delta G_\eta^\ddagger$, что согласно [3] свидетельствует о миграционном механизме переноса тока в данной системе. При температурах $5-115^\circ\text{C}$ ход кривой $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger - T$ аналогичен ходу кривой $\Delta G_\eta^\ddagger - T$, т. е. изменение электропроводности определяется в основном изменением вязкости растворителя. Однако при дальнейшем повышении температуры ход кривых различен. Зависимость $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger - T$ имеет минимум в области 125°C , т. е. на подвижность ионов влияют дополнительные факторы, приводящие к сни-

жению подвижности. Это, очевидно, объясняется перестройкой структуры растворителя с повышением температуры. Значения $\Delta S_{\lambda_0}^\ddagger$ при температурах до 125 °С положительны, а при более высоких — отрицательны. Эйчис и Житомирский [3] отмечают, что для сильно ассоциированных жидкостей (вода, формамид) $\Delta S_{\lambda_0}^\ddagger$ положительны, а для слабо ассоциированных (ацетон, дихлорэтан) — отрицательны. Таким образом, можно считать, что перестройка структуры заключается в разрыве части водородных связей между молекулами ЭТГ, вызывающем снижение ассоциации и появление мономерных молекул растворителя.

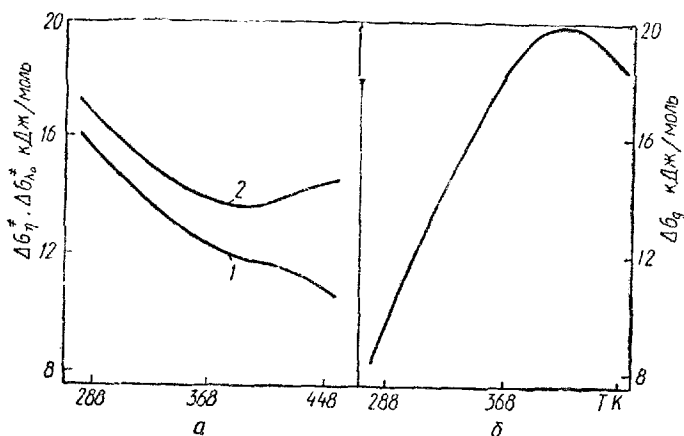


Рис. 2. Зависимость от температуры энергий активации вязкого течения (а, 1) и электропроводности (а, 2) и энергии диссоциации (б) для КСl в ЭТГ

Изменение температуры воздействует также и на процессы диссоциации в растворе. Политерма $pK_g - 1/T$ проходит через максимум в области температур около 125 °С. Сложный ход зависимости связан с тем, что изменение температуры сказывается и на тепловом движении ионов, и на физико-химических свойствах растворителя, и на сольватационных процессах. Все эти факторы и вызывают появление максимума на зависимостях $pK - 1/T$ и $\Delta G_p K - 1/T$. Используя уравнение Измайлова [5]

$$\Delta G_d = \Delta G_d^{\text{пак}} - \left[\frac{e^2 N_A}{2} \sum \frac{z_i^2}{r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) + \frac{\Sigma G_{\text{сол}} - G_{\text{мол}}}{RT} \right], \quad (5)$$

можно заключить, что при температуре до 115 °С преимущественное влияние на диссоциацию оказывает понижение ε растворителя с повышением температуры, а при температурах выше 135 °С преимущественное влияние на энергию диссоциации имеет величина $\Sigma G_{\text{сол}} - G_{\text{мол}}$, т. е. специфическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем. Вероятно,

перестройка структуры растворителя сказывается на сольватационных эффектах.

Полученные и литературные данные [6, 7] по исследованию физико-химических характеристик ЭТГ и его растворов свидетельствуют о сильном изменении структуры ЭТГ с повышением температуры.

Если при низких температурах ЭТГ является сильно ассоциированной жидкостью, то с повышением температуры степень его ассоциации уменьшается. Вероятно, при температурах 115—135 °С происходит появление мономерных молекул растворителя, что и сказывается на электропроводности растворов, процессах диссоциации и сольватации.

Список литературы: 1. *Органические растворители. Физические свойства и методы их очистки*/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др.—М.: Изд-во иностр. лит., 1958.—518 с. 2. *Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R.* Calibration of conductance cells at various temperatures.—*J. Solut. Chem.*, 1980, 9, N 3, p. 269—219. 3. *Житомирский А. Н., Эйчис В. Н.* Влияние температуры и природы растворителя на подвижность ионов. Методы анализа экспериментальных данных.—*Укр. хим. журн.*, 1975, 41, N 3, с. 237—241. 4. *Шкодин А. М.* О влиянии растворителя на предельную подвижность ионов.—*Изв. вузов. Сер. хим., хим.-техн.*, 1961, 4, вып. 6, с. 941—942. 5. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов.—Х.: Изд-во ХГУ, 1959.—958 с. 6. *Thomas L. H., Metyard R.* Viscosity and Molecular association. Part IV. Association of dihydric Alcohols and Phenols.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1966, N 14, p. 92—96. 7. *Kuhn L. P.* The Hydrogen Bond. I. Sutta — and intermolecular Hydrogen Alcohols.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, N 10, p. 2492—2499.

Поступила в редколлегию 29.12.82.

УДК 621.762+541.124.16

*В. П. КОРНИЕНКО, канд. хим. наук, Г. М. КАЛЬЧЕНКО,
Л. В. ОЛЕЙНИК*

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ — КОБАЛЬТ

В работе [1] изучена зависимость реакционной способности порошков Ni, Co и их твердых растворов ТР от состава. Это свойство выражено удельной скоростью кислотной коррозии порошков в растворе HCl.

Задача данной работы — найти связь между удельной скоростью этой реакции, с одной стороны, и значением энтальпии смешения ТР — с другой.

Связь между энергией активизации и тепловым эффектом экзотермической реакции выражается приближенным эмпирическим уравнением Поляни — Эванса:

$$E = B - \beta |\Delta H|, \quad (1)$$

пределы и применимость которого к различным типам реакций обсуждается в работе [2]. Здесь B и β — для однотипных реакций, имеют постоянные значения, а $|\Delta H|$ — абсолютная величина теплового эффекта реакции.

Сравнивая тепловой эффект реакции реального ТР с тепловым эффектом той же реакции идеального ТР (или смеси компонентов) того же состава и пользуясь законом Гесса, находим $\Delta H_{\text{ТР}} = \Delta H_{\text{ид}} - \Delta H_{\text{см}}$, где $\Delta H_{\text{см}}$ — энтальпия смешения ТР.

Заменив в уравнении (1) абсолютную величину теплового эффекта реакции его значением для ТР и приняв во внимание, что $|\Delta H_{\text{ид}} - \Delta H_{\text{см}}| = |\Delta H_{\text{ид}} + \Delta H_{\text{см}}|$, получим для экзотермических реакций ТР:

$$E = B - \beta |\Delta H_{\text{ид}}| - \beta \Delta H_{\text{см}}. \quad (1a)$$

Подставив в уравнение Аррениуса для удельной скорости топомехимической реакции $W = Ae^{-E/RT}$ вместо E ее значение из уравнения (1a), после логарифмирования запишем

$$\lg W_{\text{ТР}} = \lg A - \frac{\beta \lg e}{RT} + \frac{\beta \lg e}{RT} |\Delta H_{\text{ид}}| + \beta \frac{\lg e}{RT} + \Delta H_{\text{см}}.$$

Полагая, что значения предэкспоненты A для реакции идеального и реального ТР одинаковы, получим

$$\lg W_{\text{ТР}} = \lg W_{\text{ид}} + \beta \frac{\lg e}{RT} \Delta H_{\text{см}}$$

или

$$\lg W_{\text{ТР}} - \lg W_{\text{ид}} = \Delta \lg W = \beta \frac{\lg e}{RT} \Delta H_{\text{см}}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что если $\lg W_{\text{ТР}} < \lg W_{\text{ид}}$, то $\Delta H_{\text{см}} < 0$, и наоборот.

Значения $W_{\text{ТР}}$ определены из эксперимента. В табл. 1 приведены $\lg W_{\text{ТР}}$ для всех препаратов системы и температур проведения реакции окисления порошков в растворе HCl . Значения $W_{\text{ид}}$ в большинстве случаев для бинарных ТР можно определять графически или же по правилу аддитивности:

$$\lg W_{\text{ид}} = X \lg W_1 + (1 - x) \lg W_2. \quad (3)$$

В системе ТР $\text{Ni} - \text{Co}$ экспериментально определяемые удельные скорости реакции чистых компонентов значительно ниже, чем у ТР [1]. Если продолжить кривые $\lg W_{\text{ТР}}$ — состав до пересечения с осями, отвечающими чистым компонентам, можно определить мнимые значения удельных скоростей реакции последних. Используя их (табл. 1, в скобках), с помощью формулы (3) определяли $\lg W_{\text{ид}}$.

Разности $\Delta \lg W$ для разных температур эксперимента оказались близкими между собой, поэтому приводим их средние значения для каждого из 11 препаратов системы. Указанные разности — значение отклонения удельной скорости реагирования ТР от аддитивного значения удельной скорости реагирования

Таблица 1

№ пр.	Мол. доля Ni	-lg W _{TP} для температур °C				Среднее значение	$\Delta H_{см}$ кДж/моль	ΔH_{TP} кДж/моль
		25	30	35	40			
1	1	(2,660)	(2,458)	(2,232)	(2,100)	0	0	84,13
2	0,9	2,767	2,551	—	2,221	0,0757	2,78	80,08
3	0,8	2,818	2,629	2,420	2,280	0,1112	4,78	78,13
4	0,7	2,870	2,673	2,475	2,330	0,1300	5,50	77,23
5	0,6	2,917	2,711	2,517	2,389	0,1444	5,64	76,24
6	0,5	2,946	2,740	2,540	2,396	0,1350	5,10	76,06
7	0,4	2,938	2,745	2,556	2,413	0,1090	4,60	76,40
8	0,3	2,948	2,763	2,553	—	0,0840	3,36	77,37
9	0,2	2,977	2,786	2,578	2,423	0,0760	2,40	77,69
10	0,1	2,949	2,780	2,557	2,422	0,0301	1,24	77,98
11	0	(2,960)	(2,775)	(2,560)	(2,420)	0	0	77,57

идеального TP того же состава. Как видно из уравнения (2), между этой разностью и величиной энтальпии смешения TP (которая также является величиной отклонения энтальпии реакции реального TP от энтальпии реакции идеального TP, т. е. от аддитивности) должна быть линейная зависимость. Определим величины энтальпии смешения TP и ее зависимости от состава системы.

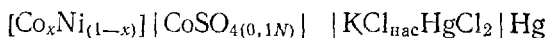
Свободная энтальпия смешения $\Delta g_{см}$ — разность между g_{TP} и g смеси компонентов того же состава в данной реакции:

$$\Delta g_{см} = g_{TP} - Xg_1 - (1 - X)g_2 \text{ или } \Delta g_{см} = \Delta g_{смеси} - \Delta g_{TP}.$$

Поскольку $\Delta g = -EnF$, то [3]

$$+\Delta g_{см} = (E_{TP} - E_{смеси})nF \text{ Дж/моль.} \quad (4)$$

Были измерены э. д. с. цепи



при 25 °C в атмосфере азота для Co и всех TP. Для чистого Ni электролитом служил 0,1 н. NiSO₄. Условия проведения опытов и их качественные результаты частично описаны в работе [4].

Количественные результаты двух серий измерений э. д. с. и расчета величин стационарных потенциалов электродов ϕ и $\Delta g_{см}$ приведены в табл. 2. В первой серии измерений опытный электрод представлял собой прессовку из порошка металла, изготовленную при давлении 2 тс/см². Для второй серии измерений прессовки спекались при 1000 °C в вакууме в течение двух часов. Здесь E (смесь) определены из э. д. с. компонентов по правилу аддитивности.

Пользуясь значениями стационарных потенциалов, можно определить $\Delta g_{см}$ через э. д. с. E^* , возникающие между чистым компонентом и компонентом в TP [3]: $\Delta g = nE^*F = RT \ln a_i$ (a_i — активность i -го компонента в TP) и

$$\Delta g_{см} = RT [x \ln a_{Ni} + (1 - x) \ln a_{Co}]. \quad (5)$$

Таблица 2

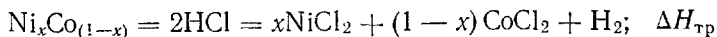
№ пр.	Мол. доля Ni	Сырые прессовки					Спеченные прессовки				
		E_{TP} В	$E_{смес}$ В	ΔE В	$\Delta g_{см}$ Дж/моль	Φ В	E_{TP} В	$E_{смес}$ В	ΔE В	$\Delta g_{см}$ Дж/моль	Φ В
1	1	0,493	0,493	0	0	0,2559	0,4234	0,4234	0	0	0,1860
2	0,9	0,478	0,499	0,0215	4146	0,2402	0,4164	0,4284	0,0120	2316	0,1790
3	0,8	0,475	0,506	0,0305	5982	0,2376	0,4154	0,4464	0,0310	5983	0,1780
4	0,7	0,477	0,5125	0,0355	6848	0,2394	0,4214	0,4581	0,0367	7083	0,1840
5	0,6	0,482	0,5193	0,0373	7196	0,2447	0,4315	0,4698	0,0383	7392	0,1941
6	0,5	0,491	0,5255	0,0345	6656	0,2534	0,4460	0,4815	0,0355	6848	0,2086
7	0,4	0,501	0,5320	0,0310	5982	0,2640	0,4594	0,4932	0,0338	6523	0,2220
8	0,3	0,516	0,5385	0,0225	4342	0,2783	0,4774	0,5049	0,0275	5307	0,2400
9	0,2	0,529	0,5450	0,0160	3087	0,2912	0,4954	0,5166	0,0212	4091	0,2580
10	0,1	0,543	0,5515	0,0085	1640	0,3060	0,5157	0,5283	0,0126	2432	0,2783
11	0	0,558	0,558	0	0	0,3209	0,5404	0,5404	0	0	0,3030

Полученные по формуле (5) значения $\Delta g_{см}$ практически совпадают с $\Delta g_{см}$, вычисленными по формуле (4) в каждой из двух упомянутых серий опытов. В качестве окончательного результата приняты значения $\Delta g_{см}$ — средние арифметические из результатов расчета обеих серий опытов по уравнениям (4) и (5).

Полагая, что ТР никеля и кобальта близки к идеальным, для оценки значений $\Delta H_{см}$ использована формула концентрационной зависимости энтропии смешения $\Delta S_{см}$ для идеальных и регулярных растворов: $\Delta S_{см} = -2,303R [x \lg X_{Ni} + (1-x) \lg (1-x)_{Co}]$. Значения $\Delta H_{см} = \Delta g_{см} + T\Delta S$ приведены в табл. 1.

График зависимости $\lg W$ от $\Delta H_{см}$ (рис. 1) наглядно иллюстрирует наличие требуемой уравнением (2) линейной зависимости между указанными кинетическими и термодимическими свойствами систем ТР никеля и кобальта. Наклон прямой дает значения множителя $\beta \frac{0,4343}{R305,5}$ при $\beta = 0,15$ (305,5 — средняя Т опытов).

Для подсчета энтальпии реакции окисления порошка ТР в растворе HCl



необходимы данные об изменении энтальпии при переходе порошка в стандартное состояние компактного металла. Эта величина близка к энтальпии спекания: $Me_{дисп} \rightarrow Me_{комп}$; $\Delta H_{спек}$.

Для расчета использованы следующие данные [5]: энтальпия образования $HCl_{газ} = -92,28$ кДж; энтальпия растворения HCl в 18 молях воды $= -70,27$ кДж; $\Delta H^{298} NiCl_{2крис} = -313,72$; $\Delta H_{раств}$ в 400 моль $H_2O = -80,19$ кДж; $\Delta H^{298} CoCl_{2крис} = -321,67$ кДж; $\Delta H_{раств}$ в 400 моль $H_2O = 77,13$ кДж/моль. Вычисленное из этих данных (с учетом $\Delta H_{см}$) значение является энтальпией реакции с HCl компактного металла ($\Delta H_{тр}$), энтальпия же реакции порошка с HCl $\Delta H_{TP} = \Delta H'_{TP} + \Delta H_{спек}$.

Значение $\Delta H_{\text{спек}}$ находим так: из разностей э. д. с. сырых и спеченных прессовок (см. табл. 2) определяли значения $\Delta g_{\text{спек}}$, а затем умножили их на множитель. Значения множителя получили из следующих данных: согласно Хоррингу [3] энтальпия образования поверхности раздела твердое тело — пар ($\Delta H_{\text{т.п.}}$) пропорциональна энтальпии сублимации металла. В формуле для расчета ее для плоскости (III) ГКЦ решетки $\Delta H_{\text{т.п.}} = \frac{N \Delta H_s}{4N_0}$, N_0 — число Авогадро, N — количество атомов на 1 см^2 поверхности плоскости (III) $\approx 10^{15}$, ΔH_s — энтальпия сублимации. Значение

Рис. 1. Зависимость отклонения $\lg W$ от линейности — $\Delta H_{\text{см}} \text{ ТР}$ системы Ni — Co. Прямая соответствует уравнению

$$\Delta \lg W = \beta \frac{\lg e}{RT} \Delta H_{\text{см}} = 0,000256 \Delta H_{\text{см}} \quad \text{Экспериментальные точки в кружках}$$

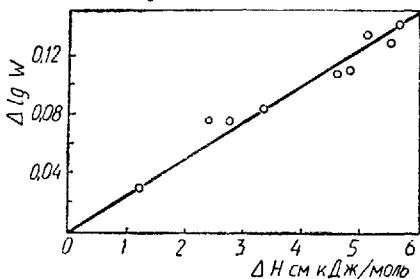
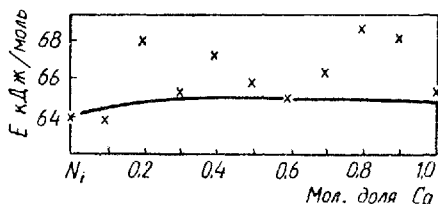


Рис. 2. Зависимость E от состава ТР Ni — Co; x — экспериментальные значения E ; — значения

$$E = 76,47 - 0,15 |\Delta H_{\text{ТР}}|$$



ее для Co и Ni равно 425,44 и 424,0 кДж/моль соответственно [6]. При среднем значении этих чисел (424,7 кДж) $\Delta H_{\text{т.п.}} \approx 1,763 \text{ Дж/м}^2$.

И. М. Спитковский, пользуясь теорией поверхностного натяжения металлов Глаубермана, получил для удельной свободной поверхностной энтальпии ($\Delta g_{\text{т.п.}}$) Co и Ni значения 1,530 и 1,560 Дж/моль соответственно [7]. Отношение средних значений $\Delta H_{\text{т.п.}}$ и $\Delta g_{\text{т.п.}}$ равно $1,763/1,545 = 1,14$. Полагая, что отношения $\Delta H_{\text{спек}}/\Delta g_{\text{спек}} = \Delta H_{\text{т.п.}}/\Delta g_{\text{т.п.}}$, из значений $\Delta g_{\text{спек}}$ оценены $\Delta H_{\text{спек}}$. Полученные значения $\Delta H_{\text{ТР}}$ приведены в табл. 1, их использовали для оценки величин энтальпии активации реакции окисления порошков ТР системы никель — кобальт. Для определения значения постоянной B уравнения (1) использовали экспериментальную величину энергии активации для порошка никеля [1], так как зависимость $\lg W$ от $1/T$ с достаточной точностью является линейной. Из полученного таким образом уравнения $E = 76,47 - 0,15 |\Delta H_{\text{ТР}}|$ (16) определены E для всех ТР и для Co, зависимость которой от состава показана на рис. 2 сплошной линией, а экспериментальные значения, близкие к расчетным, — точками.

Учет в тепловом эффекте реакции значения $\Delta H_{\text{спек}}$ приводит к необходимому соответствию между зависимостью от состава экспериментальных значений $\lg W$, $\Delta H_{\text{тр}}$ и E .

Список литературы: 1. Корниенко В. П., Кальченко Г. М., Олейник Л. В., Во Чи Фунг. Кинетика кислотной коррозии тонких порошков системы никель — кобальт. См. статью в настоящем сборнике. 2. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности.—М.: Изд. АН СССР, 1954.—349 с. 3. Свелли Р. А. Термодинамика твердого состояния.—М.: Металлургия, 1968.—314 с. 4. Кальченко Г. М., Кузнецова Н. А., Корниенко В. П. Концентрационная зависимость стационарных потенциалов системы Ni—Co.—Вестн. Харьк. ун-та, 1977, № 161, с. 38—42. 5. Блицке Э. В. Термические константы неорганических веществ.—М.: Изд. АН СССР, 1949.—1010 с. 6. Вератин У. Д. Термодинамические свойства неорганических веществ.—М.: Атомиздат, 1965.—460 с. 7. Снитковский И. М. К теории поверхностного натяжения металлов.—Журн. физ. химии, 1950, 24, № 9, с. 1090—1095.

Поступила в редколлегию 24.09.83.

УДК 541.17/54—16

В. П. КОРНИЕНКО, канд. хим. наук, Г. М. КАЛЬЧЕНКО,
Л. В. ОЛЕЙНИК, ВО ЧИ ФУНГ

КИНЕТИКА КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ТОНКИХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ — КОБАЛЬТ

В работе [1] частично изложены результаты электрохимического определения энтальпии смешения твердых растворов (ТР) системы Ni—Co от состава. Цель настоящей работы — исследовать получение зависимости реакционной способности порошков от состава системы для установления связи между термодинамическими свойствами ТР и их реакционной способностью.

Скорость растворения порошков измерялась по приросту объема выделяющегося водорода при 25, 30, 35 и 40 °С. Постоянство температуры с точностью $\pm 0,1$ °С обеспечивалось ультратермостатом. Для опытов использовали те же порошки, что и в работе [1], полученные способом, описанным в [2]. Доля прореагировавшего вещества выражалась отношением $\alpha = V_t/V_0$, где V_0 — теоретический объем водорода, который должна вытеснить в реакции навеска чистого металла; V_t — объем водорода, выделившийся ко времени t . Скорость реакции выражалась отношением прироста доли прореагировавшего вещества к приросту времени — $\Delta\alpha/\Delta t$.

Зависимость $\Delta\alpha/\Delta t$ — α (рис. 1) выражается кривыми, проходящими через максимум, т. е. является типичной для топочимических реакций, скорость которых определяется изменением во времени величины той части межфазной поверхности, на которой локализуется реакция.

Из рис. 1 следует: а) скорость окисления ТР значительно превышает скорость растворения порошков чистых Ni и Co; б) порошок Ni растворяется быстрее порошка кобальта; в) скорость реакции окисления порошка Co проходит через два максимума, первый из которых относится к окислению метастабильной в условиях опыта ГЦК-модификации, а второй обусловлен окислением присутствующей в порошке гексагональной стабильной модификации. Двухфазный состав порошка кобальта подтвержден рентгенографически.

Мерой реакционной способности вещества является удельная скорость реакции, представляющая собой скорость реакции, отнесенной к единице реакционной поверхности [3].

Для зависимости скорости топохимической реакции (после прохождения через максимум) от количества непрореагировавшего вещества в этой работе использовано уравнение [4]

$$\Delta\alpha/\Delta t = K(1 - \alpha)^{2/3}. \quad (1)$$

Удельная скорость выразится уравнением $W_{уд} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta t} \frac{1}{S} = K(1 - \alpha)^{2/3} \frac{1}{S}$.

Величину исходной поверхности навески g порошка можно определить через величину его удельной поверхности: $S_0 = gS_{уд}$. При неизменном числе порошинок и их форме доля непрореагировавшего вещества ко времени t будет равна разности $(1 - \alpha_t)$, а доля его реагирующей поверхности $\approx (1 - \alpha_t)^{2/3}$. Величина поверхности навески к тому же моменту времени $S_t = S_0(1 - \alpha_t)^{2/3} = gS_{уд}(1 - \alpha_t)^{2/3}$ и

$$W_{уд} = \frac{(\Delta\alpha/\Delta t) m}{(1 - \alpha)^{2/3}_m gS_{уд}} = K/g \cdot S_{уд}. \quad (2)$$

Используя значения $(\Delta\alpha/\Delta t)$ и $(1 - \alpha)^{2/3}_m$, соответствующие максимуму скорости реакции, найдем

$$W_{уд} = \frac{(\Delta\alpha/\Delta t) m}{(1 - \alpha)^{2/3}_m gS_{уд}}. \quad (3)$$

Вид зависимости $W_{уд}$ от состава можно установить в том случае, если известны хотя бы относительные величины удельной поверхности порошков системы $S_{от}$. Для их оценки использованы данные о зависимости веса утряски порошков m от состава системы (таблица).

Как и следовало ожидать, $S_{от}$ компонентов ниже $S_{от}$ ТР, что связано с большей скоростью диффузионных процессов в чистых металлах по сравнению с их ТР. Некоторый подъем значений $S_{от}$ в сторону Co связан с меньшей диффузионной подвижностью атомов Co: коэффициенты объемной диффузии Ni и Co равны $4,925$ и $1,435 \cdot 10^{-6}$ при $T = K$ соответственно [4].

№ препарата	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Мол. доля Со	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
m г/см ³	2,005	0,964	1,388	0,931	1,000	1,035	0,816	0,929	0,753	0,786	1,418
$1/m$ см ³ /г	0,449	1,037	0,720	1,074	1,000	0,966	1,225	1,076	1,328	1,272	0,705
$(1/m)^{2/3}$	0,629	1,025	0,804	1,049	1,000	0,977	1,145	1,050	1,208	1,174	0,792
$S_{от}$	0,794	1,294	1,015	1,324	1,263	1,234	1,446	1,326	1,525	1,482	1,000
$S_{от}$ сглаж. з.	0,794	1,034	1,211	1,201	1,274	1,314	1,335	1,432	1,444	1,336	1,000
$S_{от}$ принятые	0,79	1,04	1,18	1,25	1,27	1,31	1,38	1,43	1,44	1,40	1,00
$E_{эк}$ кДж/моль	63,85	63,58	67,8	64,9	67,2	65,7	66,2	68,8	68,6	68,1	65,3

Используя в (2) и (3) вместо $S_{уд}$ принятые для расчета $S_{от}$ (см. таблицу), определяли величины относительной удельной скорости реакции $\tilde{W}_k$ по расчету ее через средние значения $\tilde{K}$ и $\tilde{W}_m$ по расчету через значения соответствующих величин в максимуме скорости реакции, представляющей собой средний результат из 3—4 опытов для каждого состава при всех температурах. Как видно из рис. 2, $\tilde{W}_k$ и $\tilde{W}_m$ различаются незначительно. На графиках представлена зависимость $\lg \tilde{W}_k$ и $\lg \tilde{W}_m$ от состава. Следует отметить, что: а) форма полученных кривых характерна для зависимости многих свойств ТР от состава от отсутствием каких-либо особых точек; б) кривые обладают отрицательным отклонением от линейности; в) реакционная способность ТР Со в Ni выше чем ТР Ni в Со, а также реакционная способность порошка Ni в 5—7 раз превышает реакционную способность порошка Со, что не совпадает со значениями их электрохимических нормальных потенциалов; г) реакционная способность порошков компонентов значительно ниже, чем для ТР.

Из графиков $\lg W - 1/T$ определены значения энергии активации $E_{эк}$ реакции (см. таблицу). Прямые проводились с соблюдением линейности. Из $\lg W$ для крайних точек вычисляли $E_{эк}$ по формуле

$$E_{эк} = 19,144 \Delta \lg W / \Delta 1/T \text{ Дж/моль.} \quad (4)$$

Хотя только 7 из 11 значений $E_{эк}$ удовлетворительно ложатся на одну кривую, общий характер зависимости $E_{эк}$ от состава находится в качественном соответствии с видом кривых $\lg W$ — состав (рис. 2), т. е. уменьшению W соответствует некоторое увеличение $E_{эк}$.

Образование ТР Ni в Со, наоборот,

рот, приводит к резкому увеличению реакционной способности ТР по сравнению с компонентами: W препарата 10 при 25° превышает W_{Co} в 10—16 раз; W препарата 2 также превышает W_{Ni} , но только в 3,1—3,4 раза. При этом практически не происходит заметного понижения $E_{эк}$. Приняв $E_{эк}$ окисления Co и препара-

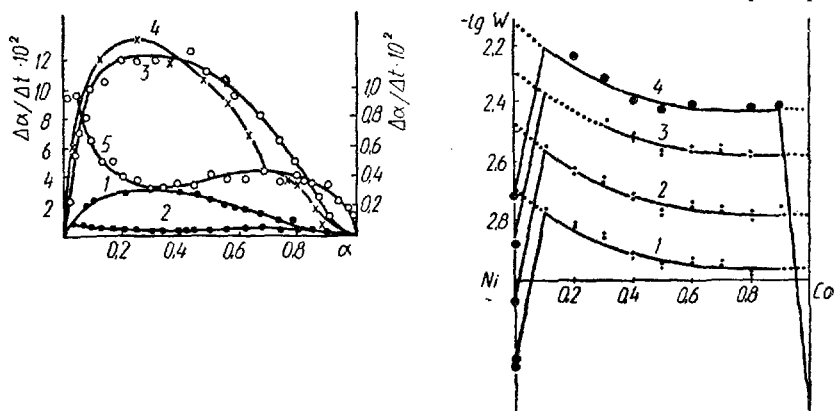


Рис. 1. Зависимость скорости реакции окисления порошков Ni (1), Co (2), ТР 0,9Ni (3), ТР 0,1Ni (4) в HCl от доли окислившегося металла (30 °C). 5 — кривая (2) с увеличением масштаба по оси ординат (шкала справа)

Рис. 2. Зависимость логарифма удельной скорости реакции окисления порошков Ni, Co и их ТР в HCl от состава: 1 — 25°, 2 — 30°, 3 — 35°, 4 — 40°

та 10 одинаковой и равной 65 300 Дж/моль, а для Ni и препарата 2 соответственно 63 850 Дж/моль по уравнению

$$\lg A = \lg W + E_{эк} \frac{\lg e}{R} \frac{1}{T} \quad (5)$$

находим, что $\lg A$ для Co и препарата 10 равны соответственно 7,42 и 8,50, а для Ni и препарата 2 — 7,90 и 8,42.

Согласно теории переходного состояния [5] $A = eK T/h \cdot e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$, где K — константа Больцмана; h — постоянная Планка; $\Delta S^{\ddagger}$ — энтропия активации. При 300°K $eKT/h = 10^{13.23}$ и из приведенных выше значений $\lg A$ по уравнению $\Delta S^{\ddagger} = 19,144 (\lg A - 13,23)$ получим для Co и препарата 10 —110 и —90,6 и для Ni и препарата 2 соответственно —102,0 и —92,1 Дж/моль · град. В изучаемой системе переходный комплекс типа $[Me_{тв} \cdot nH_3O^+]$ образуется с понижением степени беспорядка. Переход от компонентов к ТР сопровождается заметным увеличением (уменьшением отрицательной величины) энтропии активации реакции окисления порошков, чем и обусловлено резкое увеличение реакционной способности ТР.

Соотношением $\Delta H^{\ddagger} = E_{эк} - RT$ связаны между собой энтальпия активации и $E_{эк}$. Используя значения $\Delta S^{\ddagger}$ и $E_{эк}$ для 300 К из уравнения $\Delta g^{\ddagger} = E_{эк} \cdot RT - T\Delta S^{\ddagger}$ получим для Co и препарата 10 $\Delta g^{\ddagger}$ соответственно равной 95,8 и 90,0 для Ni и препарата 2 92,0 и 89,0 кДж/моль.

Увеличение реакционной способности порошков Ni и Co по сравнению с ближайшими к ним ТР обусловлено повышением алгебраической величины энтропии активации и соответственно небольшим снижением свободных энтальпии активации. Суммарное ускоряющее действие этих факторов оказывается меньшим при переходе от Ni к ТР по сравнению с переходом от Co к ТР на его основе, но в общем повышение степени беспорядка в решетке металлической фазы за счет образования ТР облегчает образование переходного комплекса.

Список литературы: 1. Кальченко Г. М., Корниенко В. П., Кузнецова Н. А. Концентрационная зависимость стационарных потенциалов сплавов Ni—Co. — Вестн. Харьк. ун-та, 1977, № 161, с. 38—42. 2. F. Hund Herstellung pulverförmiger Nickel—Eisen—Legierungen bei tiefer temperatur und ihre Untersuchung auf wörmeschwingungsartige Gitterstörungen. — Zeitschrift für Elektrochemie, 1952, 56, N 7, s. 609—612. 3. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций. — М.: Химия, 1974. — 200 с. 4. Герцрикен С. Д., Дехтяр С. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. — М.: Наука, 1960. — 530 с. 5. Герасимов Я. И. Курс физической химии. Т. 2. — М.: Химия, 1966. — 650 с.

Поступила в редколлегию 24.09.83.

УДК 541.8 : 541.13

В. А. ПОДОЛЯНКО, Т. Н. СВЯТСКАЯ, Е. В. КОРНЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ЭТАНОЛ — ТЕТРАГИДРОФУРАН

Изучается межмолекулярное взаимодействие в бинарной системе этанола (etOH) с тетрагидрофураном (ТГФ) вискозиметрическим, денсиметрическим и диэлькометрическим методами.

Выбор растворителей обусловлен их широким применением во многих областях науки и на производстве, а также их различием по химической природе и физическим свойствам ($\epsilon_{\text{etOH}}^{25} = 24,3$; $\eta_{\text{etOH}}^{25} = 1,096 \text{ мПа} \cdot \text{с}$; $\epsilon_{\text{ТГФ}}^{25} = 7,6$; $\eta_{\text{ТГФ}}^{25} = 0,478 \text{ мПа} \cdot \text{с}$).

Очистку этанола и тетрагидрофурана проводили по имеющимся в литературе методикам [1, 2], чистоту контролировали по плотности, электропроводности и температуре кипения.

Измерены плотность (ρ), вязкость (η) и диэлектрическая проницаемость (ϵ) растворителей и их смесей в широком диапазоне соотношения компонентов (молярная доля изменялась от 0 до 1) при изменении температуры от 5° до 45°С через 10°. Плотность определяли пикнометрически, вязкость — в закрытом вискозиметре типа Оствальда, диэлектрическую проницаемость — на мостовой схеме [3] путем измерения емкости ячейки, заполненной растворителем. Термостатирование проводили в

$N_{\text{тр.д}}$	$\rho \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$					$\eta \text{ мПа} \cdot \text{с}$					ϵ				
	5°	15°	25°	35°	45°	5°	15°	25°	35°	45°	5°	15°	25°	35°	45°
0,0000	0,8021	0,7937	0,7852	0,7767	0,7678	1,623	1,332	1,096	0,914	0,764	28,1	26,3	25,3	23,6	22,2
0,0063	0,8114	0,8028	0,7941	0,7853	0,7765	1,344	1,109	0,939	0,793	0,669	25,6	24,0	22,9	21,6	20,3
0,1378	0,8208	0,8120	0,8031	0,7941	0,7855	1,152	0,964	0,847	0,707	0,604	23,3	21,8	20,9	19,8	18,6
0,2150	0,8307	0,8213	0,8123	0,8031	0,7936	1,001	0,845	0,734	0,635	0,553	21,2	19,8	19,2	18,0	16,9
0,2988	0,8405	0,8311	0,8217	0,8122	0,8026	0,878	0,746	0,661	0,571	0,503	18,7	17,5	16,7	15,8	14,9
0,3699	0,8505	0,8409	0,8315	0,8215	0,8117	0,793	0,679	0,604	0,530	0,464	16,6	15,5	14,9	14,1	13,4
0,4894	0,8606	0,8508	0,8410	0,8309	0,8209	0,715	0,614	0,560	0,498	0,436	14,6	13,7	13,3	12,4	11,7
0,5986	0,8708	0,8609	0,8509	0,8406	0,8304	0,665	0,585	0,531	0,483	0,417	12,6	11,9	11,5	10,8	10,3
0,7188	0,8813	0,8711	0,8610	0,8504	0,8400	0,618	0,545	0,496	0,443	0,397	10,8	10,2	10,1	9,5	9,1
0,8519	0,8911	0,8813	0,8713	0,8606	0,8499	0,595	0,528	0,481	0,435	0,390	9,3	8,7	8,6	8,3	7,9
1,0000	0,9027	0,8924	0,8818	0,8707	0,8600	0,576	0,512	0,478	0,429	0,388	7,9	7,6	7,5	7,2	6,8

водяном термостате, точность термостатирования для ρ и η — $0,02^\circ$, для ϵ — $0,1^\circ$. Результаты исследований приведены в таблице.

По данным плотности при различных температурах рассчитали псевдомольный объем (Θ), отклонение псевдомольного объема от мольно-долевой аддитивности ($\Delta\Theta$), отклонение плотности от объемно-долевой аддитивности ($\Delta\rho$).

Анализ объемных данных показывает (рис. 1), что в системе происходит сжатие. Обнаруженные отклонения от аддитивности ($\Delta\rho$ и $\Delta\Theta$) по абсолютной величине незначительны, т. е. слабое межмолекулярное взаимодействие между компонентами системы, приводящее к образованию ассоциатов этанола с тетрагидрофураном. Уменьшение этих отклонений по абсолютной величине с ростом температуры мы связываем с разрушением ассоциатов.

Изотермы динамической и кинематической вязкости, отклонения вязкости и кинематической текучести от аддитивных значений также указывают на слабое межмолекулярное взаимодействие в системе [4].

По данным вискозиметрического анализа при различных температурах рассчитали энергию активации вязкого течения (E_η^*) по уравнению Аррениуса, изменение энтальпии вязкого течения (ΔH_η^*), среднюю энергию активации вязкого течения действия (ϵ_s) по уравнению Панченкова. Значения их близки между собой и уменьшают-

ся при добавлении тетрагидрофурана к этанолу, что является следствием ослабления межмолекулярного взаимодействия. Графики их зависимости от состава обнаруживают идентичный ход (см. рис. 2).

Из данных по средней энергии межмолекулярного взаимодействия уравнения Панченкова [5] рассчитаны энергии связи между компонентами системы (кДж/моль):

ТГФ — ТГФ	7,11
ТГФ — Этанол	8,37
Этанол — Этанол	13,81

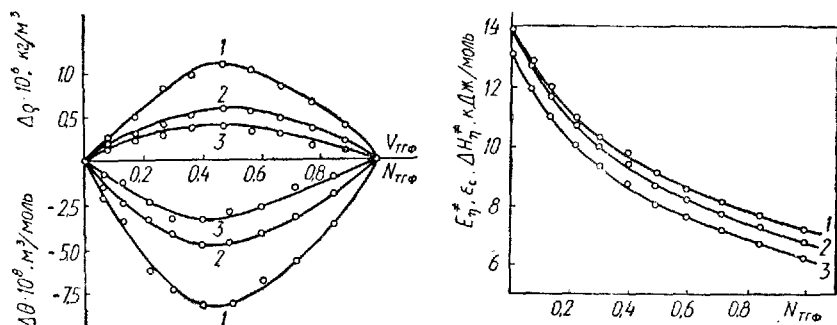


Рис. 1. Отклонение от аддитивности плотности ($\Delta\rho$) и псевдомольного объема (ΔV) при 5° (1), 25° (2) и 45°С (3) в зависимости от объемной и мольной долей тетрагидрофурана в этаноле

Рис. 2. Зависимость энергии активации вязкого течения $E_\eta^{\ddagger}$ (1), средней энергии межмолекулярного взаимодействия ϵ_c (2) и энтальпии активации вязкого течения $\Delta H_\eta^{\ddagger}$ (3) от мольной доли тетрагидрофурана в этаноле

Это довольно приближенные оценки межмолекулярного взаимодействия, однако можно считать, что смешанные ассоциаты менее прочны, чем самоассоциаты этанола.

Изотермы диэлектрической проницаемости (ϵ) от состава растворителя, выраженного в мольных долях ТГФ ($N_{\text{ТГФ}}$), имеют вид монотонной кривой, провисающей к оси состава. Поскольку этанол — ассоциированная жидкость, сделать какие-либо заключения на основании этой изотермы трудно.

Из диэлькометрических данных при различных температурах рассчитана поляризация по Кирквуду, изотермы поляризации в зависимости от $N_{\text{ТГФ}}$ выпуклы к оси состава, что свидетельствует о неидеальности системы.

Суммируя полученные данные по физико-химическому анализу смесей этанола с тетрагидрофураном и учитывая физико-химическую природу компонентов, можно предположить наличие слабого межмолекулярного взаимодействия, приводящего к образованию смешанных ассоциатов этанола с тетрагидрофураном.

Список литературы: 1. Вайганд К. Методы эксперимента в органической химии. ч. 1. — М.: Изд-во иностр. лит., 1951. — 712 с. 2. Лабораторная техника органической химии/Под ред. Б. Кейла. — М.: Мир, 1966. — 75 с. 3. Мельяновский П. А., Михайленко С. А., Котенко А. А. Приборы и техника эксперимента, 1961, № 4, с. 92—95. 4. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. — К.: Техника, 1969. — 210 с. 5. Панченко Г. М. Теория вязкости жидкостей. — М.: Гостоптехиздат, 1947, с. 46.

Поступила в редколлегию 18.10.83.

УДК 541.132

И. Н. ВЬЮННИК, С. А. БЕЛОУС, А. М. ЖОЛНОВАЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИССОЦИИИ ПЕРХЛОРАТА НАТРИЯ В СМЕСЯХ АЦЕТОНИТРИЛА И ЭТИЛАЦЕТАТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРО- ПРОВОДНОСТИ

В работе приведены предельные молярные электропроводности (λ_0) и константы диссоциации (pK) перхлората натрия ($NaClO_4$) в ацетонитриле (CH_3CN) и смесях CH_3CN с этилацетатом ($EtAc$) при 278—318 К (шаг 10 К), рассчитанные по кондуктометрическим данным.

Очистку растворителей производили по методике, описанной в работе [1]. Чистоту их контролировали по плотности и электропроводности; $NaClO_4$ квалификации ос. ч. перед употреблением высушивали до постоянной массы. Смеси готовили из свежеприготовленных растворителей объемным методом, хранили в склянках с двойным шлифом, использовали в течение 14 часов. Электропроводность растворов измеряли на мостовой установке [2] в интервале концентраций электролита $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Точность термостатирования $\pm 0,05$ К; λ_0 и pK рассчитывали по методу последовательных приближений Шидловского на ЭВМ М-222. Максимальные ошибки определения λ_0 и pK соответственно равны $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1} \cdot$ м 2 /моль и $\pm 0,02$ ед. pK (см. таблицу).

Из температурной зависимости констант диссоциации рассчитали термодинамические характеристики ее, как в работе [3]. Максимальное значение относительной погрешности составляет для $\Delta G_g = \pm 1,2\%$, для ΔH_g и $\Delta S_g = \pm 3,5\%$.

Зависимости pK от $1/\epsilon$ или от состава при исследованных температурах описываются кривыми с минимумом, который приходится на соотношение компонентов $\sim 3:1$ (CH_3CN к $EtAc$). Кривые $pK - 1/\epsilon$ с температурой претерпевают обращение в области $\epsilon \approx 15$ (рис. 1). Проведенный нами физико-химический анализ [4] указывает на взаимодействие между компонентами, приводящее к образованию смешанных ассоциатов $CH_3CN - EtAc$ состава $\sim 3:1$ (CH_3CN к $EtAc$). Добавление неассоцииро-

Эт Ас, мас. %	Эт Ас, мол. доля	$\lambda_D \cdot 10^4 \cdot \text{Ом}^{-1} \text{ м}^2/\text{моль}$					р К				
		278 К	288 К	298 К	308 К	318 К	278 К	288 К	298 К	308 К	318 К
—	—	151,68	167,94	183,63	199,05	214,68	1,68	1,76	1,81	1,82	1,88
10	0,05	146,25	162,32	177,55	193,06	209,43	1,68	1,77	1,78	1,83	1,88
20	0,10	140,80	155,88	171,58	187,82	202,48	1,67	1,70	1,76	1,82	1,85
30	0,17	122,97	148,19	165,79	180,95	192,56	1,39	1,54	1,63	1,74	1,83
40	0,24	114,94	137,74	153,40	171,35	183,42	1,20	1,32	1,43	1,50	1,61
50	0,32	104,74	132,53	145,70	162,59	178,78	1,28	1,40	1,47	1,59	1,69
60	0,41	96,86	123,43	137,39	155,73	169,05	1,44	1,58	1,67	1,79	1,89
70	0,52	79,34	103,36	121,95	138,74	153,42	1,75	1,89	2,04	2,18	2,30
80	0,65	68,54	82,77	88,71	95,76	102,75	2,99	3,09	3,15	3,22	3,27
90	0,81	48,74	54,62	62,87	70,14	82,27	4,84	4,91	4,99	5,01	5,06

ванного ЭтАс к ассоциированному CH_3CN приводит к разрушению димеров CH_3CN и к образованию смешанных ассоциатов. Процессы, протекающие в смешанном растворителе, сказываются на сольватационном взаимодействии в растворе и влияют на диссоциацию и подвижность NaClO_4 .

Инверсия силы NaClO_4 с температурой в изодиэлектрических растворителях связана с дифференцирующим действием температуры на ассоциированно-диссоциативные процессы в растворителе.

Анализ данных по свойствам NaClO_4 в смесях CH_3CN —ЭтАс и физико-химический анализ бинарного растворителя позволяют выделить концентрированные области структур смешанного растворителя. До содержания в смеси молярной доли ЭтАс 25 %, по видимому, будет постепенно разрушенная этилацетатом структура ацетонитрила с одновременным образованием смешанных ассоциатов $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{ЭтАс}$. В этой области образуется значительная часть свободного, не связанного в димеры ацетонитрила. Об образовании мономеров ацетонитрила свидетельствует рост силы NaClO_4 (падение рК) по мере роста концентрации ЭтАс, а также постоянство подвижности ионов (рис. 2), так как создаются благоприятные условия для сольватации. С увеличением концентрации этилацетата количество свободных мономеров CH_3CN уменьшается, что препятствует сольватации NaClO_4 , резко уменьшает силу электролита и подвижность ионов.

Анализ термодинамических

характеристик диссоциации NaClO_4 показывает, что ΔG_g увеличивается с ростом температуры и является линейной функцией последней, и ΔH_g и ΔS_g в исследованном интервале температур остаются практически постоянными. Отрицательные значения ΔH_g и ΔS_g указывают на то, что более прочны и упорядочены сольватные оболочки ионов, чем недиссоциированных частиц.

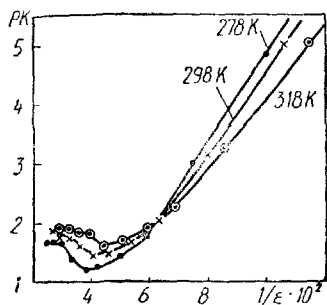


Рис. 1. Зависимость pK от $1/\epsilon$ для NaClO_4 в смесях CH_3CN — EtAc

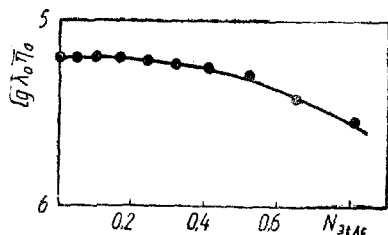


Рис. 2. Зависимость $\lg \lambda_0 \gamma_0$ от состава для NaClO_4 в смесях CH_3CN — EtAc

В соответствии с уравнением Гиббса—Гельмгольца изменение свободной энтальпии диссоциации определяется ее энтальпийной (ΔH_g) и энтропийной ($-T \cdot \Delta S_g$) составляющими.

Энтальпийная и энтропийная составляющие свободной энтальпии значительно и существенно влияют на процесс диссоциации NaClO_4 . Во всех случаях $\Delta H_g < 0$, что способствует процессу диссоциации, а ($-T \cdot \Delta S_g$) > 0 , что противодействует ему. Знак свободной энтальпии диссоциации определяется энтропийной составляющей, т. е. преобладающее влияние на диссоциацию оказывают структурные изменения в растворе по сравнению с энергетическими. На рис. 3 представлены зависимости энтальпийной и энтропийной составляющих от состава смешанного растворителя. Сложный характер изменения термодинамических характеристик диссоциации в зависимости от состава связан, вероятно, со структурными изменениями в самом смешанном растворителе.

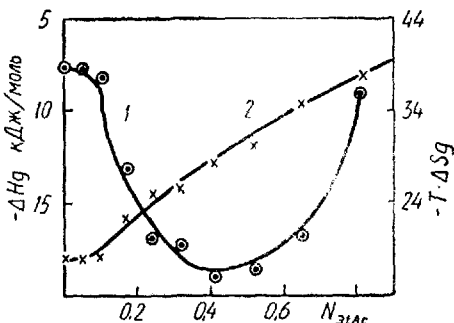


Рис. 3. Зависимость ΔH_g (1) и ($-T \Delta S_g$) (2) NaClO_4 от состава в смесях CH_3CN — EtAc

Список литературы: 1. *Органические растворители* / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др.—М.: Изд-во иностр. лит., 1958.—518 с. 2. *Шкодин А. М., Садовническая Л. П.* Кисотно-основные равновесия в уксусной кислоте. IV. Электропроводность и константы диссоциаций оснований.—Журн. физ. химии, 1962, 34, № 8, с. 1826—1830. 3. *Вьюнник И. Н., Белоус С. А., Шкодин А. М.* Термодинамические характеристики диссоциации перхлората натрия в смесях диметилсульфоксида и этилацетата. Деп. рук. № 1201 XII—Д82. 4. *Исследование физико-химических свойств смешанного растворителя ацетонитрил-этил-ацетат* при 278, 288, 298, 308 и 318 К / И. Н. Вьюнник, А. М. Жолновач, С. А. Белоус и др. Деп. рук. № 339 XII—Д83.

Поступила в редколлегию 10.12.83.

УДК 541.13 : 620.197.3

Л. Д. ГРИЦАН, канд. хим. наук, Н. С. ЛЮТИКОВА

АДСОРБЦИЯ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПОРОШКАМИ КАДМИЯ В ПРОЦЕССЕ ИХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Введение в раствор электролита небольших количеств органического поверхностно-активного вещества способствует выделению металлов в виде плотного мелкокристаллического слоя, если дифильные адсорбированные на границе раздела частицы ориентированы полярными группами в сторону раствора [1, 2]. Это обусловлено тем, что только такое строение межфазного слоя улучшает смачивание поверхности металла раствором в процессе его электроосаждения, что обеспечивает нормальное протекание электрокристаллизации. Гидрофилизация поверхности металла должна быть непрерывной в течение всего времени электроосаждения.

Исходя из этого, следовало ожидать, что, если на границе раздела фаз образуются гидрофобизирующие поверхность металла адсорбционные слои, получение компактных отложений металла исключено при любых условиях электроосаждения.

Приводим некоторые результаты проверки этого предположения на примере электроосаждения кадмия из раствора сульфата. Изучалось влияние олеиновой кислоты-вещества, обладающего достаточно высокой поверхностной активностью и способностью сообщать поверхности кадмия водоотталкивающие свойства, а также химической устойчивостью на Cd-электроде.

Олеиновую кислоту вводили в раствор электролита в виде высокодисперсной устойчивой эмульсии методом «замены растворителя». В подкисленный раствор сульфата кадмия медленно, небольшими порциями вводили раствор олеиновой кислоты в ацетоне. Раствор CdSO_4 при этом становился молочно-белым, нерасслаивающимся.

При электролизе такого раствора (эмульсии) кадмий выделяется на катоде в виде высокодисперсного порошка при всех исследованных плотностях тока, вплоть до самых низких.

Электролитические порошки кадмия, полученные из растворов, содержащих олеиновую кислоту, промывали на фильтре Шотта десятью порциями (по 50 мл) дистиллированной воды. После промывки каждой порцией воды брали навеску порошка кадмия (100 мг) и растворяли в 15 мл HCl (пл. 1,19). О содержании олеиновой кислоты в промывных водах и в растворе, полученном при растворении порошка, судили по данным измерений поверхностного натяжения методом максимального давления газовых пузырьков Ребиндера.

На рис. 1 представлены результаты одной из серий измерений поверхностного натяжения отдельных порций «промывных вод» десятикратной последовательной промывки порошка (кривая 1) и растворов, полученных при растворении порошка в соляной кислоте после каждой промывки водой (кривая 2).

По мере промывания порошка водой поверхностное натяжение промывных вод и растворов хлорида кадмия, полученных при растворении порошка в HCl, растет, достигая предельного значения: для промывных вод — 68,60 дин/см, для растворов порошка, полученного из электролита, содержащего 0,2% олеиновой кислоты, — 65,75 дин/см.

Несовпадение этих двух величин и наличие предельных значений поверхностного натяжения растворов указывает на то, что порошок, полученный из электролита, содержащего добавку олеиновой кислоты после отмывки механически захваченной олеиновой кислоты содержит и прочно связанную кислоту, которая, переходя в раствор при растворении порошка кадмия в HCl, обуславливает более низкое поверхностное натяжение полученного раствора CdCl₂, чем промывных вод.

Введение олеиновой кислоты в раствор электролита заметно уменьшает размер частиц электролитически выделяемого порошка. Это закономерное следствие того, что адсорбционные слои уменьшают работу образования зародыша A , которая, как известно [3],

$$A = \frac{1}{3} \sum S_{\sigma i}, \quad (1)$$

в результате чего вероятность образования центров кристаллизации W увеличивается согласно

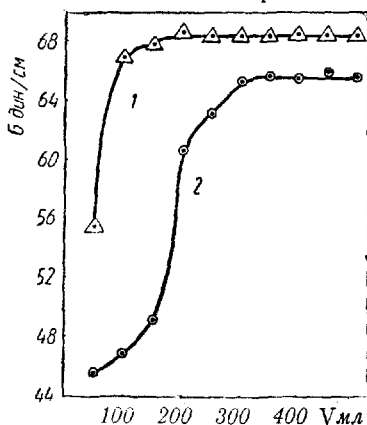


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения «промывных вод» (1) и растворов CdCl₂, полученных при растворении порошка кадмия в HCl (2), от объема воды, добавленной для промывания порошка

$$W = B \cdot e^{-\frac{A}{KT}}, \quad (2)$$

где S_i — поверхность i -й грани; σ_i — удельная поверхностная энергия этой грани; суммирование распространяется на все грани кристалла; K — константа Больцмана; B — некоторый фактор пропорциональности.

Вследствие возникновения большого числа центров электрокристаллизации и малой скорости их роста из-за недостаточности материала, а также благоприятных условий для пассивирования, металл выделяется на катоде в виде высокодисперсного рыхлого порошкообразного осадка, частицы которого (кристаллические конгломераты) плохо связаны друг с другом и с поверхностью катода.

Формирование гидрофобизирующего адсорбционного слоя непосредственно во время электроосаждения может быть использовано для защиты высокодисперсных электролитических порошков от окисления и агрегации. Такие порошки, не содержащие защитных слоев, являясь системами термодинамически неустойчивыми, самопроизвольно, сразу же после выключения тока, рекристаллизуются, что нередко можно наблюдать визуально, и очень быстро и сильно окисляются на воздухе.

Исследовали влияние различных органических веществ, эмульгированных в растворе сульфата кадмия, на степень окисленности электролитических порошков кадмия свежееосажденных и при хранении. Содержание CdO в порошках определяли по методике, описанной в работе [4].

Из всех исследованных органических добавок наиболее эффективной оказалась олеиновая кислота, причем степень ингибирования реакции окисления порошка кадмия возрастает с увеличением концентрации, достигая предельного значения при содержании ее в растворе электролита 0,2 %. При дальнейшем увеличении концентрации олеиновой кислоты степень окисленности порошка практически не изменяется. При очень малых концентрациях (0,05 % и ниже) олеиновая кислота не только не защищает порошки кадмия от окисления, но заметно повышает их окисленность, снижает их стабильность при хранении (рис. 2).

Такой неожиданный, на первый взгляд, результат может быть объяснен тем, что при введении в раствор уже самых малых количеств олеиновой кислоты увеличивается степень дисперсности выделяемого порошка, а следовательно, и общая поверхность его. Поэтому малых количеств олеиновой кислоты не хватает для образования сплошного плотного адсорбционного слоя, который мог бы служить надежной защитой порошка от окисления.

Таким образом, для получения высокодисперсных практически неокисленных порошков кадмия содержание олеиновой

кислоты в электролите целесообразно поддерживать в пределах $0,05 \div 0,2\%$.

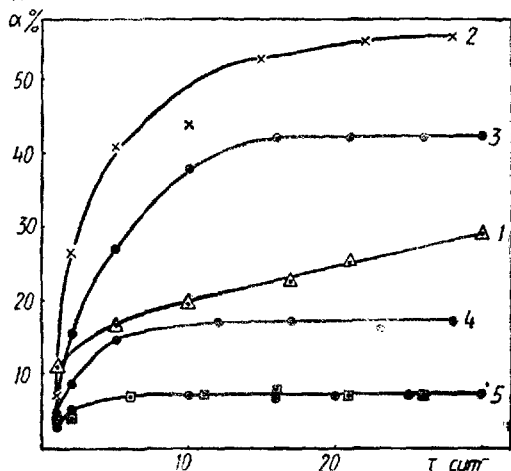


Рис. 2. Зависимость степени окисления порошков кадмия с различными добавками олеиновой кислоты от времени хранения: 1 — без добавки; 2 — 0,01%; 3 — 0,05%; 4 — 0,1%; 5 — 0,2%; 6 — 1%

Список литературы: 1. Грицан Д. М., Шун Д. С. Про роль змочування при електроосажденні металів.—Доп. АН УРСР, 1960, № 1, с. 64—68. 2. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Калугин В. Д., Грицан Л. Д. Усунення шкідливого впливу NO_2 -іонів при електроосажденні кадмію за допомогою дибутілнфталінсульфонату натрію. — Доп. АН УРСР, 1971, сер. Б, № 6, с. 543—545. 3. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов.—М.: Изд-во моск. ун-та, 1952.—320 с. 4. Грицан Д. Н., Лютикова Н. С., Булгакова А. М. Определение металлического кадмия и его окиси в электролитических порошках без предварительного высушивания.—Зав. лаб., 1961, 27, вып. 3, с. 291.

Поступила в редколлегию 28.02.83.

УДК 621.357.53

В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук, Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, Н. С. ОПАЛЕВА, Т. А. НАУМЕНКО

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ СЛОЕВ СУЛЬФИДА СВИНЦА В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

При гальванической металлизации диэлектриков в качестве электропроводящего подслоя используют химически осажденные из водных растворов слои сульфида свинца [1]. Такие слои имеют высокую адгезию, но малую электрическую проводимость и невысокую химическую стойкость [2,3], поэтому необходимы специальные исследования, чтобы знать химическую устойчивость PbS -слоев и пути ингибирования химического разрушения их в растворах электролитов и кислот. На основании

результатов этих исследований подбирают электролиты свинцевания диэлектриков, если исключается использование промежуточного слоя из металла, не обладающего сверхпроводимостью при 4,2 К.

Поскольку электролитическое свинцевание обычно проводят в тетрафтороборатных, ацетатных, хлоридных и нитратных кислых растворах, поведение слоев сульфида свинца мы исследовали в растворах кислот: HBF_4 , H_3BO_3 , CH_3COOH , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 . Химическое разрушение PbS -слоев изучали гравиметрическим методом и спектрофотометрически, определяя концентрации сульфид-иона в растворе после опыта [4]. Растворение по типу окислительно-восстановительного процесса с возможным образованием серы различной степени окисления ($\text{S} (0)$ или $\text{S} (\text{VI})$) контролировали по возникновению оптического эффекта — конуса Тиндаля (коллоидная сера) и с помощью реакции осаждения при введении хлористого бария в раствор (сульфат-ионы).

Результаты экспериментов представлены в таблице. Слой PbS разрушаются в электролите, содержащем Pb^{+2} , HBF_4 и H_3BO_3 , без выделения H_2S (поз. 2). При введении ПАВ (Ж+СК) в электролит наблюдается торможение процесса разрушения PbS -слоя, но и он протекает не по реакции обмена (до S^{2-} -иона) — (поз. 3). В растворах борфтористоводородной кислоты PbS разрушается без появления S^{2-} -ионов (поз. 4—6). При введении тиомочевины (ТМ) скорость разрушения PbS -слоя уменьшается почти вдвое (поз. 7). Разрушение PbS в CH_3COOH протекает, как и в HBF_4 , — без образования H_2S в растворе (поз. 9, 10), причем скорость разрушения снижается с ростом концентрации кислоты и при введении добавок ТМ (поз. 11). В растворах соляной, азотной и серной кислот разрушение идет по реакции замещения, с образованием в растворе S^{2-} -ионов, определяемых спектрофотометрически (поз. 12—14).

Позиция	Состав раствора	кг/м ³	Продолжительность опыта, ч	% разрушения PbS -слоя (гравиметрия)*	Наличие S^{2-} (% от навески) в р-ре (спектрофотометрия)**
1	H_2O		2	0	0
2	$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ HBF_4 свободная H_3BO_3	76,6 24,0 10,4	1	21,50	0
3	$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ HBF_4 свободная H_3BO_3 Клей столярный (КС) Желатин (Ж)	76,6 24,00 10,4 0,8 0,8	1	9,40	0

Позиция	Состав раствора	кг/м ³	Продолжительность опыта, ч	% разрушения PbS-слоя (гравиметрия)*	Наличие S ²⁻ (% от навески) в р-ре (спектрофотометрия)**
4	HBF ₄	10,0	1	30,10	0
5	HBF ₄	60,0	1	28,40	0
6	HBF ₄	100,0	1	92,71	0
7	HBF ₄ (NH ₂) ₂ CS	60,0 40,0	1	16,82	0
8	H ₃ BO ₃	42,3	1	0,00	0
9	CH ₃ COOH	20,0	1	23,85	0
10	CH ₃ COOH	100,0	1	2,70	0
11	CH ₃ COOH (NH ₂) ₂ CS	20,0 40,0	1	5,25	0
12	HCl	21,0	1	14,70	78,10
13	HNO ₃	20,0	2	46,10	92,65
14	H ₂ SO ₄	49,0	1	2,20	8,11

* — навески PbS в методе гравиметрии $13 \div 14 \cdot 10^{-6}$ кг;

** — при спектрофотометрическом анализе — $2 \div 3 \cdot 10^{-3}$ кг.

Спектрофотометрически не удается обнаружить S²⁻-ионы в растворах HBF₄ и CH₃COOH, поэтому можно предположить, что в этих случаях (а также в электролите свинцевания на основе HBF₄) PbS разрушается до элементарной серы или сульфат-ионов. В воде и в растворе H₃BO₃ (pH=6—7) химическое разрушение PbS до S(0) не происходит. В кислородсодержащих и обескислороженных растворах кислот процесс разрушения PbS протекает интенсивно без какого-либо помутнения раствора, выпадения желтого осадка (коллоидная сера) или образования SO₄²⁻-ионов. С помощью оптического эффекта — конуса Тиндала — коллоидное состояние продуктов окисления сульфид-ионов во всех исследованных растворах также не обнаружено.

Учитывая малую вероятность химического растворения PbS в растворах HBF₄ и CH₃COOH по реакции замещения, как и процесса окисления S²⁻-ионов до S(0) или S(VI), можно предположить возможность окисления Pb²⁺ до Pb⁴⁺ и восстановления протонов (или молекул кислоты), поскольку, например, в растворах CH₃COOH наблюдается газовыделение. С целью проверки такого предположения проведен трилонометрический контроль концентрации Pb²⁺ в растворах этих кислот, а также в растворе CH₃COOH + Pb(CH₃COO)₂ через определенные интервалы времени. Установлено, что концентрация Pb²⁺-ионов в растворах CH₃COOH даже после 17,5-часового опыта равна нулю.

(при этом сульфид свинца со стеклянного образца полностью переходит в раствор), а в растворе $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ остается постоянной во времени.

Таким образом, в обескислороженных растворах кислот разрушение сульфидного слоя протекает по двум типам: с образованием сульфид-иона по реакции замещения (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) и без выделения сульфид-иона, образования элементарной серы или сульфат-ионов (HBF_4 , CH_3COOH).

При разрушении слоя, не сопровождающемся химическими превращениями, практически выполняется материальный баланс по сульфиду свинца. Он составлен по данным фильтрации через очень плотный стеклянный фильтр растворов HBF_4 и CH_3COOH , в которых слой сульфида снимался со стеклянного образца в течение 20 ч. Несходимость баланса за счет потерь наиболее мелких частиц PbS с фильтратом составляет в растворах HBF_4 и CH_3COOH 1,35 и 1,64 % соответственно.

Полная химическая индифферентность PbS -слоев в растворах борфтористоводородной и уксусной кислот позволяет предположить, что разрушение осуществляется за счет высокой гидрофильности поверхности осадка и особенно на границе псевдомонотонных кристаллических макроблоков (из которых состоит слой), в результате чего нарушаются их сплошность и адгезия в слое и с поверхностью диэлектрика. Уменьшая этот эффект путем введения в раствор добавок поверхностно-активных веществ (например, тиомочевины), можно резко снизить скорость адсорбционного разрушения слоев сульфида свинца.

Кинетика разрушения слоев сульфида свинца в кислом тетрафтороборатном электролите свинцевания определяется теми же закономерностями, что и в растворе борфтористоводородной кислоты. По мере разрушения электропроводящего подслоя независимо начинается процесс химического травления стекла. Однако растворение диэлектрической подложки не является причиной разрушения PbS -слоев. Это подтверждается тем, что в растворах CH_3COOH стеклянная основа не растворяется, а PbS -слой разрушается с высокой скоростью.

Таким образом, изучение химической устойчивости слоев сульфида свинца в растворах различных кислот позволяет более грамотно выбирать режимы (составы растворов) проведения процесса металлизации диэлектриков методом нанесения гальванических покрытий с заданными свойствами по PbS -подслоям.

Список литературы: 1. Лундин А. Б., Булатов Н. К., Саранов Е. И. Использование химически осажденных слоев сернистого свинца для гальванической металлизации диэлектриков. — Нанесение гальванопокрытий на неметал. материалы хим. и электрохим. методами, 1970, № 2, с. 72—74. 2. Калугин В. Д., Опалева Н. С., Грицан Д. Н., Қозинев В. В. Адгезия двухслойных покрытий сульфид свинца—свинца со стеклом. — Журн. прикл. химия, 1980, 53, № 8, с. 1739—1744. 3. Калугин В. Д., Грицан Д. Н., Опалева Н. С. Электролитическое восстановление пленок сульфида свинца в твердой фазе, химически осажденных на диэлектрик. — Теория и практика защиты металлов от коррозии. — Куйбышев,

Поступила в редакцию 10.12.83.

УДК 621.357 + 669.387

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук, Г. В. ПЕНЦОВА,
канд. хим. наук, А. П. РАДЧЕНКОВА,
А. П. КРАСНОПЕРОВА, канд. хим. наук,
А. А. ПРАВДА, Л. П. КЛЕПИКОВА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ. СООБЩЕНИЕ 5.

При введении в раствор нитрата меди небольших количеств $(C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3Na$, $K_4P_2O_7$, HCl , H_2SO_4 , $C_{10}H_4O_8N_2Na_2$ (трилон Б) снижается скорость катодной реакции восстановления NO_3^- -ионов [1,2]. В результате этого относительная скорость электроосаждения меди, а следовательно, и катодный выход ее по току ($ВТ_kCu$) в такой же степени возрастает. Так же эффективно влияют исследованные вещества и на структуру электролитической меди.

Нами изучено влияние небольших концентраций винной кислоты и ее калийнатриевой соли (сегнетовой соли) на электроосаждение меди из растворов $Cu(NO_3)_2$. Электролиз проводили по методике, описанной в работе [1]. Все использованные вещества были квалификации х. ч. и ч. д. а.

В результате экспериментов установлено, что из подкисленного азотной кислотой раствора $Cu(NO_3)_2$, содержащего добавки указанных веществ, при определенных условиях можно выделить на катоде компактные мелкокристаллические светло-розовые блестящие медные покрытия.

В отличие от трилона Б винная кислота или сегнетовая соль обеспечивают сохранение качества покрытия в более широких пределах значений рН и, как следствие, более высокие $ВТ_kCu$ и толщины покрытий (табл. 1).

Обнаруженное в данном исследовании свойство трилона Б [2], винной кислоты и ее солей практически полностью устранить неблагоприятное влияние NO_3^- -иона на структуру электроосажденной меди обусловлено, по-видимому, способностью этих веществ связывать Cu^{2+} -ионы в прочие комплексы. Исходя из современных представлений о механизме электродных процессов, можно предположить, что образующиеся комплексонаты меди, адсорбирующиеся на границе раздела металл — раствор, не только вытесняют NO_3^- -ионы из двойного электрического слоя, но и участвуют непосредственно в катодном процессе. Последнее должно способствовать включению добавок в электролитические осадки.