

тый осадок растворять в горячей разбавленной азотной кислоте и вновь повторять осаждение. Из фильтрата от висмута медь, свинец и кадмий выделяют при нагревании сероводородом и в дальнейшем разделяют, как обычно.

Выводы

Разработан новый метод отделения висмута от свинца, меди и кадмия, основанный на том, что из азотнокислого раствора при нагревании раствор пиридина и азотнокислого пиридина осаждает количественно висмут в виде основной соли в кристаллическом состоянии. При

обычных количествах свинца, меди и кадмия переосаждения висмутосодержащего осадка не требуется. В случае очень больших количеств свинца рекомендуется выделенный осадок основной висмутовой соли переосадить. Метод дает хорошие результаты при самом разнообразном соотношении элементов.

В заключение считаю своим долгом поблагодарить руководителя лаборатории В. И. Лисицына за всемерное содействие при проведении этой работы и А. К. Русанова, под руководством которого в спектральной лаборатории института было проведено спектральное исследование осадков окиси висмута.

В. И. Гнубкин, А. А. Добринская и М. Б. Нейман

Учет выдувания при полярографическом определении летучих соединений

(Институт химической физики, Ленинград)

Введение

Как показал Гейровский (1), растворенный кислород способен восстанавливаться на ртутном капельном катоде в перекись водорода при $-0,2$ в и в воду при $-0,8$ в.

Образование кислородных максимумов в растворах электролитов было подробно изучено (2).

Кислородные максимумы подавляются или вовсе уничтожаются при введении в раствор ряда капиллярно активных веществ. Впервые Раш (3) показал, что кислородные максимумы уменьшаются, если в растворе содержатся органические кислоты; Райман (4) советует для подавления кислородных максимумов вводить в раствор некоторые органические краски.

В настоящее время принято подавлять кислородный максимум, вводя в раствор α -нафтол или метилрот в ничтожных количествах (5). Высота кислородной волны зависит от концентрации растворенного кислорода, что позволило ряду авторов предложить полярографический метод определения содержания кислорода в растворе (7, 6, 8) и в газовых смесях (9, 10).

Если концентрация подлежащего определению вещества, восстанавливающегося от $-0,2$ до $-1,4$ в, составляет 10^{-3} — 10^{-4} моля на литр, то желательно, чтобы концентрация кислорода в растворе не превышала 10^{-5} моль/л.

В случае полярографического определения неорганических веществ концентрация кислорода в растворе может быть легко снижена до указанной величины путем внесения в раствор небольшого кристаллика Na_2SO_3 .

В случае полярографического анализа органических веществ внесение в раствор Na_2SO_3 нельзя рекомендовать, так как сульфит натрия может легко реагировать с альдегидами, ке-

тонами, перекисями и другими органическими соединениями.

Поэтому единственным способом удаления кислорода при полярографическом анализе органических веществ является его выдувание струей инертного газа, например, азота или водорода.

На рис. 1 приведены снятые нами полярограммы искусственной смеси перекиси этила, формальдегида и масляного альдегида в $0,01$ н. LiOH .

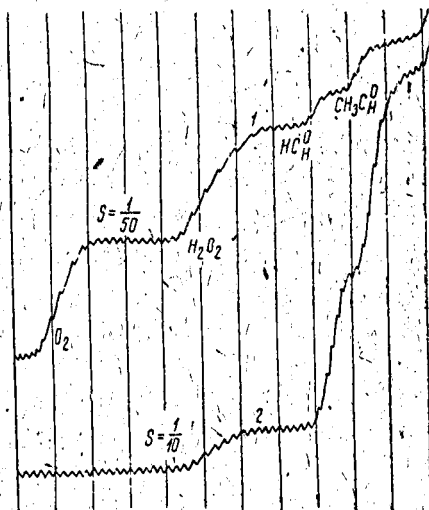


Рис. 1. Полярограммы раствора $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л перекиси этила, $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л формальдегида и $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л масляного альдегида в $0,02$ н. LiOH в присутствии кислорода (кривая 1) и после удаления кислорода продуванием водорода (кривая 2)

До удаления кислорода из раствора при чувствительности $S = \frac{1}{50}$ была получена полярограмма, изображенная на кривой 1.

Из-за большой высоты кислородной волны мы не могли работать при большей чувствительности, почему волны, отвечающие электровосстановлению альдегидов, слишком низки. Волна, отвечающая электровосстановлению перекиси этила, сливается с волной электровосстановления кислорода до H_2O .

После удаления кислорода путем пропускания через раствор водорода в течение 25 мин. была получена полярограмма, изображенная на том же рисунке (кривая 2).

В связи с отсутствием кислородной волны мы могли повысить чувствительность до $S = \frac{1}{10}$, что позволило точнее определить содержащиеся в растворе вещества.

При выдувании кислорода приходится иметь в виду возможность одновременного выдувания из раствора летучих соединений. Это обстоятельство, почти не играющее роли при анализе неорганических веществ, имеет большое значение при полярографическом анализе органических соединений.

Заплеталек (11) в недавно опубликованной работе воспользовался выдуванием для удаления ацетальдегида из растворов, в которых содержался формальдегид в небольших количествах. Таким образом автору удалось определять незначительные примеси метилового спирта в различных винах.

Расчет поправки

Представим себе электролитический сосуд, в котором помещено v мл разбавленного водного раствора. Пусть в растворе содержится x_1 молекул летучего вещества. Тогда молярная дробь этого вещества

$$Z = \frac{x_1}{x_1 + \frac{v}{18}} \quad (1)$$

Так как полярографированию обычно подвергаются разбавленные растворы, можно считать, что $x_1 \ll \frac{v}{18}$ и положить:

$$Z \cong \frac{18x_1}{v} \quad (2)$$

Пусть через этот раствор продувается A мл водорода в минуту, и в каждом миллилитре отходящих газов содержится u молей интересующего нас летучего вещества. Тогда скорость уменьшения содержания этого вещества в электролитическом сосудике выразится уравнением:

$$-\frac{dx_1}{dt} = Au \quad (3)$$

Если давление пара чистого летучего вещества равно P_0 ат, и, раствор его в воде можно считать идеальным, то, предположив, что водород уносит с собой пар, находящийся в термодинамическом равновесии с раствором, мы

можем вычислить парциальное давление P пар летучего вещества, воспользовавшись законом Рауля:

$$P = P_0 Z = \frac{18P_0 x_1}{v} \quad (4)$$

Если учесть отступление от законов идеальных растворов и от термодинамического равновесия коэффициентом α , то можно считать, что

$$P = \frac{18P_0 \alpha x_1}{v} \quad (5)$$

Зная P и предположив, что опыт ведется при 0° , легко вычислить содержание в газе летучего вещества в молях/мл по формуле:

$$y = \frac{P}{22400} = \frac{18P_0 \alpha x_1}{22400 \cdot v} \quad (6)$$

Подставив это значение y в уравнение (3), получим

$$-\frac{dx_1}{dt} = \frac{AP_0 \alpha}{1244v} x_1 \quad (7)$$

Интегрированием этого уравнения легко найти, что x_1 со временем будет изменяться по закону:

$$x_1 = x_0 e^{-\frac{AP_0 \alpha}{1244v} t} \quad (8)$$

Здесь x_0 — начальное содержание летучего вещества в растворе.

Для упрощения введем обозначение $k = \frac{AP_0 \alpha}{1244v}$. Тогда формула (8) примет вид:

$$x_1 = x_0 e^{-kt} \quad (9)$$

Это значит, что концентрация выдуваемого вещества падает экспоненциально со временем.

Константу k можно с достаточной степенью приближения вычислить, если известно давление пара исследуемого вещества P_0 и коэффициент α , характеризующий отступление раствора от идеальности. Конечно, можно легко определить константу k экспериментально.

Зная величину k и продолжительность продувания, легко ввести поправку на вынос исследуемого вещества. Прежде чем перейти к изложению экспериментальной проверки формулы (9), рассмотрим еще одну задачу.

Пусть к электролитическому сосуду последовательно присоединен второй такой же сосуд, содержащий инертный электролит (например, щелочь), и водород продувается последовательно через оба сосуда. Летучее вещество уносится из первого и частично поглощается во втором сосуде.

Если обозначить число молей летучего вещества во втором сосуде x_2 , то легко вывести уравнение, описывающее накопление этого вещества во втором сосуде:

$$\frac{dx_2}{dt} = kx_1 - kx_2 \quad (10)$$

¹ См., например, Введение в физическую химию Раковского, ОНТИ, 1939.

Здесь принято, что объемы растворов в обоих сосудах равны, и опыт производится при температуре 0°. При этих условиях k имеет то же значение, что и в формуле (9).

Подставив значение x_1 из формулы (9), мы получим уравнение:

$$\frac{dx_2}{dt} + kx_2 = kx_0 e^{-kt} \quad (11)$$

Ищем решение в виде

$$x_2 = Ce^{-kt} \quad (12)$$

Подставляя это значение x_2 в уравнение (11), получим следующее уравнение для C :

$$\frac{dC}{dt} = kx_0 \quad (13)$$

Отсюда следует, что

$$C = kx_0 t + B \quad (14)$$

и

$$x_2 = (kx_0 t + B) e^{-kt} \quad (15)$$

Из начального условия $x_2 = 0$, когда $t = 0$, следует, что $B = 0$.

Таким образом

$$x_2 = kx_0 t e^{-kt} \quad (16)$$

Из формулы (16) следует, что величина x_2 сначала растет со временем, а потом убывает, как это и следовало ожидать; x_2 принимает максимальное значение через время

$$t = \frac{1}{k} \quad (17)$$

Таким образом экспериментальное определение времени накопления максимального количества x_2 также может служить методом нахождения k .

Результаты эксперимента

Экспериментальная проверка формул (9) и (16) была произведена на установке, схематически изображенной на рис. 2.

Электролитические сосуды 1 и 2 были присоединены последовательно к трубке, по которой можно было медленно подавать из электролизера водород, не содержащий кислорода. Пузырьки водорода проскакивали через растворы в 1 и 2 сосудах и собирались в бюретке 3, где можно было легко измерить объем пропущенного газа.

На описанной установке мы произвели опыты по выдуванию перекиси этила и ряда альдегидов.

Перекись этила была приготовлена, как описано в нашей предыдущей работе (12).

В первом электролитическом сосуде был помещен $3,1 \cdot 10^{-3}$ н. раствор перекиси этила в 0,02 н. HCl, а во втором сосуде — 0,02 н. HCl. Объемы растворов в обоих сосудах были равны 1,0 мл, и температура во время опытов поддерживалась при помощи термостата с тающим льдом на уровне 0°. Скорость продувания водорода была равна 3,15 мл/мин. Через промежутки времени от 20 до 100 мин. продувание прекращалось и производилось полярграфическое определение перекиси в обоих сосудах.

Результаты одной из серий наших опытов

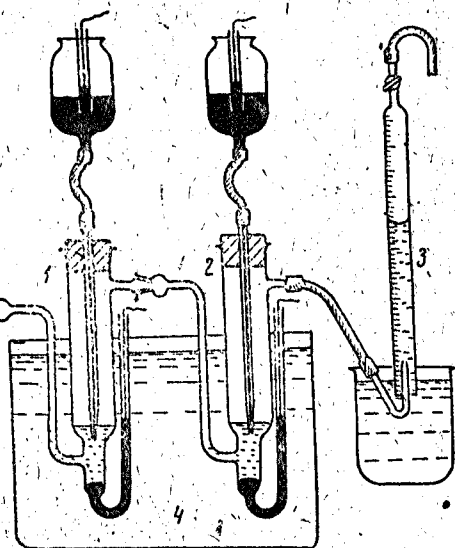


Рис. 2. Схема установки для исследования скорости выдувания летучих веществ из раствора: 1 и 2 — электролитические сосуды, 3 — бюретка для измерения объема пропущенного водорода, 4 — термостат

изображены на рис. 3. Кривая 1 показывает, как изменялась концентрация перекиси этила с течением времени при продувании через раствор струи водорода. Если изобразить результаты опыта в координатах $\lg \frac{h}{s}$ и t , то через экспериментальные точки можно провести прямую 2.

Из наклона этой прямой можно определить величину k , входящую в формулу (9). В данном случае $k = 2,1 \cdot 10 \text{ мин.}^{-1}$.

Простой экстраполяцией этой прямой мож-

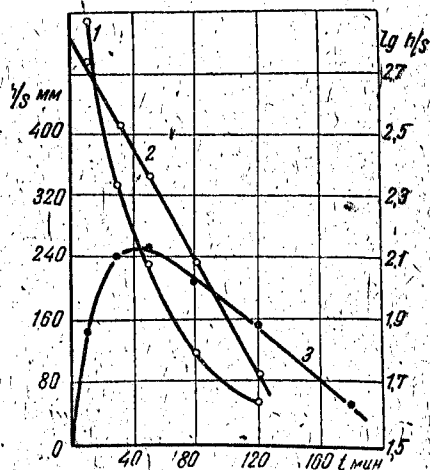


Рис. 3. Скорость выдувания перекиси этила из 0,01 н. раствора HCl при 0°: 1 — падение концентрации $C_2H_5OOC_2H_5$ в первом сосуде; 2 — полулогарифмическая анаморфоза 1-й кривой (шкала справа); 3 — вычисленная кривая содержания перекиси во 2-м сосуде. Точки показывают результаты экспериментального определения концентрации

но найти, что при $t=0^\circ$ концентрация перекиси составляла $3,1 \cdot 10^{-3}$ моля/л, что находится в полном согласии с величиной начальной концентрации.

Зная значение k , мы по формуле (16) вычислили кривую $x_2 = kx_0 t e^{-kt}$ (кривая 3).

Максимум кривой отвечает времени $t = \frac{1}{k} = 50$ мин., откуда следует, что $k = \frac{1}{t_{\max}} = 2 \cdot 10^{-2}$. Этот результат также находится в полном согласии с полученным выше значением.

Интересно, исходя из найденного значения k , оценить величину α , характеризующую отступление водных растворов перекиси этила от законов идеальных растворов.

Из формулы (8) следует, что

$$\alpha = \frac{1244vk}{AP_0} \quad (18)$$

В нашем случае $v=1$ мл, $k=2,1 \cdot 10^{-2}$ мин.⁻¹, $A=3,15$ мл/мин, $P_0=0,071$ ат. Воспользовавшись приведенными данными, легко найти, что

$$\alpha \approx 120 \quad (19)$$

Такое большое значение величины α характеризует резкое отступление растворов перекиси этила от законов идеальных растворов и связано с тем обстоятельством, что растворы перекиси этила в воде по данным Рихе (13) расслаиваются, если содержание $C_2H_5OOC_2H_5$ превышает 0,8%.

Имеющие здесь место соотношения становятся ясными из рассмотрения рис. 4.

Слева изображен случай бинарного раствора жидкостей, смешивающихся во всех отношениях. Отрезок $BC=P_0$ изображает давление пара чистой жидкости B . Парциальное давление пара компонента B как функция концентрации x , в случае идеального раствора изображается прямой линией AC . В случае отступлений от идеальности давление пара B изображается кривой AFC , также показанной на рисунке.

Таким образом, в случае идеального раствора

$$P = P_0 x, \quad (20)$$

а в случае реального раствора

$$P = P_0 \alpha x. \quad (21)$$

Легко видеть, что в случае идеального раствора

$$\frac{dP}{dx} = P_0, \quad (22)$$

а в случае реального раствора

$$\left(\frac{dP}{dx}\right)_0 = P_0 \alpha. \quad (23)$$

Для разбавленных растворов величина $\frac{dP}{dx}$ измеряется тангенсом угла наклона касательной C_1AB на рис. 4а.

Таким образом

$$\alpha = \frac{\operatorname{tg} C_1AB}{\operatorname{tg} CAB}. \quad (24)$$

В случае, изображенном на рисунке, $\alpha \approx 4$. На помещенной справа схеме изображен случай смеси, расслаивающейся в области концентраций DE . Здесь давление пара чистого компонента B_1 равно $P_0 = B_1C$. По мере прибавления вещества A_1 давление пара в согласии с законом Рауля должно падать по прямой C_1E_1 . В точке E_1 жидкости расслаиваются, и давление пара компонента B_1 остается постоянным до состава, отвечающего точке D_1 . При дальнейшем прибавлении вещества A_1 парциальное давление компонента B_1 падает приблизительно по прямой D_1A_1 .

Если взаимная растворимость веществ мала, то в первом приближении $P_1 = P_0$ и коэффициент α в согласии с формулой (22) выразится следующим образом:

$$\alpha = \frac{\operatorname{tg} D_1A_1B_1}{\operatorname{tg} C_1A_1B_1} \approx \frac{A_1B_1}{A_1D}. \quad (25)$$

Так как расслаивание водных растворов

перекиси этила при 0% происходит при содержании перекиси 0,8%, то в этом случае

$$\alpha = \frac{100}{0,8} = 125. \quad (26)$$

Это значение находится в согласии с величиной $\alpha=120$, определенной экспериментально.

Проверив применимость формул (9) и (16) к случаю выдувания перекиси этила, мы перешли к исследованию выдувания альдегидов.

Уксусный альдегид готовился деполимеризацией чистого паральдегида. Для опы-

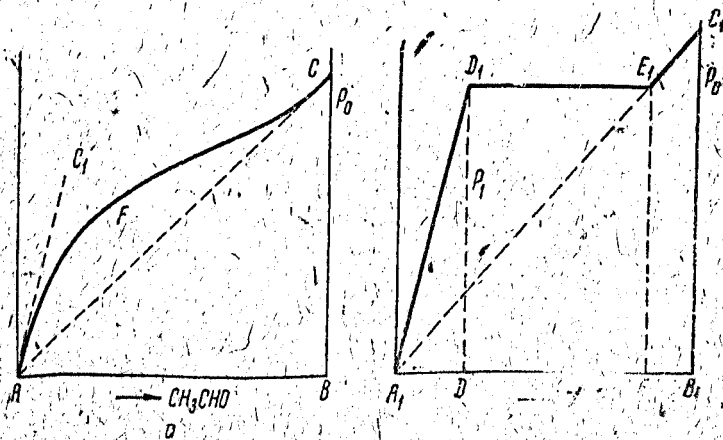


Рис. 4. Схематическое изображение кривых парциального давления пара веществ B над бинарными растворами: a — растворы уксусного альдегида в воде при 25° по неопубликованным данным В. Г. Маркович, b — случай бинарной смеси, расслаивающейся в области концентраций DE .

тов по выдуванию была взята фракция, кипящая при 20°.

Мы приготовили раствор уксусного альдегида в 0,02 н. LiOH и исследовали кинетику выдувания альдегида водородом при 23° и 0°.

В опытах при 23° начальная концентрация ацетальдегида была равна $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, полярнографическая волна при чувствительности

$S = \frac{1}{50}$ имела высоту 55 мм. Скорость пропускания водорода составляла 3,15 мл/мин. По мере увеличения продолжительности пропускания водорода высота волны ацетальдегида падала, как показывает кривая 1 на рис. 5.

Если экспериментальные точки нанести в координатах $\lg h$ и t , то через них можно провести прямую линию (линия 2), как это и вытекает из формулы (9).

По наклону этой прямой легко найти, что в рассматриваемом случае $k = 10 \cdot 10^{-3}$ мин.⁻¹

Зная k , легко вычислить по формуле (16) кривую изменения высоты волны ацетальдегида во втором сосуде $h_2 = f(t)$ (кривая 3). Как видно из рисунка, экспериментально определенные значения h хорошо укладываются на рассчитанную кривую.

В случае водных растворов ацетальдегида мы располагаем всеми необходимыми данными для расчета величины k по формуле:

$$k = \frac{AP_0\alpha \cdot 273}{1244 v T} \quad (27)$$

Здесь мы сохранили все прежние обозначения и ввели множитель $\frac{273}{T}$, учитывающий

изменение объема пара при изменении температуры.

В рассматриваемом случае $A = 3,15$ мл/мин, $P_0 = 1,1$ ат, $T = 296^\circ K$; $v = 1$ мл.

Для расчета α мы воспользовались данными В. Г. Маркович (14), исследовавшей состав и давление пара растворов уксусного альдегида в воде.

На рис. 4а изображена кривая $P = f(x)$ для растворов $CH_3CHO + H_2O$ при 25°.

Приняв, что при 23 и 25° α имеет одно и то же значение, мы можем воспользоваться формулой (27) для расчета k :

$$k = \frac{3,15 \cdot 1,1 \cdot 4 \cdot 273}{1244 \cdot 1 \cdot 296} = 0,0107 \text{ мин.}^{-1}$$

Вычисленное значение величины k находится в хорошем согласии с определенным экспериментально значением

$$k_{\text{эксп}} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ мин.}^{-1}$$

Таким образом можно считать, что при пропускании водорода через раствор в условиях, обычно принятых в полярнографическом анализе, водород уносит с собой пары летучих веществ в количествах, отвечающих равновесному давлению с точностью до 5–10%.

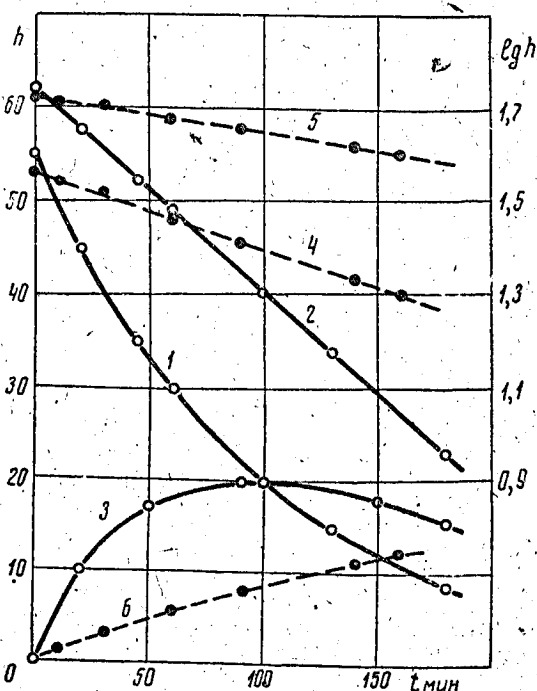


Рис. 5. Скорость выдувания ацетальдегида из 0,02 н. LiOH: 1 — падение концентрации CH_3CHO в первом сосуде при 23° $x_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2 — полулогарифмическая анаморфоза 1-й кривой, 3 — вычисленная кривая содержания ацетальдегида во 2-м сосуде (кружками показаны результаты экспериментального определения концентрации), 4 — изменение концентрации CH_3CHO в 1-м сосуде при 0° и $x_0 = 6,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 5 — полулогарифмическая анаморфоза 4-й кривой, 6 — накопление CH_3CHO во 2-м сосуде при 0°

Как было упомянуто выше, мы произвели опыты по выдуванию ацетальдегида также при 0°.

Результаты этой серии опытов изображены на кривых 4, 5 и 6 рис. 5.

Как и следовало ожидать, вынос ацетальдегида в этом случае происходил гораздо медленнее, причем константа k имела значение $1,85 \cdot 10^{-3}$ мин.⁻¹

Пропионовый альдегид от Кальбаума, опыты с которым мы производили при 0°, не подвергался специальной очистке. Для исследования скорости выдувания был приготовлен раствор $5,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л пропионового альдегида в 0,02 н. LiOH. Результаты наших опытов изображены на рис. 6.

Кривая 1 показывает, как уменьшалась высота волны пропионового альдегида по мере увеличения времени пропускания водорода.

Если отложить экспериментальные точки в координатах $\lg h$ и t , то через них можно провести прямую 2, изображенную на том же рисунке. По наклону этой прямой мы нашли, что в этом случае $k = 3,4 \cdot 10^{-3}$ мин.⁻¹

Кривая 3, рассчитанная по формуле (16), хорошо передает закон нарастания концентрации

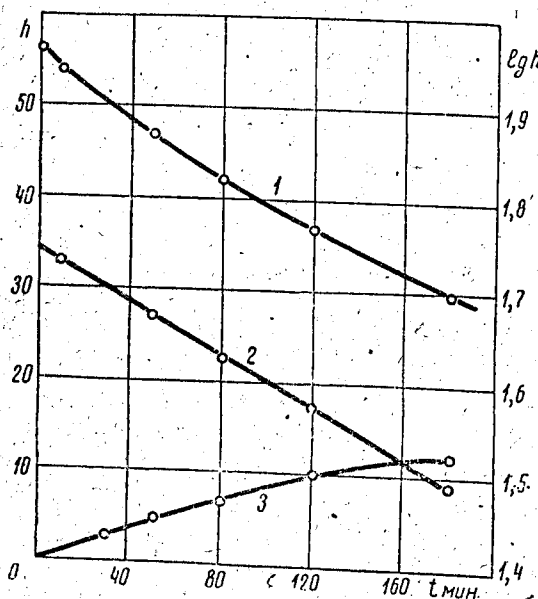


Рис. 6. Скорость выдувания пропионового альдегида из 1-го сосуда при 0° и $x_0 = 5,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л (кривая 1) и скорость накопления C_2H_5O во 2-м сосуда (кривая 2). Прямая 3 — полулогарифмическая анаморфоза 1-й кривой

пропионового альдегида во 2-м электролитическом сосуде, как видно из расположения экспериментальных точек, также изображенных на рисунке.

Большая скорость выдувания пропионового альдегида, несомненно, связана с плохой его растворимостью в воде: по данным Вобеля (15) растворы CH_3CH_2CHO в воде расслаиваются, если содержание пропионового альдегида превышает 16%.

Масляный альдегид от Кальбаума имел температуру кипения 76° . Растворимость этого альдегида в воде, согласно работе Вобеля, составляет 3% при 20° .

Поэтому можно было думать, что масляный альдегид хорошо выдувается, несмотря на сравнительно высокую температуру кипения.

Результаты наших опытов полностью подтвердили вышеуказанное предположение.

На рис. 7 показано, как уменьшалась высота полярографической волны по мере увеличения объема водорода, пропущенного через раствор масляного альдегида при 23° (кривая 1) и при 0° (кривая 4).

Полулогарифмические анаморфозы этих кривых, изображенные на этом же рисунке, являются линиями (прямые 2 и 5). По наклону этих прямых мы нашли, что константа выдувания масляного альдегида при 0° равна $4 \cdot 15 \times 10^{-3}$ мин. $^{-1}$, а при 23° $k = 23 \cdot 10^{-3}$ мин. $^{-1}$.

Рассчитанные по этим значениям кривые $h_2 = f(t)$ хорошо совпадают с результатами измерений (см. кривые 3 и 6).

Скорости выдувания различных альдегидов лучше всего сравнивать по значениям констант выдувания k .

Судя по свойствам водных растворов формальдегида, константа выдувания последнего должна иметь значение, близкое к нулю. В таблице сопоставлены определенные нами величины $k \cdot 10^3$ для водных растворов различных альдегидов.

Температура в $^\circ C$	$HCHO$	CH_3CHO	C_2H_5CHO	C_3H_7CHO
0	0	1,85	3,4	4,15
23	0	10	—	23

Как видно из таблицы, величины k закономерно увеличиваются при переходе к более сложным альдегидам. Это обстоятельство, несомненно, связано с возрастанием влияния алкильного радикала на склонность альдегидных молекул к образованию гидратов, что приводит в результате к уменьшению растворимости высших членов ряда.

Применение выдувания в анализе

Проделанные в настоящей работе расчеты и опыты позволяют количественно учитывать выдувание летучих органических соединений, если известны объем пропущенного через раствор водорода и значение константы k .

Полученные результаты позволяют поставить вопрос о применении метода выдувания, как нового приема в полярографическом анализе. Этот метод может, повидимому, помочь раздельному определению таких веществ, которые восстанавливаются на ртутном капельном катоде при одинаковых потенциалах, но обладают различной летучестью.

Задача усложняется тем, что коэффициенты, связывающие молярную концентрацию C с высотой волны при единичной чувствительности $\frac{h}{S}$, в уравнении

$$\frac{h}{S} = \alpha C \quad (28)$$

для различных соединений могут иметь значения, отличающиеся в 5—10 раз.

Определенные нами зависимости высоты полярографической волны от концентрации различных альдегидов в 0,02 н. LiOH при 0° показали в согласии с означенной формулой линейную зависимость, причем коэффициент α меняется от 10^5 до $7,7 \cdot 10^3$.

Интересно отметить любопытный факт периодического возрастания и убывания величины α при переходе от одного члена ряда к другому, стоящему рядом.

Из литературы (16) известно, что предельные альдегиды — уксусный, пропионовый и масляный — в щелочных растворах восстанавливаются при одном и том же потенциале около $-1,8$ в, почему их раздельное опре-

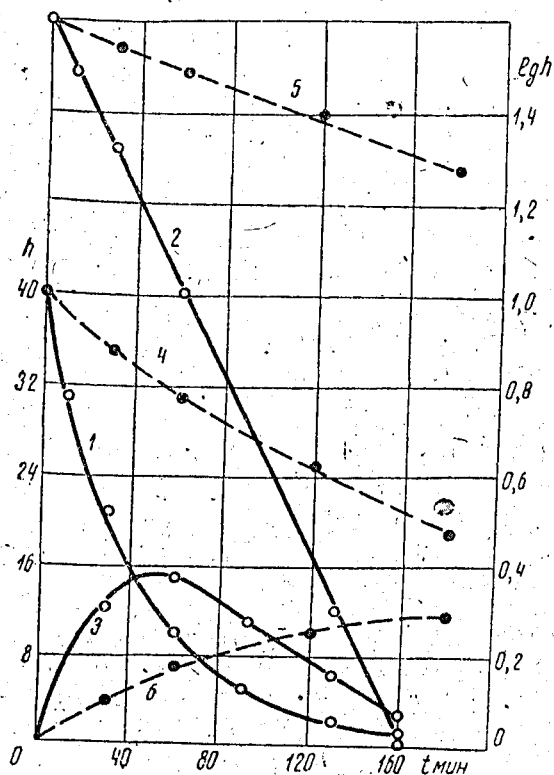


Рис. 7. Скорость выдувания масляного альдегида при 23° и $x_0 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л из 1-го сосуда (кривая 1) и из 2-го сосуда (кривая 3). Прямая 2 является полулогарифмической анаморфозой 1-й кривой. Прерывистыми кривыми 4, 5 и 6 показаны результаты аналогичных опытов при 0° .

деление полярографическим методом считалось невозможным.

Однако, как мы видели, перечисленные альдегиды обладают различными константами выдувания, и можно сделать попытку использовать это обстоятельство для раздельного определения этих альдегидов.

Разберем сначала поставленную задачу в общем виде.

Пусть в растворе присутствуют два вещества, восстанавливающиеся при одинаковых потенциалах, так что мы можем измерить лишь суммарную высоту полярографической волны. Пусть концентрация первого вещества x_0 , второго — y_0 , а коэффициенты выдувания соответственно k_1 и k_2 . Обозначим коэффициенты пропорциональности, позволяющие согласно формуле (28) перейти от концентраций к высотам волн для этих веществ, соответственно α и β . Тогда суммарная высота волны в любой момент времени после начала выдувания выражается следующей формулой:

$$h = \alpha x_0 e^{-k_1 t} + \beta y_0 e^{-k_2 t}. \quad (29)$$

Если вести продувание водородом не слишком долго, то $kt \ll 1$, и мы можем в разло-

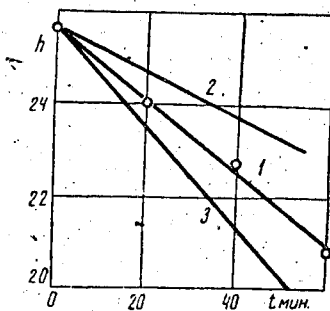


Рис. 8. 1 — скорость выдувания альдегидов из смеси, содержащей $1,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л CH_3CHO и $0,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ при 0° , 2 — рассчитанная скорость выдувания чистого CH_3CHO , 3 — то же чистого $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.

жении e^{-kt} ограничиться только двумя первыми членами ряда.

При этом получится следующее приближенное выражение для h :

$$h = \alpha x_0 + \beta y_0 - (\alpha x_0 k_1 + \beta y_0 k_2) t. \quad (30)$$

Таким образом высота волны в первом сосуда приблизительно линейно падает со временем.

Легко показать, что высота волны во втором сосуда в начале выдувания должна линейно возрастать по закону:

$$h_2 = (\alpha x_0 k_1 + \beta y_0 k_2) t. \quad (31)$$

Если при продувании экспериментально определить h как функцию времени, то легко найти начальное значение высоты волны и наклон γ прямой $h = f(t)$.

Из формул (30) и (31) следует, что

$$\alpha x_0 + \beta y_0 = h_0, \quad (32)$$

$$\alpha k_1 x_0 + \beta k_2 y_0 = \gamma. \quad (33)$$

Если величины α , β , k_1 и k_2 известны, то, определив h_0 и γ , легко вычислить x_0 и y_0 :

$$x_0 = \frac{\begin{vmatrix} h_0 & 1 \\ \gamma & k_1 \end{vmatrix}}{\alpha \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ k_1 & k_2 \end{vmatrix}} = \frac{h_0 k_2 - \gamma}{\alpha (k_2 - k_1)}, \quad (34)$$

$$y_0 = \frac{\begin{vmatrix} 1 & h_0 \\ k_1 & \gamma \end{vmatrix}}{\beta \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ k_1 & k_2 \end{vmatrix}} = \frac{\gamma - h_0 k_1}{\beta (k_2 - k_1)}. \quad (35)$$

Для проверки применимости полученных формул мы продлили ряд опытов по раздельному определению уксусного и масляного альдегидов в их смеси.

Результаты одного из наших опытов изображены на рис. 8.

Для этого опыта был приготовлен раствор, содержащий $1,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л уксусного альдегида и $0,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л масляного альдегида. В качестве нейтрального электролита применялся 0,02 н. LiOH.

Начальная высота суммарной альдегидной волны была равна $h_0 = 25,6$ мм при $S = \frac{1}{50}$.

При продувании водорода при 0° высота волны постепенно убывала, как видно из прямой / рис. 8. Наклон этой прямой $\gamma = 0,078$.

Воспользовавшись определенными раньше значениями коэффициентов для $\text{CH}_3\text{CHO} = 4,3 \cdot 10^5$ и $k_1 = 1,85 \cdot 10^{-3}$, и для $\text{C}_6\text{H}_7\text{CHO}$ $\beta = 7,7 \cdot 10^5$ и $k_2 = 4,15 \cdot 10^{-3}$, мы можем легко вычислить x_0 и y_0 по формулам (34) и (35):

$$x_0 = \frac{(h_0 k_2 - \gamma) \cdot 50}{\alpha (k_2 - k_1)} = 1,42 \cdot 10^{-3}, \quad (36)$$

$$y_0 = \frac{(\gamma - h_0 k_1) \cdot 50}{\beta (k_2 - k_1)} = 0,87 \cdot 10^{-3}. \quad (37)$$

Найденные нами значения x_0 и y_0 хорошо совпадают с истинными концентрациями уксусного ($1,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и масляного альдегида ($0,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Таким образом метод выдувания в некоторых случаях может помочь полярографическому определению летучих компонентов сложных органических смесей. Этот метод особенно ценен в тех случаях, когда неизвестны другие методы органического анализа или когда приходится определять вещества в ничтожных концентрациях.

Метод может быть легко распространен и на случай тройных смесей, но трудно ожидать получения при этом достаточно точных результатов.

Литература

1. J. Heyrovsky, Cas. Cescosl. Lékarnictva, 7, 242, 1927.
2. E. Hamamoto, Coll. Czechosl. Chem. Comm., 5, 427, 1933.
3. J. Rasch, Bull. Intern. de l'Acad. des Sciences, de Bohême, 30, 306, 1929.
4. R. Rayman, Coll. Czechosl. Chem. Comm., 3, 300, 1931.
5. I. H. Kolthoff and J. J. Lingone, Chem. Rev. 24, 1, 1939.
6. J. Heyrovsky, Archiv za Hemiju i farmaciju, 5, 163, 1931.
7. S. Karsten, Amer. J. of Botany, 25, 11, 1938.
8. H. G. Petering and F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., 60, 2796, 1938.
9. V. Vitek, Chimie et Industrie, 29, 215, 1932.
10. V. Vitek, Coll. Czechosl. Chem. Comm., 7, 537, 1935.
11. A. Zapletal, Coll. Czechosl. Chem. Comm., 11, 1928, 1939.
12. А. А. Добринская и М. В. Нейман, Заводская лаборатория, VIII, 3, 280, 1939.
13. A. Rieche, Peroxide und Ozonide. Dresden, 1932.
14. В. Г. Маркович (Отчет Института химической физики).
15. Vaubel, J. f. prakt. Chemie, 59, 30, 1899.
16. Я. Гейровский, Полярографический метод. Химтеорет, 1937.

К. И. Иванов, А. Я. Михельсон и В. П. Наумова

Метод испытания стабильности турбинных и трансформаторных масел. Оценка их способности образовывать низкомолекулярные кислоты в начале старения

(Всесоюзный теплотехнический институт им. Ф. Дзержинского)

В последние годы в практике эксплуатации турбинных и трансформаторных масел на электростанциях весьма часто встречаются случаи, когда масла приходится сменять вскоре же после их загрузки вследствие того, что они чрезвычайно быстро приобретают способность давать кислую реакцию водной вытяжки, сохраняя, однако (во всяком случае в первое время), все свои остальные свойства, в том числе общую кислотность в пределах существующих норм. Бывали случаи, когда эта способность появлялась в работающем масле уже через 1,5—2 мес. после его загрузки (турбинные масла на Казанской грэс летом 1936 г.).

Это нарушает нормальную эксплуатационную работу станций и ставит масляное хозяйство

их в чрезвычайно тяжелые условия, порой граничащие с аварийными.

Причины этого явления не ясны. Так как нет основания считать, что эксплуатационные условия работы масел подвергались в последнее время сколько-нибудь резким изменениям, то причину следует искать в самом масле, точнее в особенностях его химического состава, который в основном не нормируется и в свою очередь зависит как от химической природы исходного нефтяного сырья, так и от характера и глубины очистки, которой подвергалось масло. Подтверждением такого толкования может служить то обстоятельство, что как раз в последние годы нефтяная промышленность включила в переработку на масла целый ряд нефтей новых месторождений.