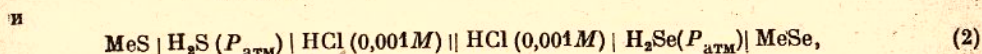
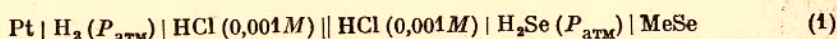


О СТАТЬЕ А. Ф. КАПУСТИНСКОГО, И. А. МАКОЛКИНА И Л. И. КРИШТАЛИКА
«ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО СЕЛЕНА К ВОДОРОДУ И ЭНЕРГЕТИКА ЭЛЕМЕНТОВ
ШЕСТОЙ ГРУППЫ СИСТЕМЫ МЕНДЕЛЕЕВА»

(Журн. физ. хим. 21, 125, 1947)

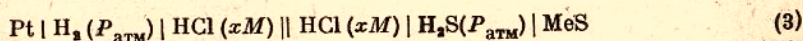
М. И. Телкин

Здесь будет рассмотрена лишь первая часть статьи Капустинского, Маколкина и Кришталлика, содержащая определение свободной энергии и теплоты образования селенистого водорода из элементов на основании измерений электродвижущих сил. Авторы изучили гальванические элементы:

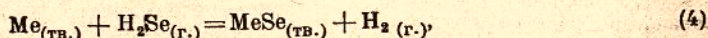


где $\text{Me} = 2\text{Ag}, \text{Sn}, \text{Cd}$ или 2Tl .

Ранее Капустинским и Маколкиным были изучены гальванические элементы вида



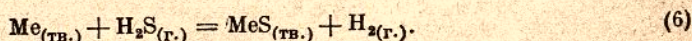
с $\text{Me} = 2\text{Ag}, 2\text{Cu}, \text{Pb}$ или Sn [1], и Маколкиным — аналогичные элементы с $\text{Me} = \text{Cd}, \text{Zn}$ или $\frac{1}{2} \text{Mo}$ (и с раствором KCl в качестве электролита) [2]. Результаты части этих измерений используются в рассматриваемой работе, наряду с результатами, относящимися к гальваническим элементам типа (1) и (2). Принимается, что в элементе (1) идет реакция



в элементе (2) — реакция



и в элементе (3) — реакция

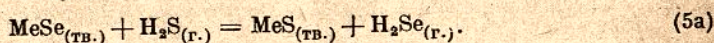


Здесь приведены схемы гальванических элементов и уравнения реакций в том виде, как их дают авторы. Мы замечаем, что согласно уравнениям, в реакциях участвуют вещества, не содержащиеся в элементах: Me в случае элементов (1) и (3), S и Se — в случае элемента (2), что, очевидно, невозможно.

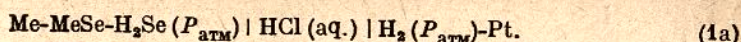
Элемент (2) может быть получен из элементов (3) и (1), если удалить водородные электроды и соединить оставшиеся электроды друг с другом. Это значит, что их электродвижущие силы должны быть связаны соотношением

$$E_{(2)} = E_{(3)} - E_{(1)}, \quad (7)$$

а уравнение реакции в элементе (2) должно быть разностью уравнений для элементов (3) и (1). Если мы предположим, что уравнения (4) и (6) верны, то уравнение (5) должно быть заменено следующим



В элементах (1) и (2) электрод MeSe находится справа, между тем, по уравнению (4) MeSe образуется, а по уравнению (5) MeSe расходуется в соответствующем элементе. Это показывает, что авторы не обращают внимания на знак электродвижущей силы. Условимся, следуя Льюису и Рендалю (3), считать, что ток в элементе идет слева направо, тогда, чтобы привести схему элемента (1) в согласие с уравнением реакции (4), ее следует записать так:



Аналогично должны быть изменены схемы других элементов.

Уравнение (7) может быть использовано для суждения о степени точности экспериментальных данных. В табл. 1 приведены величины $E(3)$ и $E(1)$, вычисленные из них величины $E(2)$ и соответствующие опытные величины.

Электродвижущие силы при 25 °C (V)

Таблица 1

Тип элемента	Характер величины э. д. с.	Me =		
		2Ag	Sn	Cd
(1)	опытн.	0,4074	0,6540	0,8515
(3)	опытн.	0,03615	0,25656	0,5445
(2) {	вычисл.	-0,3712	-0,3974	-0,3070
	опытн.	0,4191	0,0953	0,1862

Расхождение между опытными и вычисленными величинами составляет около 0,5 V (авторы считают погрешность измерений не превышающей 0,0001V).

В таблицу не включены имеющиеся в рассматриваемой работе данные для элементов (1) и (2) с $\text{Me} = 2\text{Tl}$, так как в предшествовавших работах Капустинского и Маколкина [1, 2], из которых взяты данные для элементов (3), данных для сульфида таллия не имеется.

Это обстоятельство находится в противоречии с указанием авторов, что ими выбраны для исследования именно такие металлы, для сульфидов которых ранее Капустинским и Маколкиным были получены наиболее надежные результаты.

Благодаря тому, что авторы выражают реакцию в элементе (2) уравнением (5) вместо (5a), они считают возможным получить свободную энергию образования H_2Se из H_2 и Se, исходя из электродвижущих сил элементов (2) и (1) и свободной энергии образования MeS из Me и S, вычисленной в предшествовавших работах [1, 2] (с использованием электродвижущих сил элементов (3)).

Вычисленные авторами четыре величины для свободной энергии, соответствующие четырем использованным металлам Ag, Sn, Cd и Tl, хорошо согласуются между собой. Способ осуществления расчета в случае $\text{Me} = 2\text{Tl}$ неясен, даже если принять предположение авторов о характере реакции в элементе (2), поскольку в цитируемых ими предшествовавших работах Капустинского и Маколкина [1, 2], как уже отмечалось выше, не содержится никаких данных для сульфида таллия.

Используя, далее, температурные коэффициенты электродвижущих сил, авторы получают четыре значения для теплоты образования H_2Se из H_2 и Se, хорошо согласующиеся между собой и с литературными калориметрическими данными, а также вычисляют энтропию H_2Se и получают величину, весьма близкую к рассчитанной ранее Келли из молекулярных констант.

При оценке этих результатов следует учесть, что невозможно дать такие уравнения электродных процессов, которые приводили бы к совокупности уравнений (4), (5) и (6), на которых базируются расчеты авторов, так что эти уравнения не совместимы друг с другом. Если считать, как это было сделано выше, верными уравнения (4) и (6), то уравнение (5) следует признать ошибочным. При исправлении этой ошибки, или учитывая уравнение (7), мы приходим к выводу, что, независимо от численных значений, из совокупности данных, используемых в рассматриваемой работе, вообще не могут быть найдены свободная энергия образования H_2Se из H_2 и Se и другие вычисляемые авторами величины.

Ввиду указанных неясностей следует считать приведенные в работе Капустинского, Маколкина и Крипталлика значения электродвижущих сил и вычисленные из них величины термодинамических функций недостоверными.

Москва

Поступила
1.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Капустинский, И. Маколкин. Acta Physicochim. URSS 10, 245. 1939.
2. И. Маколкин. Acta Physicochim. URSS 13, 361, 1940.
3. G. N. Lewis, M. Randall. Thermodynamics. McGraw-Hill. New York, 1923.