

Е. Т. ЛАБЫКИНА

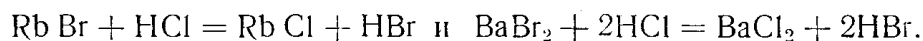
**ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА
ИССЛЕДОВАНИЯ В ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ
БРОМИДОВ БАРИЯ И РУБИДИЯ С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ**

(Представлена семинаром кафедры неорганической химии)

Имеются рекомендации применения интерферометрического метода анализа растворов для двухкомпонентных систем, а также многокомпонентных с одним компонентом переменной концентрации [1, 2, 3].

При исследовании кинетики некоторых процессов иногда приходится иметь дело с двухкомпонентными системами, концентрации компонентов которых изменяются синхронно, т. е. при возрастании концентрации продукта реакции уменьшается соответственно концентрация исходного вещества. В этом случае, как показали наши исследования, метод интерферометрического анализа может быть применен с успехом.

Интерферометрический анализ дал возможность подтвердить достоверность данных кинетики, полученных гравиметрическим методом, для реакций обмена между кристаллическими бромидами металлов и газообразным хлористым водородом [4,5]. Кинетические исследования проводились для реакций



Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Определения проводились на интерферометре ИТР-1 [2], который предназначен для измерения концентраций растворов путем сравнения коэффициентов преломления эталонных жидкостей с исследуемыми.

Принцип действия интерферометра основан на явлении дифракции от двойной щели: параллельный пучок лучей проходит через диафрагму с двумя отверстиями и собирается в фокальной плоскости объектива зрительной трубы. Вследствие дифракции света на отверстиях диафрагмы в фокальной плоскости создается система интерференционных полос, которая наблюдается с помощью сильного окуляра. На пути лучей против отверстий диафрагмы ставится двухкамерная кювета. Камеры кюветы наполняются растворителем и испытуемым раствором.

Изменение показателя преломления в ИТР-1 измеряется по сдвигу интерференционного спектра исследуемого раствора относительно спектра чистого растворителя. Отсчеты величин, пропорциональных показателю преломления, производятся по барабану микрометричного

винта прибора, при помощи которого совмещаются интерференционные спектры чистого растворителя и раствора.

Эталонные растворы хлоридов и бромидов натрия, калия, рубидия, бария готовились из химически чистых солей, применяемых в предыдущей работе [4,5]. Растворы были взяты 0,08 М; 0,16 М; 0,2 М; 0,24 М; 0,32 М и 0,4 М концентраций. Эталонные растворы сравнивались в интерферометре с чистым растворителем — бидистиллятом.

На основании показаний, полученных по прибору (табл. 1), строили калибровочные графики для эталонных растворов (рис. 1).

Концентрация растворов и показания по ИТР-1

Таблица 1

Вещество	Концентрация, моль/л	Длина кюветы, мм	Показатель по прибору	Вещество	Концентрация, моль/л	Длина кюветы, мм	Показатель по прибору
NaCl	0,08	10	490	RbCl	0,08	10	—
"	0,16	10	1012	"	0,16	"	1003
"	0,20	"	1272	"	0,20	"	1280
"	0,24	"	1538	"	0,24	"	1560
"	0,32	"	2046	"	0,32	"	2100
"	0,40	"	2555	"	0,40	"	2608
NaBr	0,08	10	646	RbBr	0,08	10	720
"	0,16	"	1280	"	0,16	"	1522
"	0,20	"	1600	"	0,20	"	1870
"	0,24	"	1923	"	0,24	"	2355
"	0,32	"	2548	"	0,32	"	3080
"	0,40	"	3204	"	0,40	"	—
KCl	0,08	10	516	BaCl ₂	0,08	5	744
"	0,16	"	1010	"	0,16	"	1580
"	0,20	"	1250	"	0,20	"	1828
"	0,24	"	1542	"	0,24	"	2586
"	0,32	"	2061	"	0,32	"	3253
"	0,4	"	2592	"	0,40	"	3629
KBr	0,08	10	690	BaBr ₂	0,08	5	898
"	0,16	"	1460	"	0,16	"	1810
"	0,20	"	1848	"	0,20	"	2270
"	0,24	"	2212	"	0,24	"	2678
"	0,32	"	2931	"	0,32	"	—
"	0,40	"	3672	"	0,40	"	—

При исследовании кинетики реакций растворы готовили из проб, отобранных в процессе реакции, через различные интервалы времени. Определяя смещение интерференционного спектра для раствора пробы, находили на калибровочной диаграмме точку, соответствующую данному показателю m . По величине показателя m , пользуясь диаграммой состав-свойство определяли процентный состав проб $aRbCl - bRbBr$ и $aBaCl_2 - bBaBr_2$.

Результаты измерений показали, что показатель преломления для хлоридов и бромидов натрия, калия, рубидия и бария находится в ли-

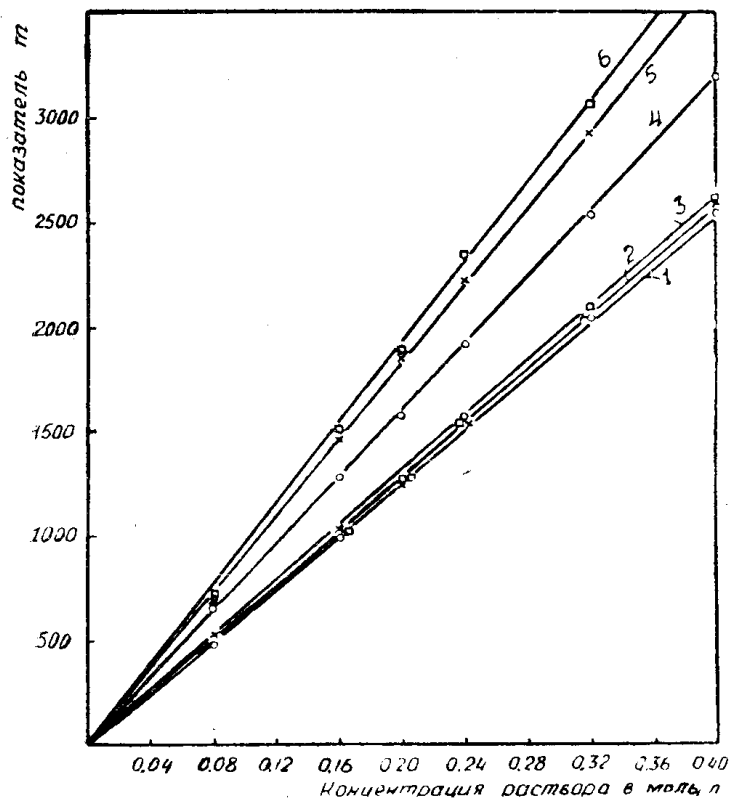


Рис. 1. Калибровочные графики зависимости показателя m от концентрации. Прямые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответственно для растворов: NaCl, KCl, RbCl, NaBr, KBr, RbBr.

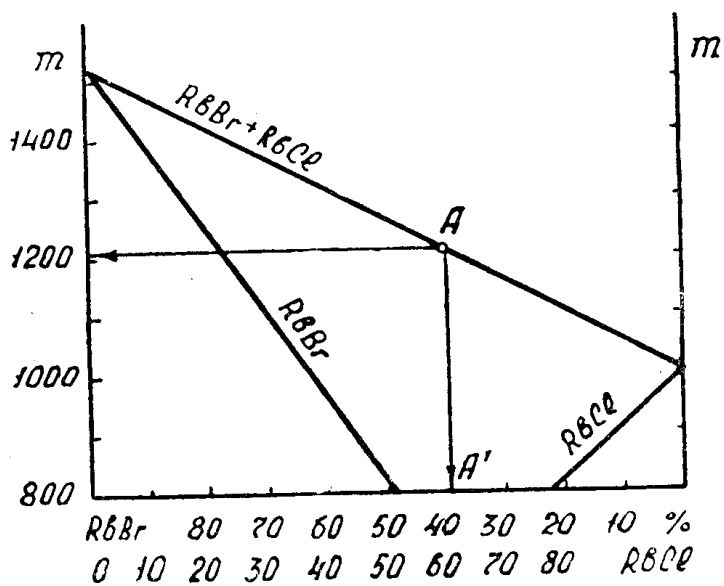


Рис. 2. Диаграмма: показатель m — процентный состав смеси RbBr — RbCl.

нейной зависимости от концентрации раствора (рис. 1). Следовательно, могло быть применено правило аддитивности [6].

На основании прямолинейной зависимости построены диаграммы состав-свойство для систем $\text{RbBr} - \text{RbCl}$ и $\text{BaBr}_2 - \text{BaCl}_2$ (рис. 2 и рис. 3). Концентрации растворов соответственно 0,16 М и 0,2 М, тем-

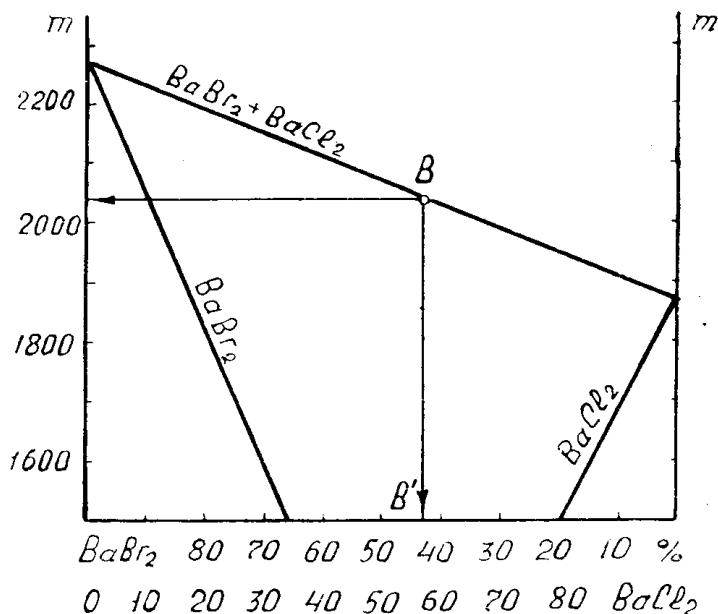


Рис. 3. Диаграмма: показатель m -процентный состав смеси $\text{BaBr}_2 - \text{BaCl}_2$.

пература 26° . Суммарные прямые этих диаграмм отражают зависимость изменения величины m от состава системы. Точки A и B на рис. 2 и 3 соответственно, отвечают показателю m , растворов со средним молекулярным весом для $\text{RbBr}(\text{Cl})$ равным 138,8, для $\text{BaBr}_2(\text{Cl}_2)$ равным 245,0. Молекулярные веса проб рассчитаны на основании гравиметрических данных. Точкам A и B соответствуют A' и B' , определяющие процентный состав проб. Полученные результаты по интерферометрическому методу показывают хорошее совпадение с результатами гравиметрического метода (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Данные интерферометрического и гравиметрического анализов кинетики реакции $\text{RbBr} + \text{HCl} = \text{RbCl} + \text{HBr}$ (для $t = 350^\circ$)

Вре- мя, мин.	Данные гравимет- рическ. метода		Молеку- лярный вес	Показатель по прибору	Данные по интер- ферометрической диаграмме		Примечание
	% RbBr	% RbCl			% RbBr	% RbCl	
30	82,5	17,5	157,8	1429	82,4	17,6	Точки A и A' (рис. 2)
60	60,2	39,8	147,9	1312	60,4	39,6	
90	45,6	54,4	141,2	1240	45,7	54,3	
120	40,0	60,0	138,8	1210	40,0	60,0	
150	35,2	64,8	136,8	1188	35,5	64,5	
180	32,3	67,7	135,5	1184	32,2	67,8	
300	25,2	74,8	132,3	1134	25,2	74,8	

Таблица 3

Данные интерферометрического и гравиметрического анализов кинетики реакции
 $\text{BaBr}_2 + 2\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + 2\text{HBr}$ (для $t=300^\circ$)

Вре- мя, мин.	Данные гравимет- рического метода		Молеку- лярный вес	Показатель по прибору	Данные по интер- ферометрической диаграмме		Примечание
	% BaBr ₂	% BaCl ₂			% BaBr ₂	% BaCl ₂	
1	78,2	21,8	278,0	2178	78,3	21,7	Точки В и В' (рис. 3)
2	63,8	36,2	265,5	2111	63,7	36,3	
5	43,0	57,0	246,8	2020	43,1	56,9	
8	35,1	64,9	239,8	1986	35,2	64,8	
10	31,6	68,6	236,6	1968	31,4	68,6	
150	0,4	99,6	208,6	1832	0,2	99,8	

Выводы

1. Показана применимость интерферометрического анализа для двухкомпонентных систем переменного состава, с применением диаграмм: процентный состав — показатель преломления (или величина, пропорциональная ему).

2. Проведено интерферометрическое исследование кинетики реакций, излученных ранее гравиметрическим методом. Совпадение результатов хорошее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Фигуровский и К. А. Поспелова. Жидкостный интерферометр и его применение для измерения концентраций. Ж. «Зав. лаборатория», 8, 983—985 (1936).
2. Лабораторный интерферометр, модель ИТР-1. (Описание, прилагаемое к прибору).
3. А. Н. Захарьевский. Интерферометры. Оборонгиз, 1952.
4. Е. Т. Лабыкина. Кинетика топохимических реакций некоторых бромидов металлов с хлористым водородом. Известия высш. уч. заведений, «Химия и хим. технология», № 6, 944 (1961).
5. Е. Т. Лабыкина. Кинетика топохимических реакций некоторых бромидов металлов с хлористым водородом. Известия Томского политехнического ин-та, 112 (1963).
6. А. И. Бродский. Интерферометрический метод анализа. Журн. зав. лаборатория, 8, 1282 (1936).