

Ф. М. ШЕМЯКИН и А. И. ЛАЗАРЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ОСАЖДЕНИЙ В ВОДНОЙ
СРЕДЕ В КАПИЛЛЯРАХ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
КАРБОНАТА БАРИЯ, ХРОМАТА МЕДИ И СУЛЬФАТА СЕРЕБРА**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 27 I 1937)

Нами было произведено исследование периодических осаждений карбоната бария, хромата меди и сульфата серебра по методу Во. Оствальда (в капиллярных трубках) с целью сравнить результаты, полученные по этому методу, с результатами, полученными ранее Ф. М. Шемякиным, Е. А. Фокиной и П. Ф. Михалевым⁽¹⁾ для реакций осаждения карбоната бария и хромата меди по методу Морзе в капиллярном слое, между предметным и покровным стеклами.

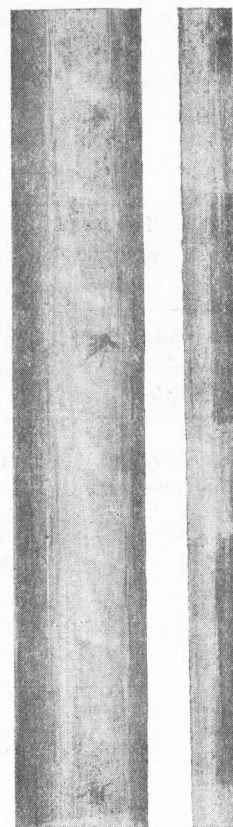
В нижеприводимых опытах мы пользовались растворами, концентрация которых была отнесена всегда к 100 г растворителя (молярные * растворы). Растворяемое вещество отвешивалось в количестве, соответствующем насыщенному раствору при 20°C из расчета данного числа граммов соли на 100 г воды.

Каждая соль перед употреблением перекристаллизована 2—3 раза. Таким образом были приготовлены растворы хлорида бария, карбоната натрия, хромата калия, сульфата меди, нитрата серебра.

Капилляры были приготовлены, как описано в предыдущем сообщении. Диаметр капилляров колебался в пределах от 0.02 до 0.01 см.

В табл. 1 и 2 сопоставлены результаты, полученные для периодических осаждений карбоната бария. При этой реакции периодические осаждения получаются в сравнительно узком интервале концентраций.

* В ДАН, т. VI, № 8 (1936) стр. 357 (9-я строка сверху) напечатано «молярных», следует читать «молярных».



Фиг. 1.

Фиг. 2.

Таблица 1

Диаметр капилляров 0.01—0.02 см; $t_{\text{оп}}^{\circ} = 18-20^{\circ}\text{C}$

Внешний компонент Na_2CO_3	0.8 насыщ.	0.08 насыщ.
Внутренний компонент BaCl_2		
0.06 насыщ.	Выпадает сплошной осадок. В некоторых капилл. наблюдалась периодическая кристаллизация (20—30 наслоений)	Выпадает сплошной белый осадок, состоящий из мельчайших кристаллов
0.006 насыщ.	Образуются наслоения из отдельных звездчатых кристаллов. Расстояния не очень закономерные	Осадок не получается
0.001 насыщ.	Четкие наслоения получаются на 4-е сутки. В некоторых случаях через несколько часов $\lambda\nu = 8 \cdot 10^{-6}$	—

Таблица 2

Внешний компонент BaCl_2	0.6 насыщ.	0.06 насыщ.	0.006 насыщ.
Внутренний компонент Na_2CO_3			
0.08 насыщ.	Отдельные звездчатые кристаллы на более или менее закономерных расстояниях друг от друга (фиг. 1): $\lambda\nu = 2 \cdot 10^{-6}$	Двойная периодичность: отдельные кристаллы и широкие наслоения из очень мелкого осадка, видимые только в отраженном свете и похожие на наслоения хромата меди	Звездчатые кристаллы, расположенные на более или менее закономерных расстояниях $\lambda\nu = 6 \cdot 10^{-6}$
0.002 насыщ.	Нечеткие наслоения: константа периодичности определяется с трудом $\lambda\nu = 5 \cdot 10^{-6}$	Отдельные звездчатые кристаллы, расположенные незакономерно	—

Таким образом константа периодичности растет как с уменьшением концентрации внешнего компонента, так и с уменьшением концентрации внутреннего компонента.

Аналогично была нами исследована реакция между хромовокислым калием и сернистой медью. Наслоения осадка при этой реакции можно получить в более широком интервале концентраций, чем в случае предыдущей реакции.

Полученные результаты сопоставлены в табл. 3.

Таблица 3

Внешний компонент: 0.75 насыщенный раствор сульфата меди
 $t_{оп}^{\circ} = 19^{\circ}\text{C}$

Внутренний компонент: хромат калия	Что наблюдается
0.06 насыщ.	Осадок выпадает в виде ясных наслоений, состоящих из густо расположенных мелких кристаллов коричневато-оранжевой окраски, разделенных промежутками, окрашенными в желтоватый цвет. Наслоения образуются только в самом начале капилляра
0.006 насыщ.	Наслоения в проходящем свете мало заметны. Можно наблюдать отдельные мелкие кристаллики неправильной формы. В отраженном или скользющем свете можно заметить ясные наслоения $\lambda_{\nu} = 1 \cdot 10^{-6}$
0.001 насыщ.	Наслоения можно заметить только в скользющем или отраженном свете. В проходящем свете незаметны $\lambda_{\nu} = 3 \cdot 10^{-6}$ (фиг. 2)
0.0006 насыщ.	В отраженном свете четкие наслоения, но определить λ_{ν} нельзя, так как они образуются на большом расстоянии от начала капилляра
0.0001 насыщ.	Наслоений нет

При обратном расположении опыта, когда внешним компонентом был 0.01 насыщенный раствор хромата калия, а внутренним компонентом 0.008 насыщенный и 0.002 насыщенный сульфат меди, наслоения также не были получены. Не были получены также наслоения и в том случае, когда внешним компонентом был 0.006 насыщенный хромат калия, а внутренним компонентом 0.008 насыщенный сульфат меди. Таким образом в случае этой реакции, при перемене местами внешнего и внутреннего компонентов, периодические отложения осадка хромата меди уже нельзя получить.

В табл. 4 сопоставлены предельные константы периодичности, полученные по методу Морзе (2) и по методу Оствальда.

Таблица 4

Константы периодичности $\times 10^6$

Карбонат бария		Хромат меди	
Морзе	Оствальд	Морзе	Оствальд
5	6	4	3

совпадение хорошее.

Наконец при реакции между сульфатом меди и нитратом серебра в капиллярах нам удалось получить периодические отложения из монокристаллов сульфата серебра. Оптимальные условия этой реакции: внешний компонент—0.75 насыщенный сульфат меди, внутренний компонент—0.031 насыщенный нитрат серебра. Выделяются бесцветные, отдельные монокристаллы сульфата серебра, которые располагаются закономерно, на вполне определенных расстояниях друг от друга.

Институт общей неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
27 I 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. А. Шемякин, Е. А. Фокина и П. Ф. Михалев, Журнал общей химии, 5, 1147, 1149, 1150 (1935). ² Ibid., стр. 1151.