

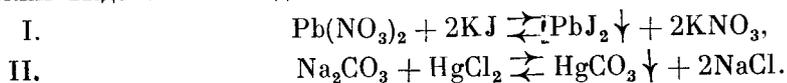
Ф. М. ШЕМЯКИН и А. И. ЛАЗАРЕВА

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ
ОСАЖДЕНИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПО МЕТОДАМ МОРЗЕ
И ОСТВАЛЬДА**

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

В настоящей работе мы исследовали влияние перемены местами внешнего и внутреннего компонентов реакции на величину константы периодичности и произвели сравнение методов Морзе и Оствальда (в капиллярах) с количественной стороны. Таким образом наша работа продолжила изучение влияния этих факторов на характер периодических отложений осадка (и интервал концентраций, в котором могут быть получены периодические отложения), начатое в работе Ф. М. Шемякина, Е. А. Фокиной и П. Ф. Михалева⁽¹⁾.

Изучение произведено для двух реакций, протекающих с периодическим выделением осадка:



Измерения производились с помощью компараторного микроскопа К. Цейсса по методу, описанному в упомянутой работе Ф. М. Шемякина, Е. А. Фокиной и П. Ф. Михалева⁽²⁾.

Наши опыты показали, что обе реакции при обмене местами внешнего и внутреннего компонента дают периодические отложения осадка.

Результаты, полученные по методу Морзе, сопоставлены в табл. 1.

При больших и меньших концентрациях внутреннего компонента наслоения не получаются.

Для карбоната ртути наслоения получаются значительно труднее, чем для иодида свинца.

В случае, когда внешним компонентом служит насыщенный раствор нитрата свинца, а внутренним компонентом раствор иодида калия различной концентрации, наслоения получаются гораздо более четкими, чем при обратном соотношении компонентов реакции.

Опыты по получению периодических отложений в капиллярах до сих пор не носили систематического характера. Для более подробного изучения

Таблица 1

 $t_{\text{оп}} = 20 - 22^{\circ}\text{C}$

Внешний компонент	Внутренний компонент	Что наблюдается
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ насыщ.	КJ от 1.0 n до 0.05 n	Четкие наслоения. Константа периодичн. от $5 \cdot 10^{-6}$ до $14 \cdot 10^{-6}$
КJ насыщ.	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ от 0.05 n до 0.005 n	Четкие наслоения. Константа периодичн. от $7 \cdot 10^{-6}$ до $9 \cdot 10^{-6}$
HgCl_2 насыщ.	Na_2CO_3 от 1 n до 0.1 n	Наслоения не всегда четкие. Константа периодичн. сред- няя $18 \cdot 10^{-6}$
Na_2CO_3 насыщ.	HgCl_2 от 0.25 n до 0.04 n	Образование наслоений удается проследить. Кон- станта периодичн. средняя $25 \cdot 10^{-6}$

вопроса нами были выбраны те же две реакции. Таким образом метод капилляров можно было сопоставить с методом Морзе.

Капилляры для этих опытов целесообразно готовить таким образом:

Стеклообразная трубка хорошего стекла сначала тщательно моется горячей хромовой смесью, затем дистиллированной водой и пропаривается. После этого из нее вытягивают капилляры. Мыть капилляры после их изготовления гораздо труднее, поэтому мы рекомендуем описанный способ. Капилляры, наполненные раствором внутреннего компонента и запаянные с одного конца, сериями по 25—30 штук помещались в пробирки с раствором внешнего компонента. Эти пробирки затем плотно закупоривались пробками. Диаметр капилляров колебался в пределах 0.01 до 0.003 см.

Применялась методика определения константы периодичности, описанная в работе Ф. М. Шемякина, Е. А. Фокиной и П. Ф. Михалева (3).

Число интервалов между наслоениями равно числу наслоений n без единицы ($n-1$).

При опытах по методу Оствальда внешний и внутренний компоненты также менялись местами. Полученные результаты сопоставлены в табл. 2.

Таким образом из этих опытов мы видим, что применяемый метод определения сильно влияет на величину константы периодичности.

В капиллярном слое большой площади (метод Морзе) мы получаем большие значения для величины константы периодичности. В капиллярном тонком столбике (метод Оствальда) мы получаем меньшие значения для константы периодичности. Интервал концентраций, в котором можно получить ясно различимые периодические наслоения осадка, в капиллярах делается в общем меньшим, чем по методу Морзе.

Необходимо указать, что по методу Морзе периодические наслоения карбоната ртути получаются значительно труднее, чем наслоения иодида свинца. Часто в одних и тех же условиях опыта, в нескольких параллельных повторениях, часть из них дает наслоения, а часть не дает наслоений.

Таблица 2

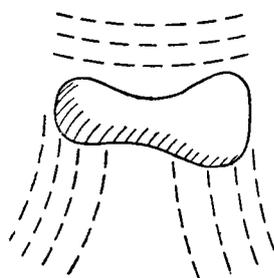
Метод капилляров

$t_{\text{оп}}^{\circ} = 20 - 22^{\circ}$

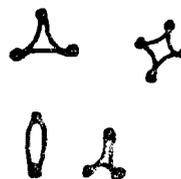
Внешний компонент	Внутренний компонент	Что наблюдается
HgCl ₂ насыщ.	Na ₂ CO ₃ от 0.5 <i>n</i> до 0.2 <i>n</i>	В этом интервале удается получить ясно различимые наслоения. Константа периодичн. от $0.7 \cdot 10^{-6}$ до $2.2 \cdot 10^{-6}$
Na ₂ CO ₃ насыщ.	HgCl ₂ от 0.25 <i>n</i> до 0.025 <i>n</i>	В этом интервале получают ясные наслоения в виде отдельных монокристаллов желтого и красновато-коричневого цвета. Константа периодичн. от $0.6 \cdot 10^{-6}$ до $2.5 \cdot 10^{-6}$
Pb(NO ₃) ₂ насыщ.	KJ 0.5 <i>n</i>	Константа периодичн. $2.5 \cdot 10^{-6}$
KJ насыщ.	Pb(NO ₃) ₂ от 0.05 <i>n</i> до 0.01 <i>n</i>	Константа периодичн. от $3.4 \cdot 10^{-6}$ до $4.1 \cdot 10^{-6}$ При концентрации Pb(NO ₃) ₂ 0,1 <i>n</i> наслоений нет, выпадает сплошной осадок, состоящий из крупных кристаллов неправильной формы. При 0.001 <i>n</i> не получено ясных наслоений

При реакции образования периодических осадков карбоната ртути нам удалось наблюдать явление автоформкатализа в водной среде, аналогичное описанному Лизегангом⁽⁴⁾ для периодических осаждений в гелях.

Автоформкатализ вызывают пузырьки воздуха или быть может двуокиси углерода, находящиеся в капиллярном слое, на пути распространения поля диффузии. При этом направление отложения наслоений изме-



Фиг. 1.



Фиг. 2.

няется и они располагаются перпендикулярно к поверхности пузырька (фиг. 1). Это явление наблюдалось как при диффузии насыщенного раствора карбоната натрия в капиллярный слой хлорида ртути 0.05*n*, так и при диффузии насыщенного раствора хлорида ртути в капиллярный слой

карбоната натрия 1.0 л. В последнем случае в конце диффузии по периферии поля диффузии наблюдается выделение пузырьков газа в вершинах отдельных кристаллов (фиг. 2).

Институт общей неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
27 I 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. М. Шемякин, Е. А. Фокина и П. Ф. Михалев, ЖОХ, 5, 1145—1157 (1935). ² Ibid., стр. 1146. ³ Ibid., стр. 1153. ⁴ R. Ed. Liesegang, Handbuch Abderhalden, Abt. 3, 2, 110; F. M. Schemjakín, Koll.-ZS., 64, 325, (1933); Ф. М. Шемякин, ЖОХ, 3, 138 (1933).