

Е. Т. ЛАБЫКИНА

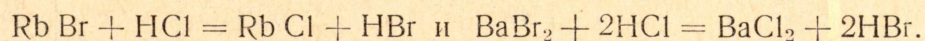
ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ В ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ БРОМИДОВ БАРИЯ И РУБИДИЯ С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

(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).

Таблица 1
Концентрация растворов и показания по ИТР-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-

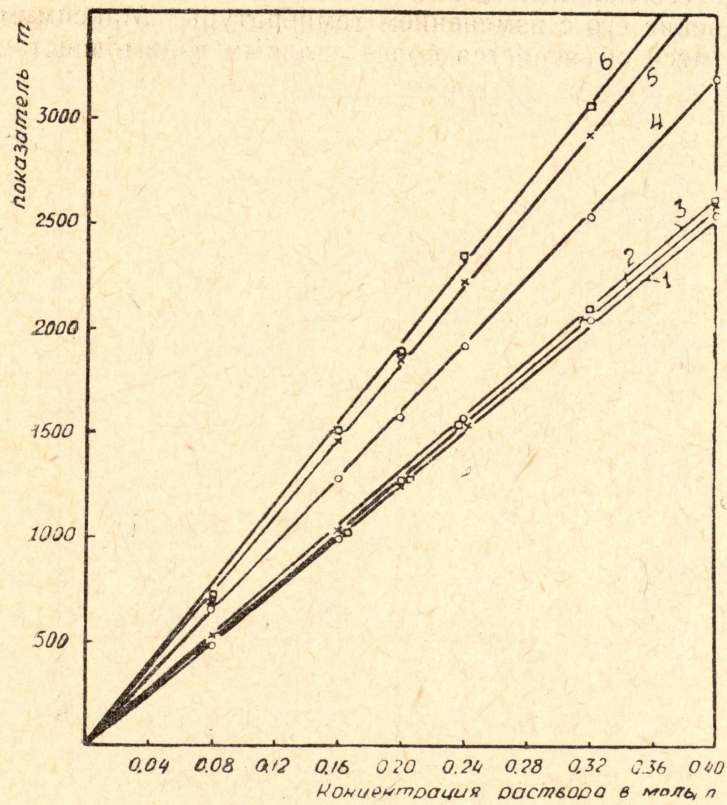


Рис. 1. Калибровочные графики зависимости показателя m от концентрации. Прямые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответственно для растворов: NaCl, KCl, RbCl, NaBr, KBr, RbBr.

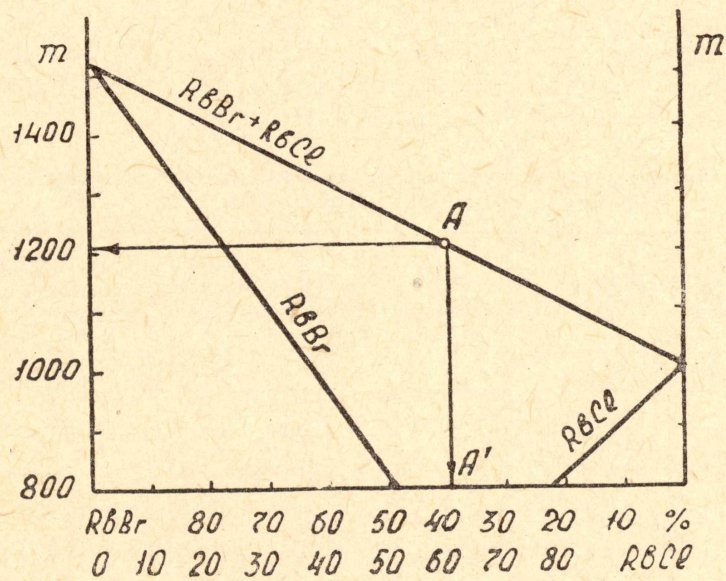


Рис. 2. Диаграмма: показатель m — процентный состав смеси RbBr — RbCl.

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-

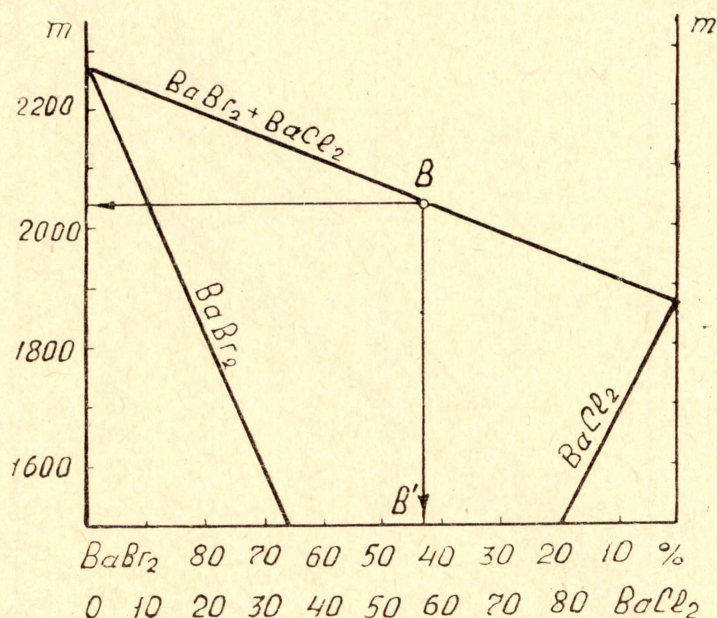


Рис. 3. Диаграмма: показатель m -процентный состав смеси $\text{BaBr}_2 - \text{BaCl}_2$.

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	
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	Точки A и A' (рис. 2)
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	

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 ¹ (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. лабора-
тория, 8, 1282 (1936).