

# ВЕСТНИК ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

*ГОД ИЗДАНИЯ ЧЕТЫРНАДЦАТЫЙ*

№ 10

*СЕРИЯ ФИЗИКИ И ХИМИИ*

Выпуск 2

Редакционная коллегия серии:

П. П. Павинский (отв. редактор серии),  
О. Н. Григоров, И. А. Дьяконов, К. Я. Кондратьев,  
И. Г. Михайлов, А. В. Сторонкин (зам. отв. редактора),  
С. С. Трлячев (секретарь), С. Э. Фриш, В. Н. Цветков.

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
1959

То же самое было констатировано раньше в случае соединений элементов главной подгруппы V группы, и в этом случае в ходе теплот образования соединений азота и его аналогов с более активными металлами вторичная периодичность проявляется в меньшей степени, чем для соединений с менее активными металлами [6].

### Выводы

1. Путем определения теплоты реакции взаимодействия  $Sr_2Si$ ,  $Sr_2Ge$ ,  $Sr_2Sn$ ,  $Sr_2Pb$  с соляной кислотой найдены соответствующие теплоты образования:  $91,0 \pm 7$ ;  $74,9 \pm 0,5$ ,  $82,7 \pm 1$  и  $80,1 \pm 1$  ккал/грамм-формулу.

2. Полученные величины при переходе от кремния к свинцу изменяются немонотонно, они подчинены правилу вторичной периодичности.

### Summary

The changes of heats of formation of strontium compounds with the elements of the principal subgroup of the fourth group are established to be in accordance with the rule of the secondary periodicity.

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Морозова, Э. Вольф, Т. П. Балова. Вестник ЛГУ, 4, 73, 1959.
2. С. А. Шукарев, М. П. Морозова, Э. Вольф. ЖОХ, 24, 1925, 1954.
3. Термические константы неорганических веществ. Под ред. Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского. М.—Л., 1949.
4. С. А. Шукарев, И. В. Василькова. Вестник ЛГУ, № 2, 115, 1953.
5. Е. В. Бирон. ЖРФХО, 47, 964, 1915.
6. С. М. Ария, М. П. Морозова, С. А. Шукарев. ЖОХ, 27, 1131, 1957.

Статья поступила в редакцию 10 VII 1958 г.

**Главная редакция журнала**

Главный редактор *А. Д. Александров.*  
Заместители главного редактора:  
*К. Я. Кондратьев* и *С. И. Тюльпанов.*  
Члены редколлегии: *С. С. Кузнецов,*  
*Б. Д. Летов, В. В. Масродин, П. П. Павинский,*  
*В. И. Смирнов, А. П. Шенников, Л. А. Шилов.*  
Отв. секретарь редакции *Н. С. Фадеев.*

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Физика	
Ю. В. Новожилов. О построении S-матрицы для облаченных частиц . . . . .	5
В. С. Гречишкин. Влияние аппаратурных факторов на воспроизведение формы линий в ядерном квадрупольном резонансе . . . . .	14
Д. С. Буляница. Влияние внешнего электрического поля на форму края собственного поглощения непроводящего кристалла . . . . .	20
В. И. Барановский, О. В. Ларионов, М. К. Никитин, А. А. Ткаченко. К вопросу о естественной нейтронной активности мышьяка и сурьмы . . . . .	25
В. Е. Яхонтова. Роль каскадных переходов в возбуждении линий гелия . . . . .	27
Г. В. Молочков. Дипольный электромагнитный метод определения глубины залегания проводящего слоя . . . . .	43
О. П. Филипович. О некоторых типах равновесных состояний атмосферы . . . . .	49
Химия	
Н. А. Домнин. Выдающийся представитель школы Бутлерова—Фаворского Степан Николаевич Данилов . . . . .	63
С. А. Шукарев, Л. С. Лилич, В. А. Латышева, И. И. Чубуркова. О теплотах взаимодействия CdO и Cd(OH) <sub>2</sub> с галогеноводородными и хлорной кислотами . . . . .	66
С. А. Шукарев, И. В. Василькова, Б. Н. Шарупин. К исследованию галидов молибдена. Синтез и определение энтальпии образования тетрахлорида молибдена . . . . .	72
С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, Н. В. Андреева. Зависимость упругости диспропорционирования низших хлоридов вольфрама от состава твердой фазы . . . . .	78
М. П. Морозова, Ли Мяо-сю, М. В. Голомолзина. Энтальпия образования соединений стронция с элементами главной подгруппы IV группы . . . . .	83
Э. Вольф, С. С. Толкачев, И. И. Кожина. Рентгенографическое исследование закисей титана и ванадия . . . . .	87
Л. С. Лилич, Ю. С. Шапкина. Давление пара над системами: MeCl <sub>2</sub> —HCl—H <sub>2</sub> O. Системы: MgCl <sub>2</sub> —HCl—H <sub>2</sub> O; SrCl <sub>2</sub> —HCl—H <sub>2</sub> O; HgCl <sub>2</sub> —HCl—H <sub>2</sub> O . . . . .	93
В. И. Тимофеев. Давление пара в тройных растворах MeCl <sub>2</sub> —HCl—H <sub>2</sub> O. Система CdCl <sub>2</sub> —HCl—H <sub>2</sub> O . . . . .	100
Н. А. Смирнова, А. Г. Морачевский. К методике определения состава пара и температуры кипения расслаивающихся растворов . . . . .	106
С. П. Кожевников. Контактнo-политермический метод исследования диаграмм плавкости бинарных органических систем . . . . .	111
Я. В. Дурдин, Е. Г. Цвентарный. Перенапряжение выделения водорода на амальгмированном цинковом электроде в концентрированных растворах соляной и бромистоводородной кислот . . . . .	119
А. И. Парфенов, А. Ф. Климов, О. В. Мазурин. Электропроводность стекол системы Li <sub>2</sub> O—Cs <sub>2</sub> O—SiO <sub>2</sub> . . . . .	129
Ю. Н. Половой. Дегидрирование фракций полимеризационных сланцевых масел . . . . .	136
Т. М. Морошкина, В. К. Прокофьев. Спектральное определение микросодержаний Ti, Nb и Ta в природных материалах . . . . .	143
Краткие научные сообщения	
К. П. Столяров. Микрофлуорометрическое определение содержания таллия в рудах . . . . .	149
Г. В. Ефремов, Ким Гун Он, Б. В. Ширяев. Соосаждение таллия с иондами меди и ртути . . . . .	152
Хроника	
К. Я. Кондратьев. Совещание по актинометрии и атмосферной оптике (28 января—4 февраля 1959 г.) . . . . .	156

М. П. Морозова, Ли Мяо-сю, М. В. Голомолзина

### ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СТРОНЦИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ IV ГРУППЫ

Системы Sr—Si, Ge, Sn, Pb почти не исследованы. Детальное исследование их не входило и в задачу данной работы, цели которой требовали лишь выяснения того, являются ли вещества состава  $Sr_2Si$ ,  $Sr_2Ge$ ,  $Sr_2Sn$ ,  $Sr_2Pb$  индивидуальными химическими соединениями.

Силициды стронция готовились из кремния (чистота 99,99%) и металлического стронция, полученного методом высоковакуумной алюмотермии. Компоненты помещались в корундизовый тигель, установленный в стальной герметически закрытой бомбе, свободное пространство которой было заполнено аргоном. Бомба выдерживалась 4—5 часов при 1250—1300°, а затем резко охлаждалась. Германиды стронция готовились сплавлением компонентов в железном тигле в продолжении 4 часов при 1100° в атмосфере аргона.

Препараты станидов и плюмбидов стронция готовились так же, как и препараты германидов, но при температуре 900°. При сплавлении препараты лишь незначительно загрязнялись железом.

Анализ сплавов проводился обычными методами определения Sr, Si, Ge, Sn и Pb. Заметного изменения состава при сплавлении по сравнению с заданным не происходило.

Рентгенограммы препаратов  $Sr_2Si$  и  $Sr_2Pb$  не показали наличия в них свободных компонентов, съемка препаратов  $Sr_2Ge$  и  $Sr_2Sn$  не удалась из-за чрезвычайно высокой реакционной способности препаратов к воздуху. Шлифование образцов для микрографического исследования проводилось под слоем обезвоженного и перегнанного керосина.

Травление поверхности шлифов осуществлялось 0,1 н. раствором иода в спирте, а для особо активных препаратов — воздухом. Микрофотографии шлифов сплавов состава 66,7 ат. % стронция ( $Sr_2Э$ ) показали, что эти вещества однородны. Для сравнения были сняты микрофотографии шлифов сплавов, содержащих на 10 ат. % больше и меньше стронция, чем это отвечает формуле  $Sr_2Э$ . Микрофотографии шлифов сплавов этих составов указывали на их гетерогенность. Вакуумпикнометрически была определена плотность препаратов нескольких составов (методика описана нами ранее [1]) и вычислены их граммформульные объемы. Зависимость последних от состава указывает на наличие особой точки при составе  $Sr_2Э$  (рис. 1), что подтверждает результат микрографического исследования о существовании в исследованных системах индивидуальных соединений состава  $Sr_2Э$ . Теплоты образования были определены с помощью калориметрической установки, описанной нами ранее [2]. В качестве калориметрической реакции использовался процесс взаимодействия рассматриваемых

\*  
f

D 000 101 239 2  
PDF  
Request Date: 30-NOV-2012  
Expiration Date: 11-DEC-2012  
ILL Number:



ILL Number: 5531557

Call Number:

Format: Article Printed

Title: Vestnik. Seriiia fiziki i khimii.

Article Author: M.P. Morozova, M. Li, M.V. Golomolzina

Article Title: Enthalpy of formation of the compounds of strontium with the elements of the main subgroup of group IV

Volume/Issue: 14, 14

Part Pub. Date: 1959

Pages: 83786

Pub. Place: Leningrad. 1956 1966

Borrower: CONCORDIA UNIV LIBR - Interlibrary Loans

Patron Name: Ahmad Mostafa 704108

Patron e-mail:

Service Level:

Delivery Method: ARIEL if possible

Request Notes: ARIEL ADDRESS (IF APPLICABLE):  
132.205.103.14. (LIBRARY-103-14)  
FAX/ARIEL:(514) 848-2801  
EMAIL:lib-InterLibraryLoans@concordia.ca  
a OCLC Req. Ex. Source: FSILLSTF

Need By: 30-DEC-2012

Verification Source: WorldCat Desc: v.Type: Serial

Supplier Reference:

Supplier Reference: ILLNUM:97880602

Local request number: ILLNUM:97880602

Owned By: SRLF

Printed Date: 30-NOV-2012

TGQ or OCLC #:

TGQ or OCLC #: 97880602

ID: CDN

ISBN/ISSN: 00240826

Address: ILL Services  
1455 De Maisonneuve Ouest  
LB 345  
Montreal, QC  
H3G 1M8

Service Type: Copy non returnable

Max Cost: USD45

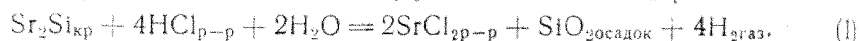
Payment Type: IFM

Copyright Info: US:CCL

Requester Symbol: OCLC:CDN

Return To: SRLF  
305 DeNeve Drive  
Los Angeles, CA  
90095-1388

соединений стронция с I н. HCl. Взаимодействие силицида стронция с раствором соляной кислоты протекает несколько своеобразно, а именно с образованием белого аморфного осадка  $\text{SiO}_{2\text{aq}}$



Однако объем газа, выделяющегося по ходу этого процесса, был несколько меньше, чем тот, который соответствует уравнению (1). Очевидно, наряду с водородом выделяется силанн, что понижает точность определения теплоты образования  $\text{Sr}_2\text{Si}$ .

Для теплоты реакции взаимодействия  $\text{Sr}_2\text{Si}$  с I н. HCl мы получили: 220,5; 224,7; 224,9; 223,8; 226,1 ккал/граммформулу  $\text{Sr}_2\text{Si}$ .

Если бы протекала только реакция (1), то это, в сочетании с известными величинами теплот образования и растворения HCl,  $\text{SrCl}_2$ ,

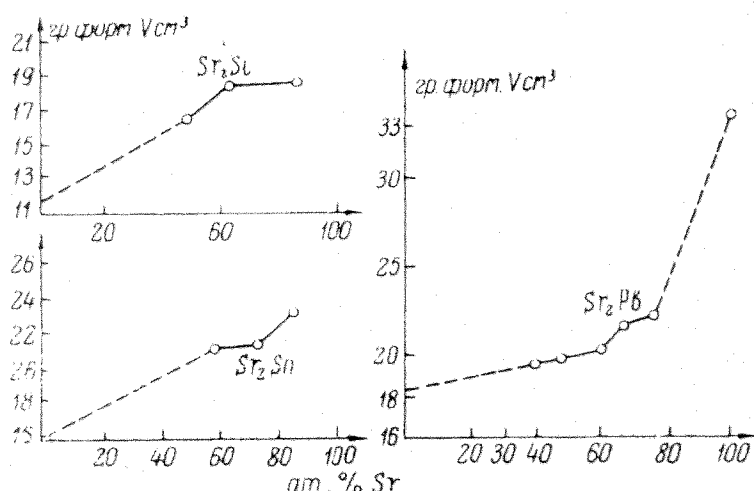
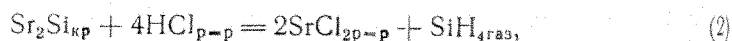


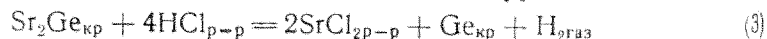
Рис. 1. Зависимость граммформульных объемов в системах Sr—Si, Sr—Sn, Sr—Pb от состава сплавов.

$\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_{2\text{aq}}$  [3], привело бы к теплоте образования  $\text{Sr}_2\text{Si}$ , равной  $99,5 \pm 1,3$  ккал. Учитывая частичное протекание реакции образования силана



эту величину ( $99,5 \pm 1,3$  ккал) необходимо уменьшить. На основании величины объема газа, выделяющегося при взаимодействии  $\text{Sr}_2\text{Si}$  с I н. HCl, что дает представление о доле участия реакции (2), мы считаем вероятное значение теплоты образования равным  $91 \pm 7$  ккал/граммформулу. Это довольно большая погрешность не мешает установлению характера изменения теплот образования в ряду  $\text{Sr}_2\text{Si} - \text{Sr}_2\text{Pb}$ , что и составляет цель данной работы.

Германид стронция реагирует с I н. HCl по уравнению

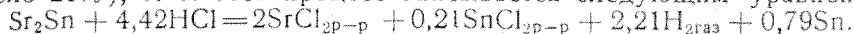


(Рентгенограмма осадка показала, что он является свободным германием). Два последовательных опыта дали для теплоты реакции (3) 185,7 и 186,6 ккал/граммформулу, что приводит к теплоте образования  $\text{Sr}_2\text{Ge}$ , равной  $74,9 \pm 0,5$  ккал/граммформулу.

Теплота образования  $\text{Sr}_2\text{Ge}$  определялась и по теплоте реакции его с насыщенным раствором брома в I н. растворе KBr. В этом случае теплота образования  $\text{Sr}_2\text{Ge}$  была найдена равной 79,1 ккал/граммфор-

мулу. Учитывая протекание некоторых побочных реакций, влияние которых на конечный результат трудно учесть точно, мы считаем эту величину менее надежной, чем найденную по теплоте реакции  $\text{Sr}_2\text{Ge}$  с 1 н.  $\text{HCl}$ .

При взаимодействии станида стронция с 1 н.  $\text{HCl}$  часть олова растворяется. Процент растворившегося олова был довольно постоянен (около 21%), т. е. этот процесс описывается следующим уравнением:

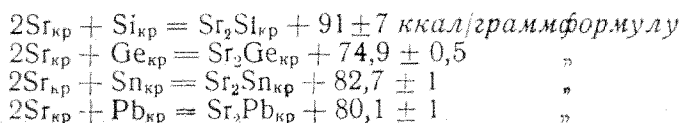


В трех последовательных опытах были найдены следующие значения теплот образования  $\text{Sr}_2\text{Sn}_{\text{кр}}$ : 81,3; 82,8; 83,9, т. е. теплоту образования станида стронция можно принять равной  $82,7 \pm 1$  ккал/граммформулу. Близкое значение теплоты образования  $\text{Sr}_2\text{Sn}$  было найдено как разность теплот растворения компонентов  $\text{Sr}$  и  $\text{Sn}$  и  $\text{Sr}_2\text{Sn}$  в 1 н.  $\text{HCl}$ , насыщенной бромом. Эта величина  $85,0 \pm 1$  ккал/граммформулу.

Более надежной мы считаем величину, найденную по теплоте реакции  $\text{Sr}_2\text{Sn}$  с 1 н.  $\text{HCl}$ .

Плюмбид стронция реагирует с 1 н.  $\text{HCl}$ , подобно станиду: в раствор, кроме стронция, переходит и часть свинца. Как и в случае станида, при калориметрических опытах с  $\text{Sr}_2\text{Pb}$  в каждом отдельном опыте количество свинца, перешедшее в раствор, определялось и вносилась соответствующая поправка при вычислении теплоты образования  $\text{Sr}_2\text{Pb}$ . В трех последовательных опытах для теплот образования  $\text{Sr}_2\text{Pb}$  было найдено 80,1; 80,6; 79,6 ккал/граммформулу. На основании этого для теплоты образования плюмбида стронция может быть предложено значение  $80,1 \pm 1$  ккал/граммформулу. По разности теплоты реакции компонентов и соединения с 1 н.  $\text{KBr}$ , насыщенным бромом, теплота образования  $\text{Sr}_2\text{Pb}$  была найдена равной 76,9 ккал/граммформулу.

Эта величина менее надежна, чем первая, так как конечное состояние в последнем процессе воспроизводилось не вполне точно (количество  $\text{PbO}_2$ ). Итак, для теплот образования соединений стронция с элементами главной подгруппы IV группы могут быть предложены следующие значения:



На рис. 2 дана зависимость теплот образования  $\text{Sr}_2\text{Э}$  от порядкового номера Э, на нем же дана аналогичная зависимость для  $\text{Mg}_2\text{Э}$ , по данным работы С. А. Шукарева и И. В. Васильковой [4].

Хорошо видно, что ход теплот образования в ряду  $\text{Sr}_2\text{Si} - \text{Sr}_2\text{Ge} - \text{Sr}_2\text{Sn} - \text{Sr}_2\text{Pb}$  подчиняется правилу вторичной периодичности [5]. Переход от магния к стронцию знаменуется некоторым сглаживанием остроты проявления вторичной периодичности.

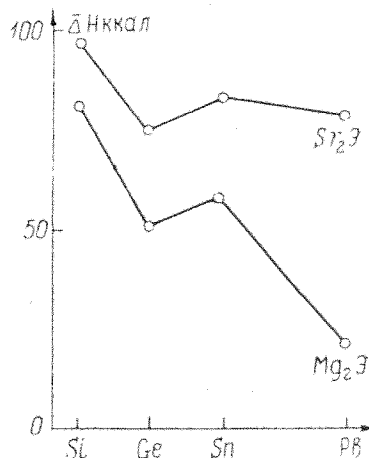


Рис. 2. Ход энтальпий образования соединений элементов главной подгруппы IV группы с магнием и стронцием.