

## РЕФЕРАТЫ

## НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ДИФФУЗИИ В ЖИДКОСТЯХ

Для диффузии сильно разбавленных растворов удалось теоретически вывести закон Фика для неэлектролитов и для электролитов в случае полной их диссоциации. Для концентрированных растворов закон Фика является неприменимым, так как в них нельзя пренебречь взаимодействием растворенных частиц между собой и с частицами растворителя, что ведет к гидратации, ассоциации и т. д. Мы имеем в данном случае очень сложную зависимость потока диффузии от градиента концентрации, для которой закон Фика является только первым приближением; следовательно коэффициент уравнения Фика, обычно называемый коэффициентом диффузии, является функцией концентрации. Задачей исследования диффузии, до сих пор не поставленной достаточно широко, является отыскание закона диффузии для различных веществ и изучение зависимости коэффициента диффузии от концентрации. Все известные до сих пор методы измерения диффузии не давали возможности подойти к решению этой задачи, так как применение их заранее предполагает приложимость закона Фика к явлению диффузии и сводится к определению коэффициента уравнения Фика. В 1926 г. В. Фюрт предложил микрометод для исследования диффузии, в котором процесс диффузии прослеживается для окрашенных жидкостей в слоях, отстоящих друг от друга на микроскопических расстояниях. Этот метод был применен им, Ульманом, Нестлером, Гикльхорном и др. для изучения зависимости коэффициента диффузии от концентрации. В конце 1932 г. Р. Цубер \* разработал подобный же метод для неокрашенных жидкостей и использовал принцип его для конструкции очень совершенного аппарата, дающего возможность исследовать диффузионный процесс с большой простотой и удобством в течение короткого времени в слоях различных концентраций. Метод измерения диффузии для неокрашенных жидкостей основан, как и метод В. Фюрта, на прослеживании продвижения вверх в диффузионной камере определенной концентрации, причем для неокрашенных жидкостей наблюдается продвижение вверх граничного угла полного внутреннего отражения, зависимость которого от концентрации должна быть предварительно определена. Схема аппарата Р. Цубера и его вид даны на рис. 1 и 2. Монохроматический параллельный пучек лучей падает из коллиматора  $R_0$  на призму  $P_1$ ; на грань выхода лучей из призмы  $B$  наклеивается диффузионная камера. На различных горизонтальных уровнях камеры, в которой протекает процесс диффузии, произойдет или полное внутреннее отражение у грани  $B$ , или лучи проникнут из призмы в камеру. В микроскопе, куда поступают лучи, выходящие из камеры, будет видна светлая и темная часть поля (рис. 3), разделенная кривой линией, продвигающейся вверх по мере хода диффузионного процесса. Точка  $S$  этой линии лежит на том горизонтальном уровне камеры, где при данном угле падения на грань призмы  $C$  лучей, выходящих из коллиматора, концентрация в камере такова, что свет падает на грань призмы  $B$  под

\* Rudolf Zuber, Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. II. Über einen Mikrodifusionsapparat für ungefärbte Flüssigkeiten (Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag), Z. Physik, **79**, 5/6, 280, 1932.

углом полного внутреннего отражения. Измеряется продвижение этой точки  $S$  вверх в зависимости от времени. Диффузионная камера устроена следующим образом (рис. 4). На грань  $B$  призмы  $P$ , наклеиваются одно над другим два предметных стекла  $D_1$  и  $D_2$  толщиной 1 мм. Грань призмы  $A$  обращена к глазу наблюдателя и покрыта матовым стеклом  $E$ . Покровное стекло  $F$  наклеено поверх предметных стекол  $D_1$  и  $D_2$  и на край матового стекла  $E$ . Призма с полочной, таким образом, камерой смонтирована на плоско-параллельной стеклянной пластинке. Размеры камеры 1 мм  $\times$  7 мм  $\times$  5 мм. Между предметными стеклами  $D_1$  и  $D_2$  входит подвижная пластинка. Камера заполняется перед началом опыта раствором до подвижной пластинки и сверху нее растворителем. При выдвигании пластинки начинается диффузия. Диффузионная камера с призмой помещается на столике  $T_2$ , вращающемся относительно столика  $T_1$  (рис. 2), укрепленного на штативе горизонтально поставленного микроскопа. Для поворота столика  $T_2$  и призмы относительно

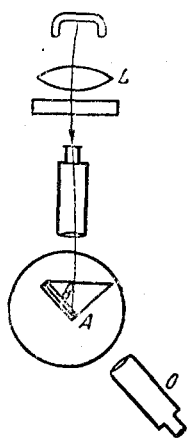


Рис. 1.

лучей коллиматора служит особое приспособление, приводимое в движение микрометрическим винтом микроскопа  $M_1$ . Если заполнить камеру раствором данной концентрации изучаемого вещества, то существует такой угол падения лучей на грань призмы  $C$ , при котором выходящий из призмы луч скользит вдоль грани  $B$ , и вертикальная черта, делящая поле зрения микроскопа на светлую и темную часть, совпадает с изображением грани призмы  $B$ . Перед наблюдением диффузии определяется кривая зависимости концентраций растворов изучаемого вещества от отсчетов на барабане микрометрического винта  $M_1$ ; в тех его положениях, в которых лучи падают на грань  $B$  под углом полного внутреннего отражения. Затем камера наполняется изучаемым раствором до подвиж-

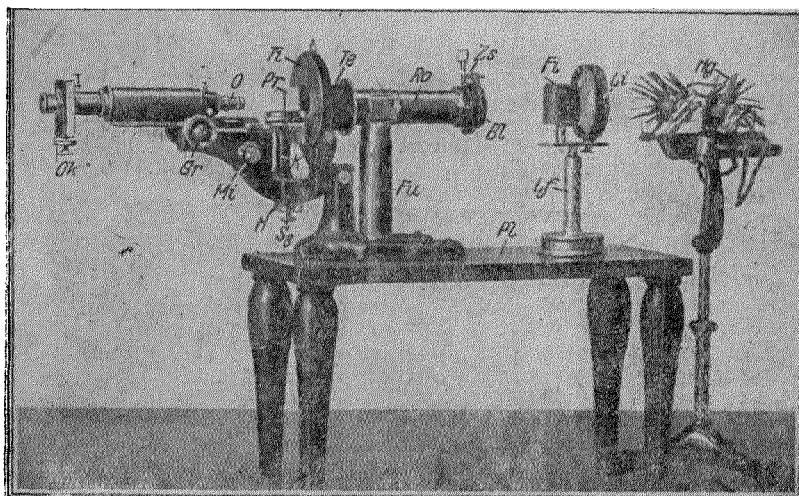


Рис. 2.

ной пластинки и сверху нее растворителем. Секундомер пускается в ход в момент выдвигания пластинки. Для различных отсчетов на барабане микрометрического винта  $M_1$  (различных заданных концентраций) делаются отсчеты окулярного микрометра, при котором подвижная нить совпадает с изображением

нижнего края невыдвинутой пластинки камеры. За 30—40 мин. удастся сделать 5—6 серий подобных отсчетов при тех же положениях микрометрического винта микроскопа. Таким образом получается для различных концентраций ряд измерений расстояний  $x$  уровней в камере, где имеется данная концентрация от первоначальной поверхности раздела раствора и растворителя в различные моменты времени  $t$ . Изучение зависимости  $x$  от  $t$  дало возможность

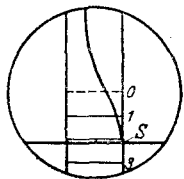


Рис. 3.

подойти к решению вышепоставленной задачи. Была установлена для ряда веществ электролитов и неэлектролитов применимость закона Больцмана к процессу диффузии и изучена зависимость их коэффициентов диффузии от концентрации. Использование аппарата Р. Цубера для накопления материала в этом направлении может иметь большое значение для дальнейшего разви-

тия кинетической теории растворов и установления на основе ее закона диффузии различных веществ, когда принято во внимание наличие сил взаимодействия частиц растворенного вещества между собой и с частицами растворителя по Бьерруму, Дебаю и Гюккелю. Попытки в этом направлении уже сделаны и дали благоприятные результаты.

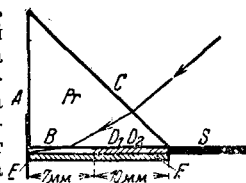


Рис. 4.

З. Волкова