

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОКИСЛОВ НА СОРБЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ОТНОШЕНИИ ПАРООБРАЗНЫХ
ВЕЩЕСТВ

Е. Заверина и М. Дубинин

Согласно современным представлениям главную роль в процессе адсорбции парообразных веществ активными углями играют кохезионные силы. По Лондону и Поляни¹ потенциал взаимодействия молекулы парообразного вещества и любого атома адсорбента¹⁾ обратно пропорционален 6-й степени расстояния между рассматриваемыми частицами. Адсорбционный потенциал является результатом суммирования энергии взаимодействия молекулы пара с каждым атомом адсорбента:

$$\epsilon = \int_d^{\infty} \frac{B}{R^6} N \cdot 2\pi R (R - d) dR, \quad (1)$$

где ϵ — адсорбционный потенциал на расстоянии d от плоской поверхности адсорбента (например угля), R — расстояние от молекулы пара до различных атомов адсорбента, N — число атомов адсорбента в единице объема и B — константа. Эта константа в первом приближении выражается по Лондону²:

$$B = \frac{3}{2} \alpha' \alpha'' \frac{I' I''}{I' + I''}, \quad (2)$$

где α' и α'' — поляризуемости и I' и I'' — ионизационные потенциалы молекул газа и соответственно атомов адсорбента. После интегрирования (1) получим

$$\epsilon = \frac{\pi V}{4} \cdot \frac{\alpha' \alpha''}{d^3} \cdot \frac{I' I''}{I' + I''}. \quad (3)$$

Таким образом адсорбционный потенциал обратно пропорционален третьей степени расстояния молекул от поверхности адсорбента. В связи с дальнодействием кохезионных сил эффект взаимодействия молекул пара и первого слоя атомов, составляющих поверхность адсорбента, составляет небольшую долю величины адсорбционного потенциала.

Коэффициент аффинности характеристических кривых³, т. е. отношение адсорбционных потенциалов двух различных парообразных веществ для равных расстояний от поверхности адсорбента, выразится:

$$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \frac{\alpha_2'}{\alpha_1'} \cdot \frac{\frac{I_2' I''}{I_2' + I''}}{\frac{I_1' I''}{I_1' + I''}}. \quad (4)$$

Для адсорбентов, состоящих из одного и того же вещества, например углерода в случае активных углей, коэффициент аффинности для

¹⁾ Для упрощения рассматриваем адсорбент с атомной решеткой.

двух рассматриваемых паров должен являться постоянной величиной, так как значения ионизационных потенциалов атомов адсорбента (и их поляризуемости) остаются неизменными. Это постоянство значений коэффициентов аффинности характеристических кривых мы уже отмечали ранее^{3,4}.

Активные угли, находящиеся в соприкосновении с кислородом воздуха, содержат на своей поверхности так называемые поверхностные окислы, т. е. кислород, связанный валентными силами с атомами углерода. Взаимодействие кислорода и поверхностных атомов углерода носит все черты химического взаимодействия (значительный тепловой эффект, большие величины энергии активации и т. п.). Однако в его результате не происходит образования новой фазы, т. е. химически индивидуальных веществ, так как атомы углерода, связанные химически с кислородом, остаются в кристаллической решетке элементарных кристаллов графита, составляющих активный уголь^{5,6}.

Активный уголь, полученный путем активирования при высокой температуре (850—1000°) и приведенный в соприкосновение с кислородом при обычной температуре, содержит поверхностный окисел В с основными свойствами, обуславливающий положительный заряд поверхности угля в воде. Уголь с поверхностным окислом В хорошо адсорбирует кислоты и не адсорбирует сильных щелочей из водных растворов. Взаимодействие угля с кислородом воздуха в интервале температур 200—600° приводит к образованию кислого поверхностного окисла (окисла С). В воде поверхность угля с кислым окислом С заряжена отрицательно. Уголь мало или почти не адсорбирует сильных кислот и хорошо адсорбирует сильные основания из водных растворов. Свойства углей с кислым поверхностным окислом были нами недавно более детально изучены⁶. В частности было показано, что продукт взаимодействия угля с кислородом действительно представляет собой поверхностное соединение, т. е. мономолекулярную пленку кислорода на поверхности угля.

В связи с общими свойствами кохезионных сил поверхностное химическое соединение, т. е. мономолекулярный слой кислорода на поверхности угля, не может оказывать существенного влияния на величину адсорбционного потенциала, обусловленного кохезионными силами. Поэтому сорбционные свойства углей с поверхностными окислами В и С не должны практически отличаться друг от друга, если исключить активирующее действие кислорода в процессе окисления окисла В в окисел С. Это может быть выполнено путем сравнения не величин адсорбции, а коэффициентов аффинности характеристических кривых, не зависящих для крупнопористых углей от величины обгара в процессе активирования. Следовательно, коэффициенты аффинности парообразных аполярных веществ не должны зависеть от природы поверхностных окислов угля. Строго говоря, эти выводы справедливы, если пренебречь возможностью индуцирования дипольных моментов в молекулах парообразных веществ под действием полярных поверхностных окислов.

Для полярных молекул парообразных веществ, обладающих значительными перманентными дипольными моментами, уже может играть существенную роль электростатическая составляющая в величине энергии взаимодействия, в особенности если учесть ясно выраженный полярный характер поверхностного окисла С. Так, Кинг и Лаусон показали, что уголь с кислым поверхностным окислом является значительно более гигроскопичным по сравнению с углем, активированным при высоких температурах^{7,8}.

Электростатическое взаимодействие проявляется на расстояниях, сравнимых с размером молекул. Поэтому поверхностные окислы

угля будут оказывать большое влияние на величину электростатической составляющей адсорбционного потенциала. Для случая более полярного кислого окисла следует ожидать относительного возрастания (по сравнению с менее полярным основным окислом) коэффициента аффинности характеристических кривых, выражающего отношение адсорбционных потенциалов парообразных полярного и аполярного веществ.

В задачу настоящей работы входит более детальное изучение адсорбции аполярных и полярных молекул парообразных веществ активными углями с различными поверхностными окислами.

Экспериментальная часть

Для опытов применялись беззолые активные угли из сахара. Исходный продукт для активирования — сахарный кокс — был получен путем обугливания дважды перекристаллизованной сахарозы в большой кварцевой чашке при горении газообразных продуктов разложения. После измельчения кокс был прокален в кварцевой трубе 2 часа при 850° при эвакуировании масляным насосом (уголь № 1). Уголь № 1 активировался углекислым газом при 1000° во вращающейся кварцевой реторте. Условия активирования приведены в табл. 1; метод активирования и аппаратура детально описаны в одном из предыдущих сообщений¹¹.

Уголь № 2 представлял собой обычный продукт высокотемпературной активации и содержал на своей поверхности химически связанный кислород в форме поверхностного окисла В с основными свойствами. Для получения образцов углей с кислым поверхностным окислом С уголь № 2 подвергался дополнительному активированию (окислению) кислородом воздуха при температурах 350 и 500° в только что указанной аппаратуре¹). Рядом предварительных опытов было установлено время активирования, соответствующее достижению практически максимальной величины сорбции щелочи.

Дополнительное активирование угля № 2 кислородом воздуха сопровождается сгоранием части угля; обгар в особенности велик при температуре 500° (80%). Этот процесс может привести к существенному изменению характера пористости угля и к затруднениям при непосредственном сравнении сорбционных свойств образцов угля. Близкие по характеру пористости образцы углей, но не содержащие кислого поверхностного окисла С, можно получить путем прокаливании окисленных углей при достаточно высокой температуре ($950-1000^{\circ}$). Прокаливанием в вакууме углей № 3 и 5 были получены образцы № 4 и 6. По сравнению с исходным углем № 2 они имели небольшое отличие в характере пористости от соответствующих им образцов окисленных углей № 3 и 5. Заметим, что этот метод был применен в аналогичной работе Брунсом и Максимовой⁹.

Условия получения углей № 2—6 приведены в первой половине табл. 1.

Для оценки сорбционных свойств полученных образцов углей и их характера пористости измерены величины адсорбции различных веществ из водных растворов. Опыты проводились в пробирках с притертыми пробками. Содержимое пробирок механически перемешивалось при комнатной температуре. Во всех случаях, за исключением метиленовой голубой и конго-рот, время перемешивания составляло 1 час²). В опытах с едким натром, соляной и серной

¹) Для окисления применялся увлажненный воздух, прошедший через колонку со слоем зерновой пемзы, орошаемым насыщенным раствором хлористого кальция.

²) Время опытов с растворами метиленовой голубой и конго-рот составляло 24 часа.

Таблица 1
Навеска угля для активирования 10 г

Условия активирования и сорбционная способность углей	Уголь № 2	Уголь № 3	Уголь № 4	Уголь № 5	Уголь № 6
Исходный уголь для активирования	1	2	3	2	5
Активирующий газ	CO ₂	Воздух	Прокаливание в вакууме	Воздух	Прокаливание в вакууме
Температура активации в °С	1 000	350	950	500	950
Время активирования в часах	6	110	1	21	1
Скорость активирующего газа, в л/час	3,54	3,00	—	3,00	—
Объем газа, затраченного на активирование, в ш л	20,24	330	—	63,0	—
Выход угля в %	51,1	84,7	83,7	20,5	85,0
NaOH	1,18	85,9	5,9	87,8	1,96
HCl	50,0	15,3	50,0	—	—
H ₂ SO ₄	55,0	18,9	57,8	—	—
Муравьиная кислота	16,0	7,0	16,0	8,0	22,0
Уксусная кислота	32,6	21,9	30,7	—	—
Пропионовая кислота	52,0	30,0	48,0	—	—
Валериановая кислота	99,0	93,8	95,9	91,7	95,9
Фенол в $\frac{г C_6H_5OH}{100 г угля}$	48,1	44,1	—	—	—
Метиленовая голубая	95,0	98,3	96,7	—	—
Конго-рот	30,0	21,7	30,0	—	—

кислотами 1г угля соответствовал 25 см³ 0,025 N раствора. В случае органических кислот тому же объему 0,01 N раствора отвечали навески углей в 0,1 г. Начальные концентрации их растворов составляли: для метиленовой голубой 1 500 мг/л из расчета на водную соль (C₁₆H₁₈N₃SCl + 3H₂O) и для конго-рот (натровая соль) — 500 мг/л.

Величины адсорбции выражались в процентах по отношению к начальной концентрации C₀

$$a = \frac{(C_0 - C)100}{C_0} \% \quad (5)$$

где C — равновесная концентрация после опыта адсорбции.

Определение адсорбции фенола производилось по Руффю из 1% раствора при перемешивании в течение 1 часа 0,25 г угля с 25 см³ раствора. Концентрации растворов измерялись интерферометрически. Величина адсорбции выражалась в граммах фенола, сорбированных 100 г угля из 1% раствора¹⁰.

Во второй половине табл. 1 приведены измерения адсорбции растворенных веществ для всех полученных образцов активных углей. Угли с основным поверхностным окислом В (№ 2, 4 и 6) практически не адсорбируют щелочи¹⁾ и характеризуются значительными величинами адсорбции сильных неорганических кислот (HCl и H₂SO₄). Исходный продукт для приготовления углей с кис-

¹⁾ Весьма малые величины адсорбции едкого натра для углей № 2, 4 и 6 (~ 2%), вероятно, являются следствием окисления угля кислородом воздуха в процессе быстрого охлаждения угля после активирования в закрытой реторте. Раскаленная кварцевая реторта вынималась из печи, и в процессе охлаждения ее отводные трубки были закрыты пробками.

лыми поверхностными окислами — уголь № 2 — представлял собой высокоактивный крупнопористый уголь. Этот уголь адсорбировал 48,1 г фенола из расчета на 100 г угля, в то время как по Руффу и Бакке¹⁰ лучшие образцы технических углей имеют активность по фенолу около $\frac{35}{100}$ г. Уголь № 2 характеризуется нормальным рядом Траубе при адсорбции представителей гомологического ряда одноосновных жирных кислот¹¹. Значительная адсорбция красителей с большим размером частиц указывает на преобладающую роль крупных пор в этом образце угля.

Окисление угля № 2 кислородом воздуха при 350° с образованием кислого поверхностного окисла С (уголь № 3) ведет к резкому увеличению адсорбции едкого натра и сопровождается значительным уменьшением величин адсорбции сильных кислот. Ряд адсорбции одноосновных органических кислот остается без изменения, однако величины адсорбции первых членов ряда сильно снижаются. Адсорбция фенола почти не изменяется, величина адсорбции основного красителя — метиленовой голубой — заметно возрастает; для кислого красителя — конго-рот — наблюдается некоторое снижение величины адсорбции.

Прокаливание угля № 3 в вакууме при 950° приводит к разложению кислого поверхностного окисла С (уголь № 4). По сорбционным свойствам и характеру пористости уголь № 4 незначительно отличается от угля № 2, что обязано относительно малому обгару угля № 2 в процессе дополнительного активирования кислородом воздуха при 350° при получении угля № 3 (15,3%). Более значительный обгар угля № 2 при окислении кислородом воздуха при 500° (79,5% для угля № 5) обуславливает заметное изменение характера пористости, о чем возможно судить по величинам адсорбции муравьиной и валериановой кислот для углей № 6 и 3. Уголь № 6 получен прокаливанием угля № 5 в вакууме при 950°; как уже подчеркивалось выше, при разложении кислого поверхностного окисла С не происходит заметного изменения характера пористости (угли № 2 и 4 в табл. 1). К сожалению, малое количество углей № 5 и 6 не позволяло провести измерение адсорбции для всех растворенных веществ.

В качестве объектов для исследования адсорбции парообразных веществ применялись^{12,13} бензол, *n*-гептан, *n*-пентан (аполярные молекулы) и метиловый спирт (полярные молекулы) ($\mu = 1,73 \cdot 10^{-18}$). Измерение изотерм адсорбции парообразных веществ эвакуированными углями производилось по методу сорбционных весов при 20° в интервале равновесных давлений от 10^{-5} — 10^{-4} мм Hg до давления насыщения. Методика и аппаратура детально описаны в одном из предыдущих сообщений⁴. Для обезгаживания угли прогревались в процессе эвакуирования при температуре 350°, при которой не наблюдается разложения кислого поверхностного окисла в вакууме. Некоторое изменение имело место только в опытах с пентаном, когда при эвакуировании адсорбированного пентана из угля происходило его частичное термическое разложение при 350° и стенки прибора покрывались темным налетом. Экспериментально было установлено, что при 150° пентан полностью эвакуируется из угля и повторные изотермы с одной и той же навеской угля удовлетворительно совпадают. Поэтому эвакуирование углей в опытах с пентаном производилось при 150°.

На рис. 1—4 изображены графически в полулогарифмической шкале изотермы адсорбции паров бензола, нормального гептана, нормального пентана и метилового спирта при 20° для полученных

образцов активных углей. На оси абсцисс отложены логарифмы увеличенных в 1000 раз величин равновесных давлений и на оси ординат — величины адсорбции в миллимолях на 1 г угля.

Изотермы адсорбции паров бензола (рис. 1) представляют нормальную картину, наблюдающуюся при прогрессирующей активации угля, когда при увеличении обгара угля происходит уменьшение величин адсорбции в области малых равновесных концентраций и возрастание в области больших³. Для давлений паров бензола, меньших 1 мм Hg [$\lg(p \cdot 10^3) < 1$], величина адсорбции для углей с основ-

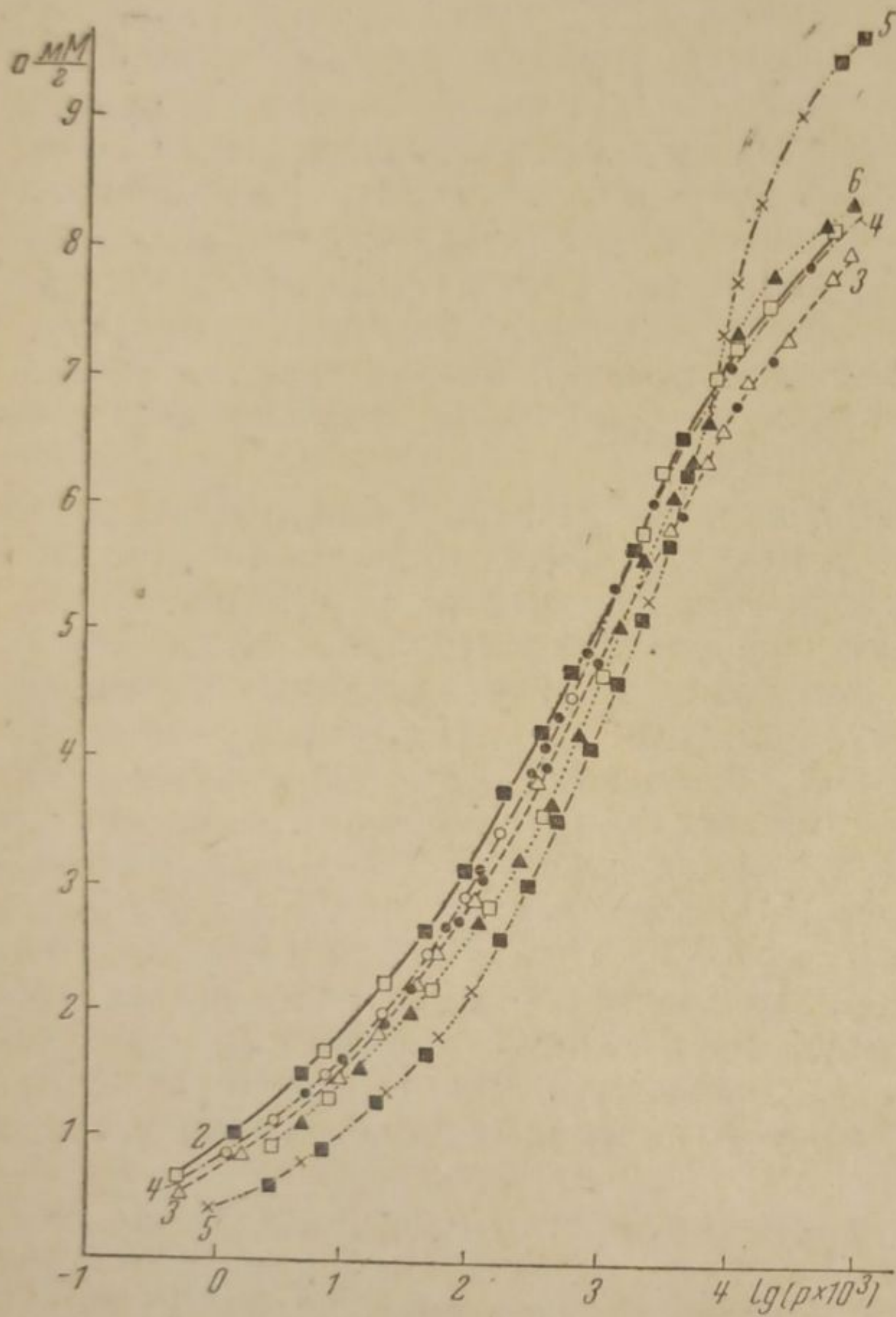


Рис. 1

ным поверхностным окислом В (№ 2, 4 и 6) уменьшается по мере возрастания суммарного обгара в процессе дополнительного активирования кислородом воздуха и прокаливания при 950°; для более высоких равновесных давлений ($p > 10$ мм) уголь № 6 показывает большую величину адсорбции по сравнению с углями № 5 и 4.

Угли с кислым поверхностным окислом (№ 3 и 5) заметно менее адсорбируют пары бензола, чем близкие к ним по характеру пористости образцы углей № 4 и 6, не содержащие кислых поверхностных окислов. Изотерма адсорбции угля № 3 расположена несколько ниже изотермы адсорбции для угля № 4 во всем исследованном интервале равновесных давлений; различие в сорбционной способности углей № 3 и 4 не-

велико. Более резко выраженное различие характерно для углей № 5 и 6. Окисленный уголь № 5 значительно менее сорбирует пары бензола в интервале равновесных давлений $1 \cdot 10^{-3} - 10$ мм по сравнению с углем № 6; однако в области высоких давлений изотерма адсорбции для угля № 5 расположена выше изотермы угля № 6, несмотря на близкие суммарные обгары в процессе активирования. Это различие нельзя отнести за счет ошибок опытов, так как результаты параллельных измерений хорошо совпадают (точки, полученные при параллельных опытах, отмечены на всех изотермах различными значками).

Относительное расположение изотерм адсорбции углей № 5 и 6 характерно для двух углей, полученных в результате прогрессирующей активации и отличающихся по обгарам. Обычно изотерме, показывающей меньшие величины адсорбции в области малых концентраций, отвечает больший обгар, т. е. уголь с более крупными порами. Сделать в нашем случае предположение о различном ха-

характере пористости для образцов углей № 5 и 6 затруднительно. Возможно, что это различие в характере пористости является следствием более сильного набухания угля № 5 в процессе сорбции паров бензола¹⁴. Более определенные выводы могут быть сделаны после дополнительного изучения этого явления.

Экспериментальные данные по адсорбции гептана (рис. 2) и пентана (рис. 3) приводят к вполне аналогичным выводам об изменении сорбционных свойств углей в результате их прогрессирующего активирования (угли № 2 и 6) и образования кислых поверхностных окислов (угли № 3 и 5). Характерное различие в сорбционных свойствах углей в области малых и высоких равновесных давлений еще

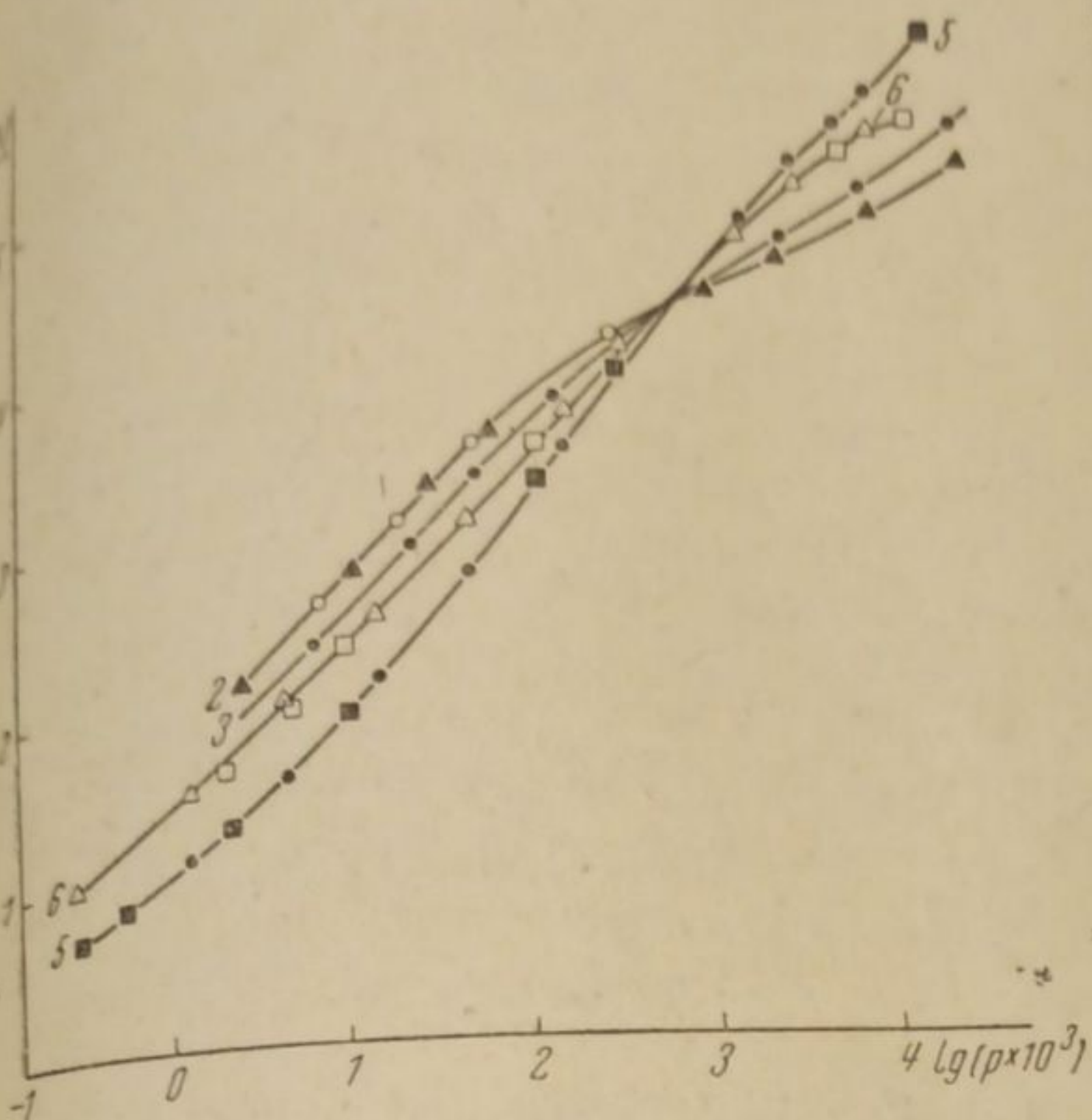


Рис. 2

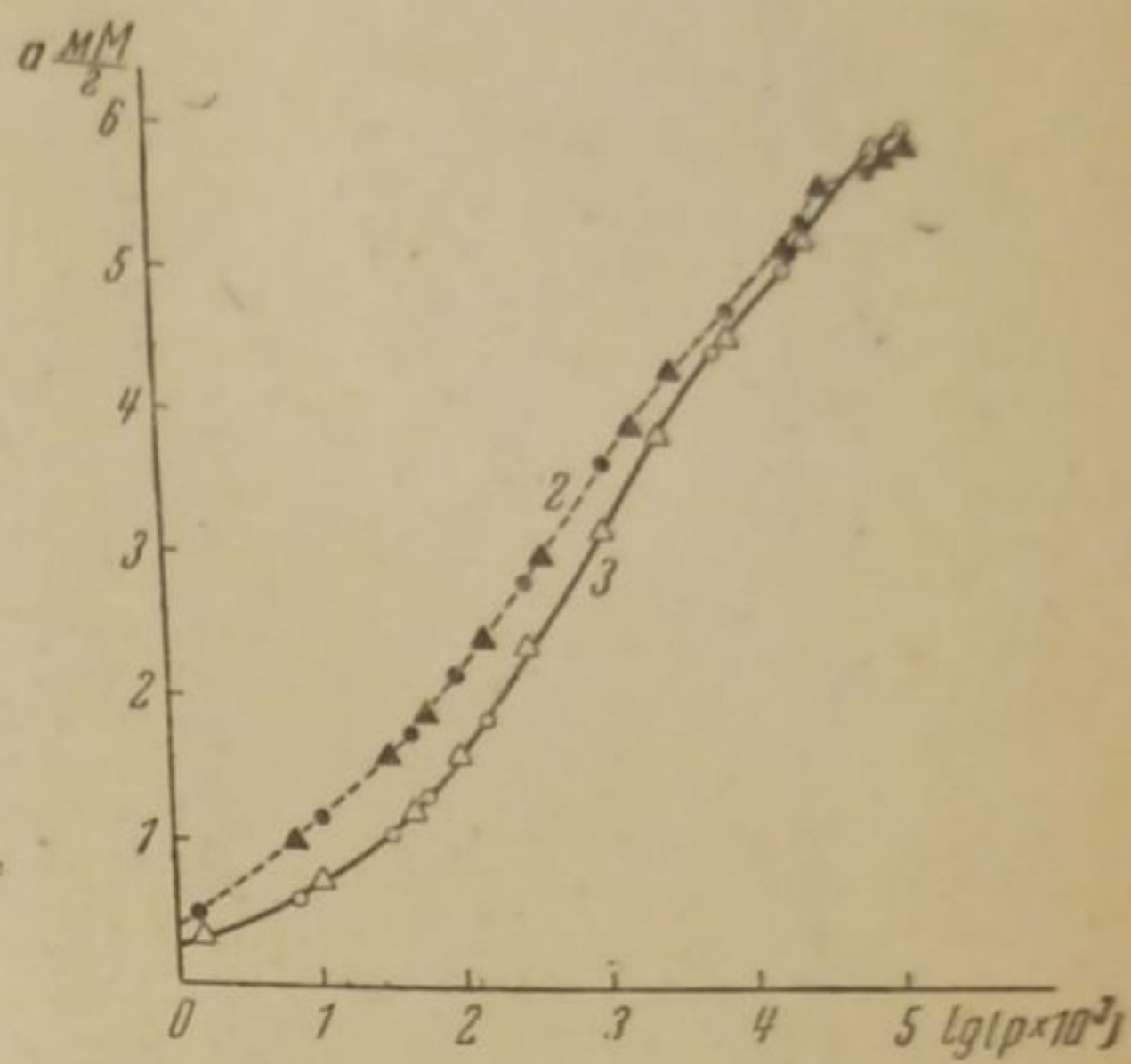


Рис. 3

более ярко выражено на графике с изотермами адсорбции гептана.

По сравнению с бензолом измеримая адсорбция паров метилового спирта активными углями наблюдается при значительно более высоких равновесных давлениях по причине относительно малых значений адсорбционных потенциалов для метилового спирта. В связи с этим изотермы адсорбции паров метилового спирта по форме сильно отличаются от рассмотренных изотерм адсорбции бензола и предельных углеводородов (рис. 4). Точки изотерм для углей № 2 и 3 практически ложатся на одну и ту же кривую; аналогичное явление имеет место для углей № 5 и 6. Таким образом внешнее различие в сорбционных свойствах между углями с разными поверхностными окислами отсутствует; менее сказывается и изменение характера пористости в результате прогрессирующей активации крупнопористого высокоактивного угля № 2.

С точки зрения потенциальной теории адсорбции Поляни суждение о различии во взаимодействии молекул различных парообразных веществ в поверхности угля может быть получено путем сравнения адсорбционных потенциалов исследованных паров, соответствующих равным расстояниям от поверхности адсорбента (равным объемам W адсорбированных паров в жидком состоянии). В интервале величин адсорбции (объемов W), в котором потенциальная теория адсорбции является применимой, отношение адсорбционных потенциалов различных парообразных веществ должно быть постоянным и независимым от образца угля с одной и той же природой поверхности (для крупнопористых углей). Это постоянное отноше-

ние, или коэффициент аффинности характеристических кривых, не зависит в достаточно широких пределах от характера пористости, т. е. от степени активирования угля, если исключить мелкопористые угли, характеризующиеся обратным рядом Траубе при адсорбции представителей гомологического ряда одноосновных жирных кислот из водных растворов⁴. Как известно, в мелких порах угля, сравнимых с размерами молекул, происходит повышение адсорбционных потенциалов за счет наложения полей противоположных стенок пор. В настоящем исследовании применялись крупнопористые угли, для которых этот эффект не имеет существенного значения.

Характеристические кривые, выражающие зависимость адсорбционных потенциалов от расстояния от поверхности адсорбента, вычислялись по изотермам адсорбции. Каждая точка изотермы (a, p) позволяла вычислить точку характеристической кривой (ϵ, W) по уравнениям

$$\epsilon = 2,303 \cdot 1,98 T \lg \frac{p_s}{p}, \quad (5)$$

$$W = \frac{a}{\rho}, \quad (6)$$

где p_s — упругость насыщенного пара и ρ — плотность жидкости, соответствующей парообразному веществу при температуре опыта. В табл. 2 приведены данные об упругости насыщенных паров и плотностях жидкостей для рассматриваемых паробразных веществ для 20°.

Таблица 2

Парообразное вещество	M	p_s мм Hg	ρ г/см ³
Бензол	78,05	75,0	0,879
n-гептан	100,13	35,5	0,730
n-пентан	72,1	420,2	0,622
Метиловый спирт	32,03	96,0	0,792

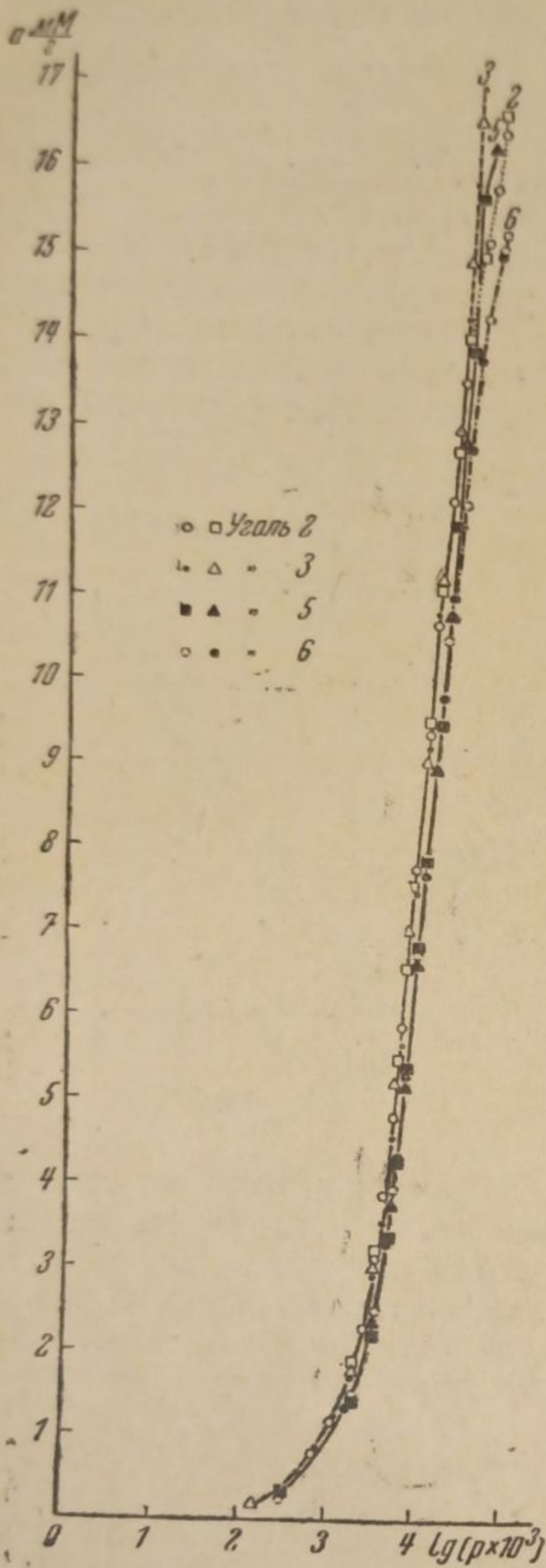


Рис. 4.

На рис. 5 изображены графически характеристические кривые бензола и предельных углеводородов для всех исследованных образцов углей. По причине большей сорбируемости гептана и меньшей упругости его насыщенных паров минимальным равновесным давлениям, доступным измерению, отвечали более значительные величины сорбции гептана по сравнению с бензолом. Поэтому характеристические кривые для гептана начинаются только в области объемов $W \sim 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. значительно больших, чем для бензола ($W \sim 0,5 - 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$). В области больших величин сорбции характеристические кривые для одних и тех же образцов углей пересекаются. Это пересечение не имеет физического смысла в рамках теории Поляни и указывает на осложнение сорбционного процесса за

счет явления капиллярной конденсации. Поэтому при больших величинах сорбции, соответствующих давлениям паров, близким к состоянию насыщения, потенциальная теория адсорбции неприменима.

По графикам характеристических кривых определены значения адсорбционных потенциалов исследованных парообразных веществ для различных значений объемов W (расстояний от поверхности адсорбента). Эти данные приведены в табл. 3—6 (для гептана) и табл. 7—8 (для пентана). Для всех значений объемов W вычислены

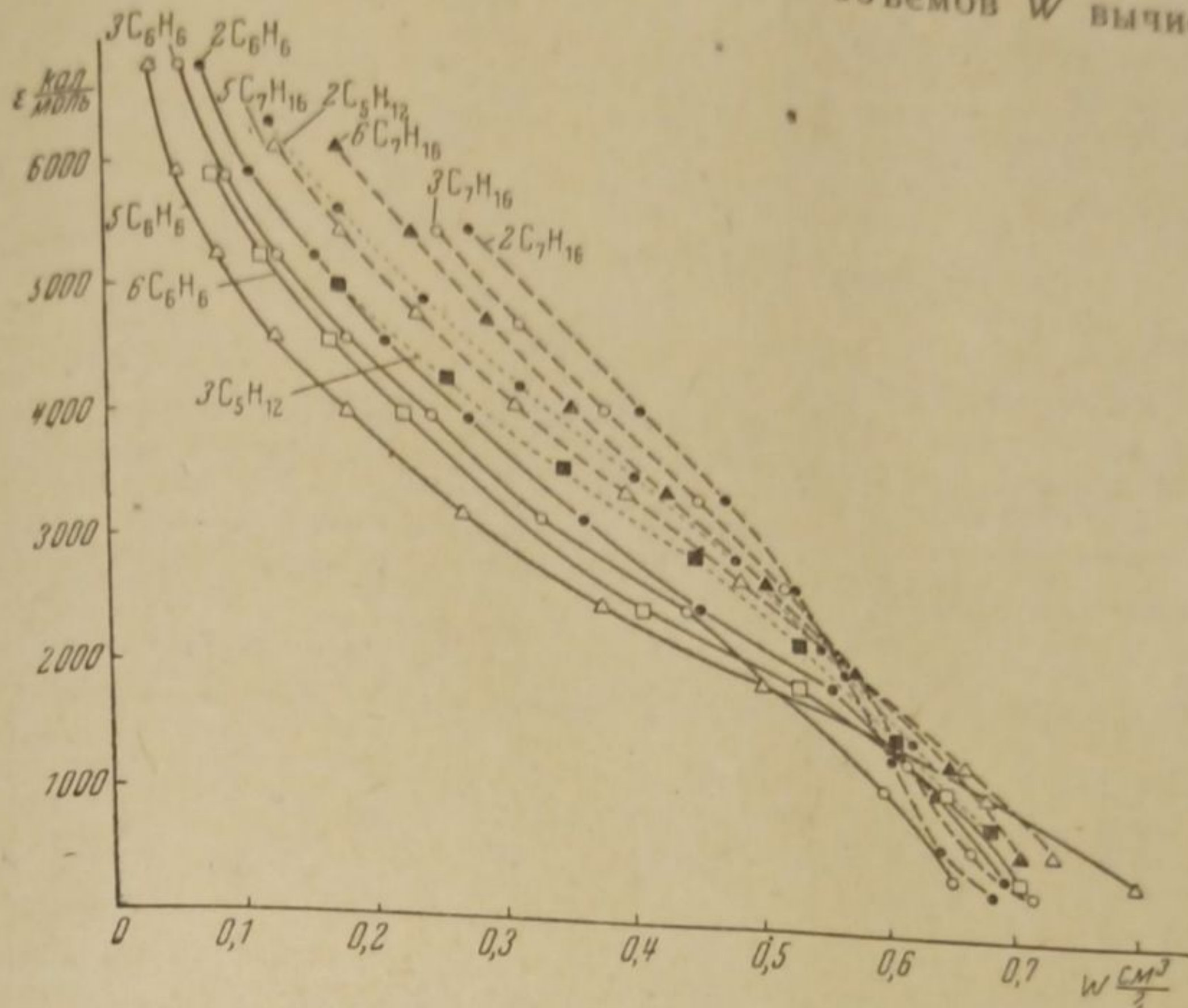


Рис. 5

коэффициенты аффинности характеристических кривых гептана и пентана по отношению к характеристическим кривым бензола для соответствующих образцов углей.

Из табл. 3—6 следует, что для всех расстояний от поверхности каждого образца угля (объемов W) коэффициенты аффинности характеристических кривых гептана являются практически постоянными величинами. Средние значения коэффициентов аффинности для исследованных углей, вне зависимости от природы их поверхностных окислов, хорошо совпадают. К аналогичным выводам приводит рассмотрение экспериментальных данных для пентана (табл. 7 и 8). Несмотря на несколько худшую воспроизводимость опытов, средние значения коэффициентов аффинности для угля с основным поверхностным окислом В (№ 2) и угля с кислым поверхностным окислом С (№ 3) практически одинаковы.

Таким образом, поверхностные соединения угля не оказывают заметного влияния на кохезионные силы взаимодействия аполлярных молекул парообразных веществ и активного угля.

Результаты аналогичных вычислений для метилового спирта приведены в табл. 9—12.

Вычисления отвечают более широкому интервалу объемов W . Средние значения коэффициентов аффинности для каждого образца угля относительно мало отличаются от значений, соответствующих различным объемам W .

Таблица 3

Вычисление коэффициента аффинности характеристической кривой гептана Уголь № 2

W см ³ /г	Гептан ϵ_2 кал/моль	Бензол ϵ_1 кал/моль	$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
0,30	5 380	3 800	1,42
0,35	4 920	3 360	1,45
0,40	4 360	2 980	1,45
0,45	3 780	2 400	1,42
0,50	3 240	2 280	1,42
		Среднее .	1,43

Таблица 4

Вычисление коэффициента аффинности характеристической кривой гептана Уголь № 3

W см ³ /г	Гептан, ϵ_2 кал/моль	Бензол, ϵ_1 кал/моль	$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
0,30	5 040	3 520	1,43
0,35	4 500	3 100	1,45
0,40	4 000	2 780	1,44
0,45	3 500	2 500	1,40
0,50	3 030	2 090	1,45
		Среднее .	1,43

Таблица 5

Вычисление коэффициента аффинности характеристической кривой гептана Уголь № 5

W см ³ /г	Гептан, ϵ_2 кал/моль	Бензол, ϵ_1 кал/моль	$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
0,20	5 250	3 810	1,38
0,25	4 700	3 400	1,38
0,30	4 250	3 010	1,41
0,35	3 820	2 700	1,41
0,40	3 460	2 410	1,44
0,45	3 080	2 180	1,41
		Среднее .	1,41

Таблица 6

Вычисление коэффициента аффинности характеристической кривой гептана Уголь № 6

W см ³ /г	Гептан, ϵ_2 кал/моль	Бензол, ϵ_1 кал/моль	$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
0,20	5 900	4 250	1,38
0,25	5 320	3 790	1,40
0,30	4 780	3 320	1,44
0,35	4 230	2 920	1,45
0,40	3 740	2 590	1,44
		Среднее .	1,43

Таблица 7

Вычисление коэффициента аффинности характеристической кривой пентана Уголь № 2

W см ³ /г	Пентан, ϵ_2 кал/моль	Бензол, ϵ_1 кал/моль	$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
0,20	5 440	4 770	1,14
0,25	4 920	4 230	1,16
0,30	4 460	3 790	1,18
0,35	4 050	3 360	1,20
0,40	3 660	2 980	1,23
0,45	3 260	2 600	1,25
		Среднее .	1,19

Таблица 8

Вычисление коэффициента аффинности характеристической кривой пентана Уголь № 3

W см ³ /г	Пентан, ϵ_2 кал/моль	Бензол, ϵ_1 кал/моль	$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
0,20	4 810	4 430	1,09
0,25	4 390	3 990	1,10
0,30	3 980	3 520	1,13
0,35	3 630	3 100	1,12
0,40	3 270	2 780	1,18
0,45	2 960	2 500	1,18
		Среднее .	1,13

Коэффициенты аффинности для углей с поверхностным окислом В (угли № 2 и 6) весьма близки ($\beta = 0,346$). Аналогичный вывод можно сделать в отношении коэффициентов аффинности для углей с кислым поверхностным окислом С (угли № 3 и 5). Среднее значение коэффициента аффинности для углей № 3 и 5 $\beta = 0,373$ заметно повышено по

Таблица 9

Вычисление коэффициента аффинности характеристической кривой метилового спирта
Уголь № 2

W см ³ /г	Метиловый спирт, ϵ_2 кал/моль	Бензол, ϵ_1 кал/моль	$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
0,040	2 658	7 420	0,358
0,103	1 987	6 120	0,330
0,304	1 317	3 760	0,351
Среднее			0,346

Таблица 10

Вычисление коэффициента аффинности характеристической кривой метилового спирта
Уголь № 3

W см ³ /г	Метиловый спирт, ϵ_2 кал/моль	Бензол, ϵ_1 кал/моль	$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
0,040	2 658	7 080	0,375
0,103	1 987	5 700	0,348
0,304	1 317	3 470	0,380
Среднее			0,368

Таблица 11

Вычисление коэффициента аффинности характеристической кривой метилового спирта
Уголь № 6

W см ³ /г	Метиловый спирт, ϵ_2 кал/моль	Бензол, ϵ_1 кал/моль	$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
0,050	2 380	6 770	0,351
0,0848	1 987	5 880	0,338
0,255	1 317	3 730	0,353
Среднее			0,347

Таблица 12

Вычисление коэффициента аффинности характеристической кривой метилового спирта
Уголь № 5

W см ³ /г	Метиловый спирт, ϵ_2 кал/моль	Бензол, ϵ_1 кал/моль	$\beta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$
0,050	2 380	6 080	0,381
0,0848	1 987	5 260	0,378
0,255	1 317	3 350	0,376
Среднее			0,378

сравнению с $\beta = 0,346$ для углей № 2 и 6. Таким образом взаимодействие полярных молекул метилового спирта и поверхности угля заметно увеличивается в том случае, когда уголь содержит более полярный кислый поверхностный окисел С. Этот эффект является следствием возросшей роли электростатической составляющей в величине взаимодействия.

Следует заметить, что это объяснение не охватывает тех случаев, когда возможно химическое взаимодействие парообразных веществ с кислым поверхностным окислом угля.

Выводы

1. Исследованы сорбционные свойства активных углей из сахара с различными поверхностными окислами в отношении растворенных веществ аполярных и полярных веществ в парообразном состоянии.

2. Показано, что окисление активного угля в процессе дополнительного активирования кислородом воздуха при различных температурах приводит к заметному изменению характера пористости угля. Поэтому непосредственное сравнение изотерм адсорбции различных парообразных веществ не позволяет сделать строгих выводов об изменении адсорбционных сил в результате изменения природы поверхностных окислов.

3. Сравнение адсорбционных потенциалов различных парообразных веществ, вычисленных по изотермам адсорбции для углей с основным и кислым поверхностным окислами, указывает на независимость адсорбционных потенциалов парообразных аполярных веществ от природы поверхностных окислов угля. Адсорбционные потенциалы для полярных парообразных веществ заметно повышены для углей с более полярным кислым поверхностным окислом.

Поступило в редакцию
20 мая 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Polanyi, Naturwiss., **18**, 1099, 1930; London, Z. physik. Chem. B **11**, 222, 1930.
2. London, Z. physik Chem., **63**, 245, 1930.
3. Dubinin u. Zaverina, Acta Physicochimica URSS, **4**, 647, 1936.
4. Дубинин и Онусайтис, Журнал физич. химии, **10**, 428, 1937.
5. Shilov, Schatupovskaja u. Tshmutov, Z. physik. Chem., A **149**, 211, 1930.
6. Дубинин и Заверина, Журн. физич. химии (в печати).
7. King a. Lawson, Trans. Farad. Soc., **30**, 1094, 1934.
8. Lawson, Trans. Farad. Soc., **32**, 473, 1936.
9. Брунс и Максимова, Журн физич. химии, **4**, 554, 1933.
10. Ruff u. Backe, Kolloid. Z., **38**, 59, 1926.
11. Дубинин, ЖРХО, **62**, 1829, 1930; Z. physik. Chem., A **150**, 145, 1930.
12. Højendahl, Diss. Kopenhagen, 1928.
13. Smyth a. Stoops, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1883, 1928.
14. Bangham a. Fakhoury, Proc. Roy. Soc., A **130**, 81, 1930; **138**, 162, 1932.

К ТЕОРИИ РЕАКЦИИ НА ПОРИСТОМ ИЛИ
ПОРОШКООБРАЗНОМ МАТЕРИАЛЕ

Я. Б. Зельдович

Протекание химической реакции часто оказывается связанным с процессом транспорта реагирующих веществ (например, в случае реакции между газом и конденсированной фазой или при гетерогенном катализе).

При этом возможны два предельных случая: 1. при скорости реакции, значительно большей скорости транспорта, наблюдаемая макроскопическая кинетика реакции полностью определяется процессами транспорта и никак не отражает истинной скорости реакции на поверхности, ее зависимости от температуры, концентрации реагирующих веществ, активности поверхности и т. п. («диффузионная область»); 2. при малой скорости химической реакции концентрации реагирующих веществ в непосредственной близости поверхности, на которой протекает реакция, мало отличаются от измеряемых концентраций над катализатором, по которым мы судим о ходе процесса, и макроскопическая кинетика реакции полностью совпадает с истинной («кинетическая область»).

Для поверхности, все точки которой одинаково доступны реагирующим веществам, детальное рассмотрение области, переходной между указанными выше предельными случаями, приводит в простейшем случае мономолекулярной реакции к простым результатам (сложение обратных скоростей, т. е. «сопротивлений» химического и диффузионного)¹. При помощи так называемого квази-стационарного метода² без труда может быть проведено также рассмотрение любой более сложной кинетики гетерогенной реакции. Применяя предельные формулы скорости реакции и транспорта и выбирая каждый раз ту из них, которая дает меньшее значение скорости, мы нигде не преувеличим скорость реакции более чем в 2 раза в случае мономолекулярной реакции и более чем в 2,6 раза в случае бимолекулярной реакции; условие равенства обеих скоростей определяет положение переходной области.

Однако такое рассмотрение неприменимо к реакции на пористом материале. В этом случае доступность различных участков активной поверхности, лежащих более или менее глубоко внутри куска катализатора, различна, и мы окажемся в кинетической области лишь тогда, когда скорость химической реакции меньше, чем скорость диффузии вещества к самым трудно доступным участкам поверхности.

В диффузионной области скорость транспорта к наиболее легко доступным участкам активной поверхности, расположенным снаружи куска катализатора, должна быть меньше скорости реакции на этих участках.

Переходная область чрезвычайно растягивается и захватывает интервал, в котором изменения скорости реакции происходят во столько раз, во сколько скорость диффузионного или иного транспорта вещества к наиболее легко доступным участкам активной

поверхности превышает скорость транспорта к самым трудно доступным участкам¹⁾).

Найдем закон изменения наблюдаемой скорости реакции в этой переходной области. В этой области скорость транспорта к поверхности куска значительно больше наблюдаемой скорости реакции; следовательно, концентрация реагирующих веществ на поверхности куска катализатора не отличается от макроскопической концентрации C_0 . С другой стороны, глубоколежащие участки активной поверхности не принимают участия в процессе.

Для рассматриваемой переходной области характерно, что с изменением скорости реакции меняется глубина активно работающего слоя катализатора.

Так как эта глубина значительно меньше размеров куска и в то же время гораздо больше диаметра отдельных пор, мы можем схематизировать явление, вводя эффективный коэффициент диффузии внутрь пористого материала (зависящий от числа и диаметра пор), и рассматривая слой катализатора неограниченной глубины с плоской поверхностью.

Искомое распределение концентрации задается уравнением

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = KSf(c),$$

где D — есть упомянутый эффективный коэффициент диффузии, c — текущая концентрация реагирующего вещества, зависящая от расстояния x от поверхности куска, $KSf(c)$ — выражение для скорости расходования реагирующего вещества на химическую реакцию, отнесенное к единице объема катализатора, где K есть константа скорости химической реакции на единицу поверхности, а S удельная поверхность единицы объема пористого материала, $f(c)$ дает зависимость скорости от концентрации: $f(c) = C$ для мономолекулярной реакции, $f(c) = C^2$ для бимолекулярной и т. п.

Граничные условия гласят: $C = C_0$ при $x = 0$, $C = 0$ при $x = \infty$.

Уравнение может быть проинтегрировано в квадратурах даже при произвольном виде $f(c)$.

Нам, однако, достаточно заметить, что граничные условия не содержат величин размерности длины и зависимость ширины зоны от константы скорости и коэффициента диффузии однозначно устанавливается из соображений размерности:

$$C = C_0 \varphi \left(x \sqrt{\frac{KS}{D}}, C_0 \right).$$

Сам вид функции φ может быть установлен только интегрированием уравнения. Но и без этого можно заключить, что при заданной концентрации C_0 эффективная глубина зоны реакции

$$\xi \sim \sqrt{\frac{D}{KS}}.$$

Макроскопически наблюдаемая скорость реакции W пропорциональна произведению константы скорости на величину работающей поверхности

$$W \sim KS\xi \sim \sqrt{DKS}.$$

Таким образом в рассматриваемой переходной области наблюдаемая скорость реакции оказывается пропорциональной корню константы скорости.

¹⁾ Ср. более точные формулировки в конце статьи.

Если, согласно закону Аррениуса

$$K \sim e^{-A/RT},$$

где A — есть теплота активации реакции, то в переходной области

$$W \sim \sqrt{K} \sim e^{-A/2RT}$$

«теплота активации» наблюдаемого процесса оказывается вдвое меньше истинной теплоты активации гетерогенной химической реакции.

Для реакции n -го порядка $f(c) = C^n$ аналогично изменению теплоты активации наблюдаемого процесса может быть найдено и изменение порядка реакции. Уравнения

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = KSc^n$$

с граничными условиями $C = C_0$ при $x = 0$, $C = 0$ при $x = \infty$ могут быть приведены к одному уравнению

$$\frac{d^2\zeta}{d\varepsilon^2} = \zeta^n$$

с граничными условиями $\zeta = 1$ при $\varepsilon = 0$, $\zeta = 0$ при $\varepsilon = \infty$, если ввести безразмерные переменные

$$\zeta = \frac{C}{C_0}, \quad \varepsilon = \frac{x}{C_0^{\frac{1-n}{2}} \sqrt{\frac{D}{KS}}}$$

Таким образом, найдя один раз

$$\zeta = \Psi(\varepsilon),$$

мы получим для любых C_0, K, D, S общее решение:

$$C = C_0 \Psi \left(\frac{x}{C_0^{\frac{1-n}{2}} \sqrt{\frac{D}{KS}}} \right).$$

Наблюдаемая скорость реакции,

$$\int_0^\infty KSC^n dx = RSC_0^n \cdot C_0^{\frac{1-n}{2}} \sqrt{\frac{D}{KS}} \int_0^\infty \Psi^n(\varepsilon) d\varepsilon \approx C_0^{\frac{n+1}{2}} \sqrt{DKS}$$

(последнее — с точностью до численного множителя).

Порядок реакции в переходной области $\frac{n+1}{2}$ оказывается сред-

ним между первым порядком в диффузионной области² и истинным n -ым порядком реакции в кинетической области.

Следует заметить, что все сказанное о порядке реакции относится к изменению парциального давления реагирующих веществ при постоянном полном давлении. При изменении полного давления на это накладывается изменение коэффициента диффузии в газовой фазе, обратно пропорциональное давлению. Коэффициент диффузии в порах, радиус которых меньше длины свободного пробега молекулы при данном давлении, не зависит от давления. Мы не можем здесь далее останавливаться на этих соотношениях.

Соотношения, которые вытекают из предыдущих рассуждений, представлены на рис. 1.

Кривая I дает наблюдаемую скорость реакции (в логарифмическом масштабе) в зависимости от обратной температуры для гладкого куска катализатора, у которого работает только внешняя поверхность, так что все точки одинаково доступны и применимы выкладки, данные в цитированных работах^{1,2}.

Кривая II относится к пористому куску, в тех же условиях, так что скорости в чисто диффузионной области совпадают.

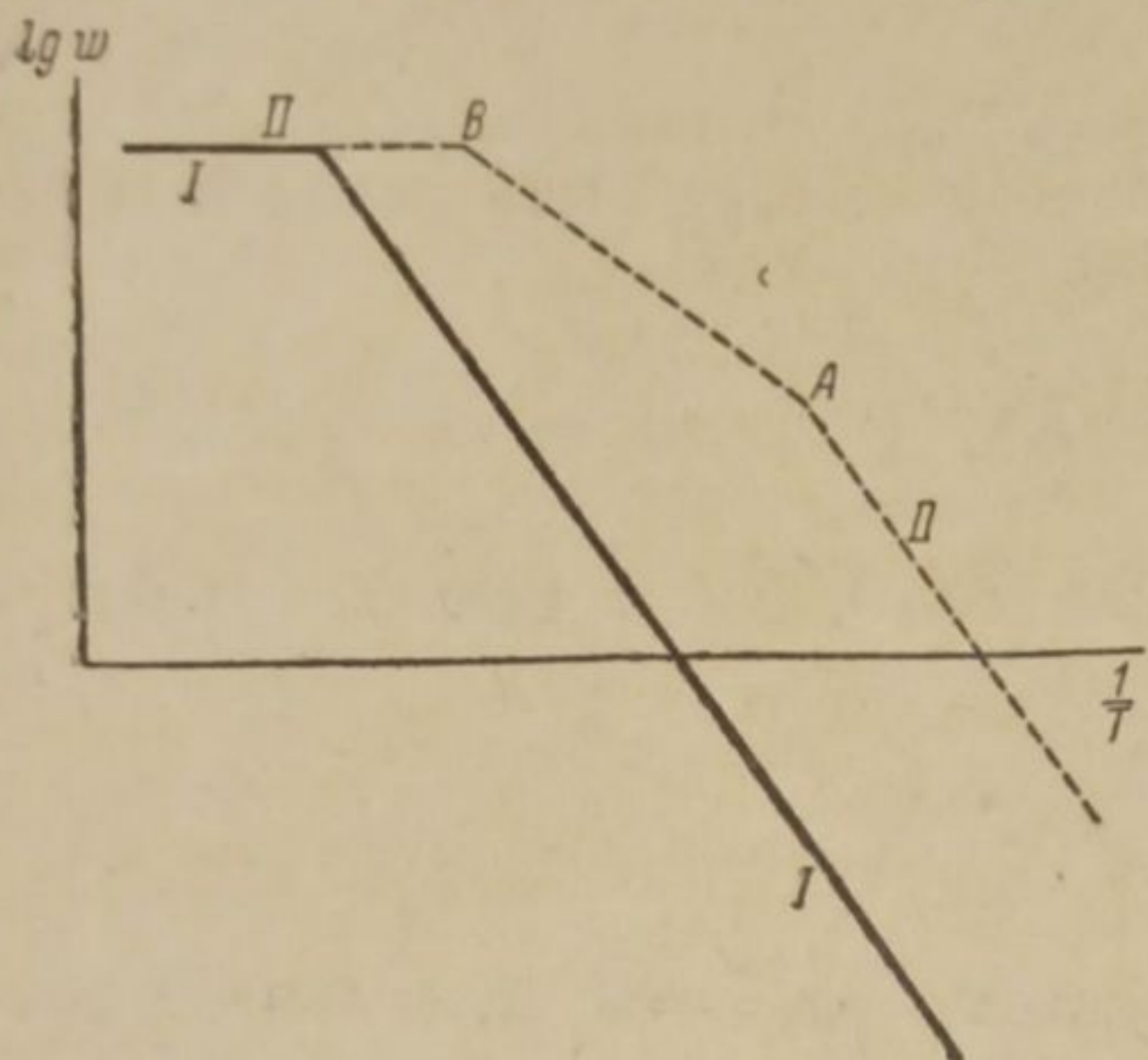


Рис. 1

В кинетической области скорость на пористом материале больше скорости на гладком куске в отношении полной поверхности пор к внешней поверхности гладкого куска.

Характерен излом А кривой II при переходе от кинетической области в переходную с уменьшением вдвое теплоты активации.

В тех случаях, когда экспериментально наблюдалось понижение теплоты активации с ростом температуры, оно обычно объяснялось изменением ме-

ханизма реакции. Настоящая работа, может быть, позволит свести такое понижение, хотя бы в отдельных случаях, к выключению части поверхности пористого катализатора.

Экспериментальное доказательство предлагаемого нами объяснения могло бы быть дано для упрощенных условий измерением концентрации реагирующих веществ за слоем катализатора, нанесенным на сетку (рис. 2). Для этого следовало бы установить, что как раз в той области, в которой происходит падение теплоты активации, концентрация за слоем резко падает, так что выключаются наиболее глуболежащие слои катализатора (реагирующие газы пропускаются над катализатором, а не насквозь).

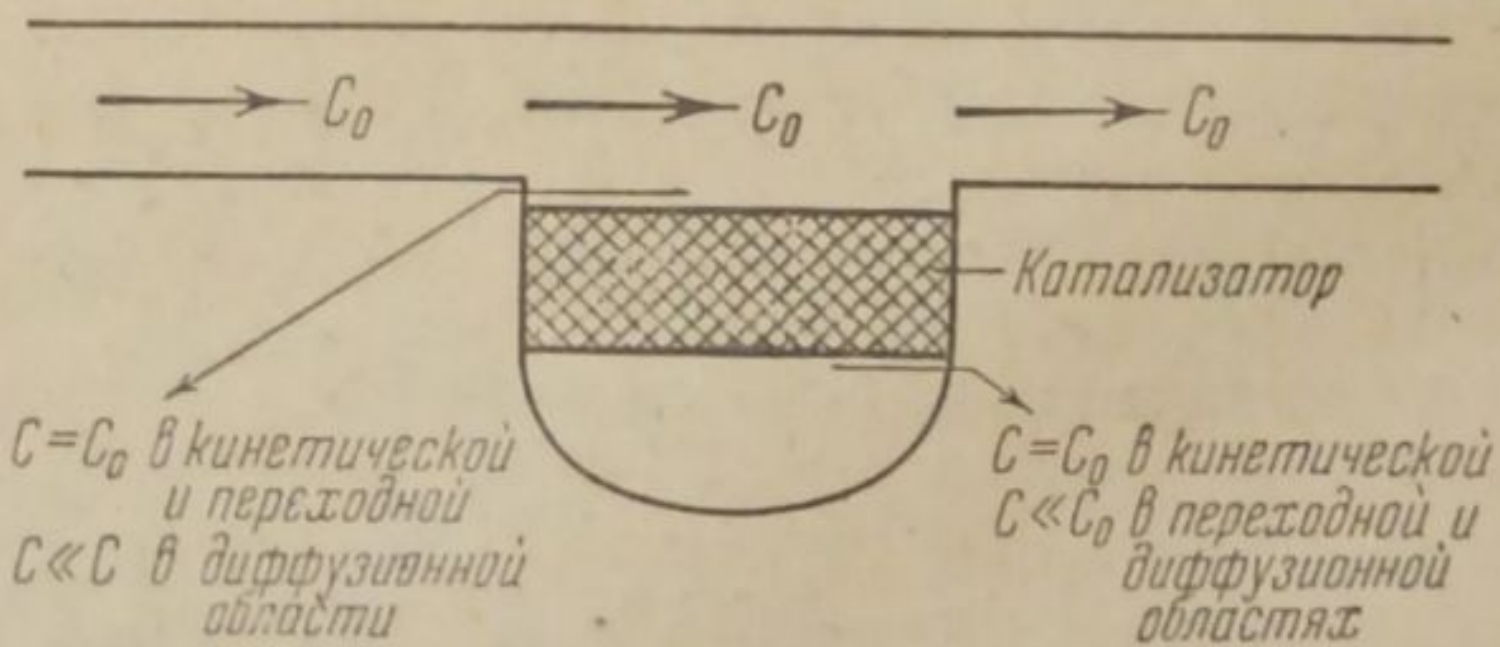


Рис. 2.

Математически условие перехода из рассмотренной переходной области в кинетическую (точка А рис. 1) запишется как проникновение реакции до середины куска катализатора:

$$\xi = C_0^{\frac{1-n}{2}} \sqrt{\frac{D}{KS}} = r_0, \quad \frac{r_0^2 C_0^{n-1} KS}{D} = 1,$$

где r_0 — радиус (или вообще размер) куска катализатора¹⁾.

Последнее уравнение можно интерпретировать как равенство скорости диффузии на глубину $r_0 D \frac{C_0}{r_0}$ и скорости реакции в слое

¹⁾ В такой форме условие проникновения реакций до середины куска выведено у Дамколера³.

глубиной $KSC_0^n r_0$ (обе величины отнесены к единице внешней поверхности слоя).

Условие перехода к диффузионной области (точка В рис. 1) определяется равенством скорости реакции в порах и скорости диффузионной подачи:

$$\alpha C_0 = C_0^{\frac{n+1}{2}} \sqrt{DKS}, \quad \frac{DKSC_0^{n-1}}{\alpha^2} = 1.$$

где α — есть коэффициент диффузионного обмена (аналогичный коэффициенту теплопередачи).

Константа скорости K меняется в переходной области в пределах:

$$\frac{D}{r_0^2 C_0^{n-1} S} < K < \frac{\alpha^2}{DSC_0^{n-1}}.$$

Отношение пределов изменения K составляет $\alpha^2 : \frac{D^2}{r_0^2}$.

Наблюдаемая скорость реакции $W \sim \sqrt{K}$ меняется в переходной области в отношении $\alpha : \frac{D}{r_0}$,

т. е. как раз в отношении скорости подачи к наиболее легко доступным участкам поверхности и скорости диффузии в середину куска катализатора.

При малой скорости подачи к поверхности куска, если $\alpha \leq \frac{D}{r_0}$, переходной области вовсе не будет: весь процесс сжатия зоны реакции в куске произойдет тогда, когда скорость реакции уже определяется подачей реагирующих веществ к поверхности, и на наблюдаемой скорости процесса не отразится¹⁾.

Напротив, при очень большой скорости обдувания куска катализатора еще до того как будет достигнута диффузионная область (отвечающая очень большой скорости реакции), реакционная зона сожмется до глубины порядка диаметра отдельных пор и далее меняться

¹⁾ В этом случае при $x=0$ вместо граничного условия $C=C_0$ имеет место условие $-D \frac{dc}{dx} = \alpha C_0 = W_0$. При этом получается

$$C = \frac{W_0}{L} \xi f\left(\frac{x}{\xi}\right),$$

где f — удовлетворяет уравнению $f' = f^n$ с граничными условиями $f' = -1$ при $x=0$; $f=0$ при $x=\infty$;

$$\xi^{n+1} = \frac{D^n}{W_0^{n-1} KS},$$

так что

$$C(0) \sim W_0^{\frac{2}{n+1}} K^{-\frac{1}{n+1}}.$$

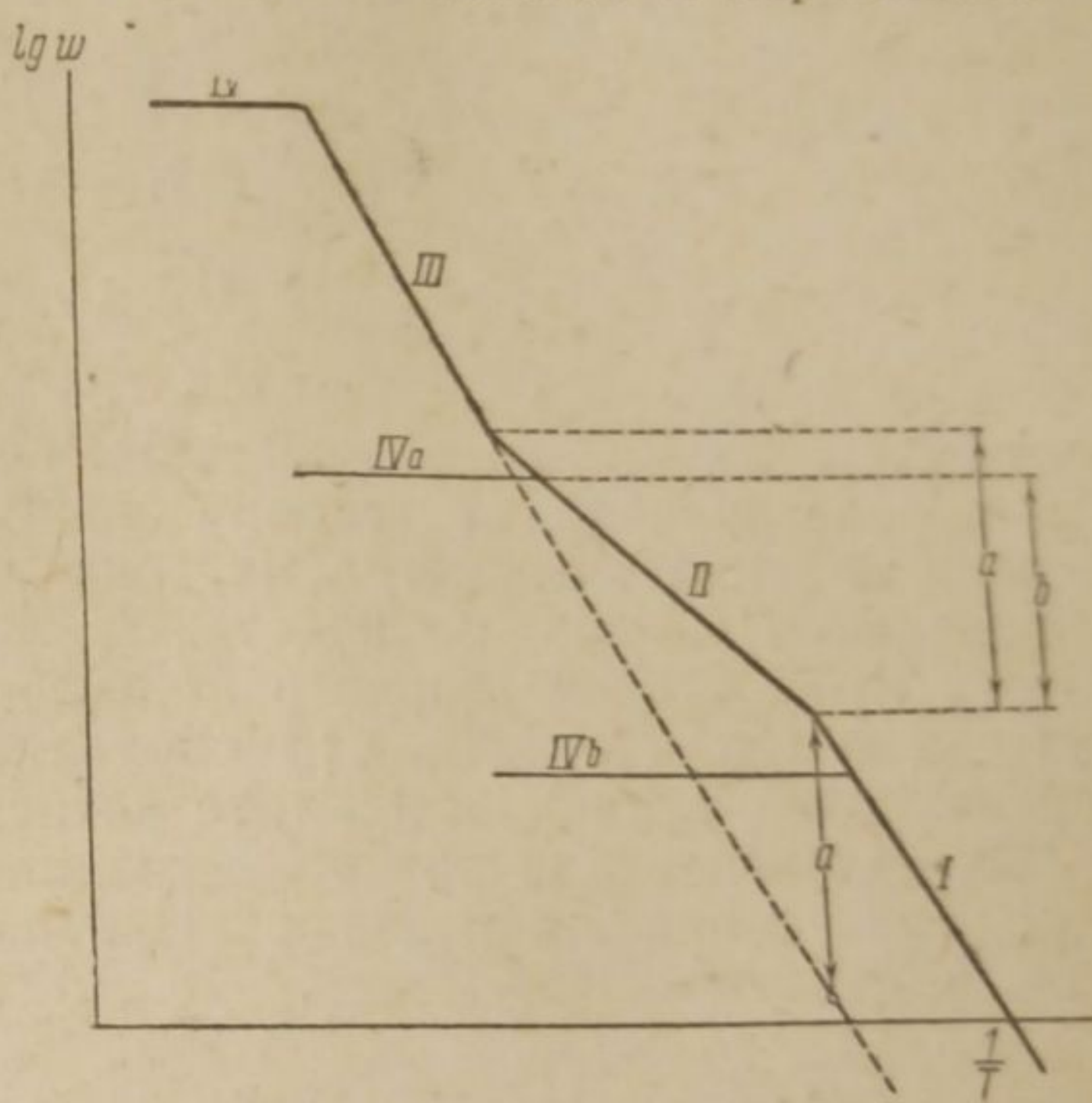


Рис. 3. Отрезок a равен логарифму отношения полной поверхности к видимой поверхности куска. Отрезок b равен $\lg \frac{\alpha r_0}{D}$; α соответствует диффузионной скорости прямой IVa

не будет (наши уравнения более не применимы). Мы получим вторую кинетическую область, в которой работает поверхность, мало отличающаяся от видимой поверхности куска. При этом можно ожидать своеобразной зависимости наблюдаемой скорости от температуры, представленной на рис. 3.

На рис. 3, I есть кинетическая область, в которой работает вся внутренняя поверхность катализатора. В переходной области II теплота активации падает вдвое; затем она снова растет вдвое до первоначальной величины истинной теплоты активации в кинетической области III, в которой работает лишь видимая поверхность куска.

Скорости, экстраполированные по закону I и III, находятся в постоянном отношении, равном отношению полной внутренней к видимой поверхности куска, и в этом же отношении меняется наблюдаемая скорость химической реакции на протяжении переходной области.

Лишь при еще более высоких температурах наступает диффузионная область IV, в которой скорость реакции очень слабо зависит от температуры.

Будь скорость подачи к поверхности меньше (IV a), мы не смогли бы наблюдать вторую кинетическую область. При еще меньшей скорости отсутствует и рассмотренная переходная область IV b)¹⁾.

Выводы

При проведении химической или каталитической реакции на поверхности пористого или порошкообразного материала в широком интервале изменения условий (например, температуры) глубина проникновения реакции в материал оказывается обратно пропорциональной корню из константы скорости реакции. В этой области наблюдаемая скорость процесса прямо пропорциональна корню из константы скорости, что соответствует уменьшенной вдвое, по сравнению с истинной, теплоте активации.

Порядок реакции при этом средний между первым и истинным.

Даны условия, определяющие область, в которой указанные закономерности имеют место.

Ленинград
Академия наук
Физико-химическая лаборатория.

Поступило в редакцию
24 июня 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Тц, Davis a. Hottel, Ind. Eng. Chem., 26, 749, 1934.
2. Д. Франк-Каменецкий, доклад на совещании по топахимической кинетике Ленинград, 11/V 1938 г.
3. Der Chemie-Ingenieur, Bd. 3, Th. 1, Kap, 11, 2, 1937.

Добавление автора при корректуре

Температура, при которой происходит уменьшение теплоты активации, вдвое растет с уменьшением размеров куска: $T_2 - T_1 = \frac{2R T_0 T_1}{A} \lg \frac{r_1}{r_2}$.

¹⁾ На рис. 1 и 3 для наглядности отдельные участки кривых $\lg W - \frac{1}{T}$ соединены углами. На самом деле, понятно, имеют место плавные закругленные переходы. По аналогии с упомянутым в начале случае поверхности, все точки которой одинаково доступны, можно ожидать, что эти закругления захватят интервал не более 0,7—1,5 по оси ординат ($\lg W$).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАМЕНИ СО и O₂V. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫХОД СВЕТА В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА ПЛАМЕНИ 2СО + O₂

Е. Кондратьева и В. Кондратьев

Изучено влияние температуры пламени 2СО + O₂ на выход света в видимой области спектра. Показано, что при малых процентах выгорания ($\gamma < 10\%$) выход света практически не зависит от температуры пламени (в пределах $\sim 100^\circ$). При больших же γ выход света несколько уменьшается с повышением температуры, что, по-видимому, нужно связать с происходящими при этом изменениями в самом механизме реакций.

Измерена температура разреженных ($p = 70-120$ мм) пламен СО. Установлена пропорциональность между разогревом зоны пламени и скоростью реакции.

Как это следует из предыдущих исследований¹, видимое и ультрафиолетовое излучение разреженных пламен СО представляет собою чистую хемилюминесценцию. Поэтому непосредственное влияние температуры на интенсивность излучения пламени должно быть исключено, и всякие изменения выхода света с температурой пламени должны быть связаны исключительно с изменениями самого механизма реакции. Выяснению влияния температуры на выход света и следовательно на механизм горения СО и посвящена настоящая работа.

Работа велась по методу струи с стехиометрической смесью СО и O₂. Применялись смеси различной степени активности. Начиная от смесей, очищенных от водорода² и тщательно высушенных пентоксидом фосфора и жидким кислородом, характеризующихся ничтожным процентом выгорания ($\gamma < 1\%$), и до смесей, выгорающих на 80—100%. Скорость струи газа в различных опытах составляла от 0,4 до 4,0 см³ в 1 сек. В каждой серии опытов отклонения скорости струи от среднего для данной серии значения обычно не превышали 50%. Давление газа в зоне пламени составляло около 70 мм и лишь в нескольких отдельных опытах — 120 мм. Температура печи варьировалась от 620 до 730°. В качестве реакционного сосуда применялся один из описанных ранее кварцевых сосудов. Выход света измерялся описанным ранее¹ методом.

Каждая серия состоит не менее чем из шести опытов, проведенных при трех различных температурах и при одинаковых прочих условиях (степень сушки или очистки смеси, скорость струи, съемка излучения на одной пластинке). В силу неизбежного различия в условиях проявления разных пластинок, сравнимыми между собою можно считать лишь данные, относящиеся к одной и той же серии. Однако в целях большей наглядности, мы объединяем несколько серий, относящихся к смесям близким по активности (близкие значения γ). Таковы результаты, приведенные в разделах I и IV табл. I. Здесь: t_0° — температура печи, t° — вычисленная температура зоны горения, i — средние значения выхода света (в произвольных единицах), v — скорость струи в см³/сек, γ — процент выгорания.

Вычисление температуры зоны горения производилось на основании измерений с помощью термопары. С целью устранения возможных каталитических эффектов и предохранения W от контакта с кислородом, термопара (Pt—W, толщина проволоки — 0,1 мм) вводилась в зону пламени в кварцевой пробирке диаметром около 1 мм и с толщиной стенок в 0,2 мм; пробирка наполнялась азотом при атмосферном давлении. Поправка на теплопроводность и излучение выводилась следующим образом.

Обозначая температуру зоны пламени (вблизи спая термопары) через t° , а измеряемую термопарой температуру — через t'° , количество тепла, получаемого термопарой от газа в 1 сек. можно считать равным

$$q = \alpha(t^\circ - t'^\circ).$$

Количество тепла, теряемого благодаря теплопроводности термопары (и про- бирки), можно считать равным

$$q_c = \alpha_c (t'^{\circ} - t_0^{\circ}),$$

где t_0° — температура печи, а количество излучаемого тепла (для небольшого диа- пазона температур) — равным

$$q_r = \alpha_r (t'^{\circ} - t_0^{\circ}).$$

Из условия теплового равновесия

$$q = q_c + q_r$$

мы получаем для искомой поправки выражение

$$\Delta t^{\circ} = t^{\circ} - t'^{\circ} = C (t'^{\circ} - t_0^{\circ}). \quad (1)$$

Константа C может быть определена из следующих данных. Кондратьев и Зис- ки³, измеряя температуру водородного пламени в аналогичных условиях с помощью двух термопар различной толщины, нашли, что поправка к показателям термопары, аналогичной той, которая применялась в настоящей работе, при $t'^{\circ} = 580$ и 720°C и $t_0^{\circ} = 510^{\circ}$ составляет приблизительно $\Delta t^{\circ} = 80^{\circ}$. Беря среднее из этих темпера- тур 650° и подставляя это значение в выражение (1), для $t_0^{\circ} = 510^{\circ}$ и $\Delta t = 80^{\circ}$, мы найдем значение $C = 4/7$.

Ввиду неприспособленности применявшегося реакционного сосуда для измерений температуры пламени последняя измерялась отдельно в идентичном сосуде. В этих измерениях температура печи под- держивалась постоянной, близкой к 700° . Измерения показали, что смеси различной активности дают различные температуры пламени. Последние, кроме того, сильно зависят от скорости струи, что было установлено уже в случае водородных пламен³. Измеренные таким образом температуры, исправленные на основании формулы (1), представлены на рис. 1 в функции произведения скорости струи на процент выгорания, т. е. величины, пропорциональной скорости реакции. Из рисунка видно, что разогрев зоны пламени прибли- зительно пропорционален скорости реакции. Это свидетельствует о постоянстве условий теплоотдачи в интервале температур 700 — 1100° (при давлении $p = 70$ мм).

Значения температур зоны пламени, приведенные в табл. 1, были вычислены из кривой рис. 1.

Т а б л и ц а 1

Раздел	№№ серий	Число опытов	$t_0^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}\text{C}$	i	V	γ
I	{ 8—14	14	670	675	0,553	2,97	0,71
		14	700	706	0,575	3,11	0,96
		14	725	730	0,573	3,05	0,98
II	{ 16	2	670	690	0,296	2,20	4,77
		2	700	720	0,292	2,33	5,48
		2	730	755	0,298	2,25	7,40
III	{ 17	2	670	695	0,212	2,37	6,53
		2	700	740	0,205	2,48	10,3
		2	730	805	0,179	2,53	20,2
IV	{ 3—7	10	620	660	0,242	0,50	53,3
		10	660	710	0,172	0,41	83,7
		10	700	760	0,152	0,40	96,1

Данные табл. 1 графически представлены на рис. 2, где кривые I, II, III, и IV отвечают соответствующим разделам таблицы. Из

рис. 2 следует, что выход света i растет с уменьшением процента выгорания. Так как при этом уменьшается также и активность смеси, в сильной мере зависящая от степени ее влажности, то этот результат, очевидно, можно рассматривать как подтверждение установленного ранее факта резкой зависимости выхода света от содержания воды в смеси (уменьшение i с p_{H_2O}).

Далее рис. 2 показывает, что при малых γ ($\gamma < 10\%$) выход света практически не зависит от температуры (I и II); при больших же γ наблюдается заметное понижение i с ростом температуры, наступающее при $\gamma = 6 - 20\%$ (III) и вполне отчетливое при $\gamma > 50\%$ (IV). В последнем случае при повышении температуры на 100° i уменьшается приблизительно в 1,6 раза.

Таким образом в изученном интервале температур выход света мало меняется с температурой. Из этого можно заключить, что механизм реакции изменяется с температурой незначительно. При больших скоростях реакции (большие γ), с этим изменением повидимому нужно считаться, как с реальным. Действительно, можно было бы предположить, что уменьшение выхода света с температурой при больших γ (IV) обусловлено действием какого-нибудь побочного фактора (например, тушащее действие CO₂, накапливающегося в зоне пламени при больших γ). Это предположение требует, чтобы тушащее действие CO₂ превышало тушащее действие CO и O₂. Однако проведенное нами исследование влияния CO₂ на выход света противоречит этому предположению.

Нами были проведены три серии опытов. В первой серии, состоящей из 19 опытов, выход света i в случае смеси $10CO + 5O_2 + 3CO_2$ (17% CO₂), горящей при $p = 60$ мм и $t_0^\circ = 740^\circ C$, сравнивался с выходом света i_0 в стандартной смеси $2CO + O_2$, горящей при тех же условиях p и t_0° . Во второй серии, охватывающей 32 опыта, сравнивались выхода света в смеси $4CO + 2O_2 + 3CO_2$ (33% CO₂) и в стандартной смеси, горящих при одинаковых p и t_0° . Наконец, в третьей серии (29 опытов) сравнивался выход света в смеси $4CO + 2O_2 + 3CO_2$ (33%), горящей при $p = 90$ мм и $t_0^\circ = 740^\circ C$, с выходом света в стандартной смеси, горящей при $p = 60$ мм и той же t_0° .

Результаты этих измерений приведены в табл. 2, где во втором столбце приведено давление стандартной смеси, в третьем и четвертом — давления смесей, содержащих CO₂, в пятом — величины $\frac{i}{i_0}$, представляющие собою среднее для соответствующей серии

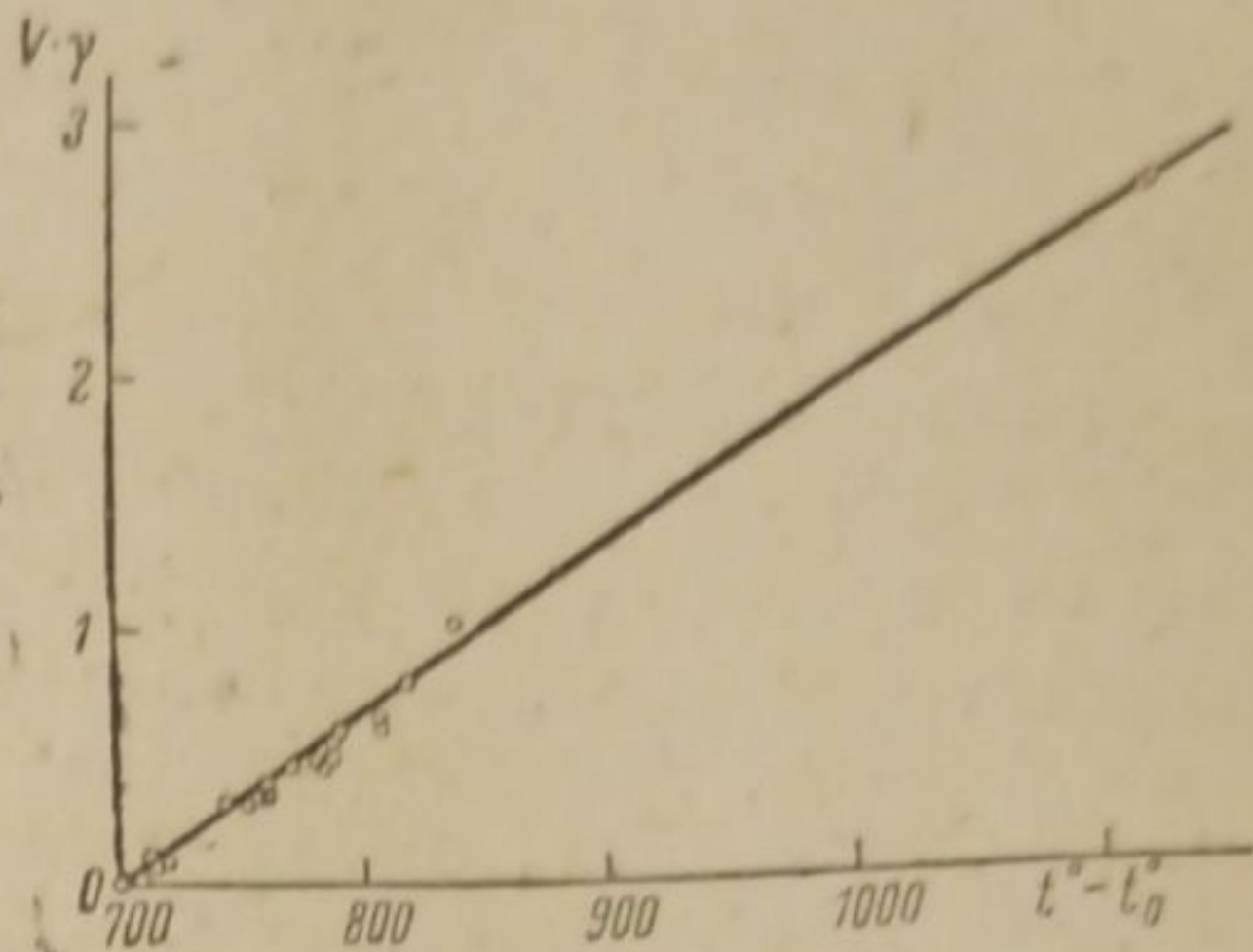


Рис. 1

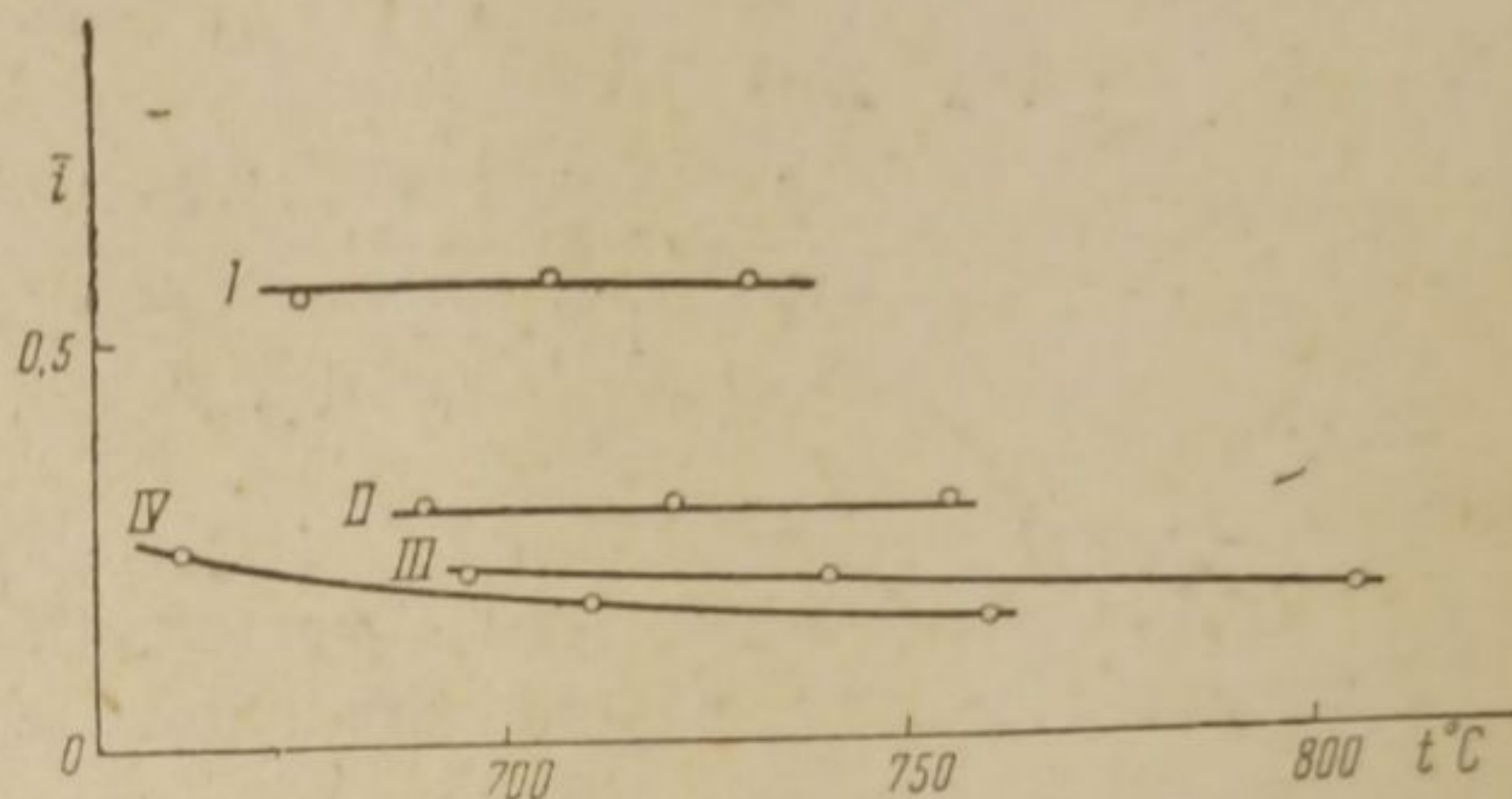


Рис. 2. $I - \gamma < 1\%$, $V = 3,0$; $II - \gamma = 5 - 7\%$, $V = 2,3$; $III - \gamma = 6 - 20$, $V = 2,5$; $IV - \gamma = 50 - 100\%$, $V = 0,4 - 0,5$

опытов, и в шестом — вычисленные значения этих величин, в предположении, что тушащие действия CO_2 и CO одинаковы.

Таблица 2

Серия	0% CO_2	17% CO_2	33% CO_2	$\frac{i}{i_0}$	$\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\text{вычисл.}}$
I	60	60	—	1,04	1,08
II	60	—	60	1,17	1,18
III	60	—	90	0,74	0,85

Из данных этой таблицы, относящихся к сериям I и II ($p = 60 \text{ мм}$) следует, что тушащее действие CO_2 во всяком случае меньше тушащего действия смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ ($\frac{i}{i_0} > 1$). Так как из двух последних газов наибольшим тушащим действием обладает O_2^4 , то, следовательно, тушащее действие CO_2 должно быть меньше тушащего действия O_2 . С другой стороны, третья серия опытов показывает, что тушащее действие CO_2 не может быть ничтожно малым. В предположении, что тушащее действие CO_2 равно тушащему действию CO (константы тушения $k_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}}$), нами были вычислены приведенные в шестом столбце табл. 2 значения величины $\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\text{вычисл.}}$ из формулы

$$\frac{i}{i_0} = \frac{1 + (2k_{\text{CO}} + k_{\text{O}_2}) 20}{1 + \frac{xk_{\text{CO}} + yk_{\text{O}_2}}{x + y} p} \quad (6)$$

(x и y — соответственно доли $\text{CO} + \text{CO}_2$ и O_2 в смеси, $k_{\text{CO}} = 0,034 \text{ мм}^{-1}$ и $k_{\text{O}_2} = 0,162 \text{ мм}^{-1}$ — константы тушения).

Сравнивая между собою наблюдаемые и вычисленные значения величин $\frac{i}{i_0}$, мы видим, что тушащее действие CO_2 должно быть действительно близким к тушащему действию CO , т. е. наиболее слабо тушащего газа стехиометрической смеси. Отсюда следует невозможность объяснить наблюдавшееся при больших γ уменьшение выхода света с повышением температуры, тушащим действием CO_2 .

Это обстоятельство, а также отсутствие других сколько-нибудь вероятных причин уменьшения i с t° при больших γ и приводит нас к заключению, что причина наблюдаемого эффекта заложена в самом механизме реакции.

Исходя из допущения двух одновременно действующих механизмов реакции — одного, идущего через атомы O или O_3 и приводящего к возбуждению молекул CO_2 — носителей видимого и ультрафиолетового излучения пламени, и второго, идущего с участием H_2O (или H_2), можно предположить, что повышение температуры приводит к преобладанию второго механизма и, следовательно, к уменьшению выхода света. Однако такое предположение представляется мало вероятным, так как все известные кинетические данные скорее говорят в пользу обратного предположения. Кроме того это предположение не объясняет, почему заметное уменьшение i с t° наблюдается лишь при больших скоростях реакции (большие γ). Поэтому нам кажется, что наблюдаемый эффект должен быть обусловлен иными причинами. Одной из таких причин, в частности, может быть

взаимодействие цепей, вероятность которого должна повышаться с увеличением скорости реакции.

Ленинград
Институт химической физики
Лаборатория элементарных процессов

Поступило в редакцию
4 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Кондратьева и В. Кондратьев, Журнал физич. химии, 8, 124, 1936, 9, 746, 1937.
 2. Е. Кондратьева и В. Кондратьев, Журнал физич. химии, 11, 1938.
 3. В. Кондратьев и М. Зискин, Журнал физич. химии, 9, 542, 1937.
 4. Е. Кондратьева и В. Кондратьев, Журнал физич. химии, 9, 736, 1937.
-

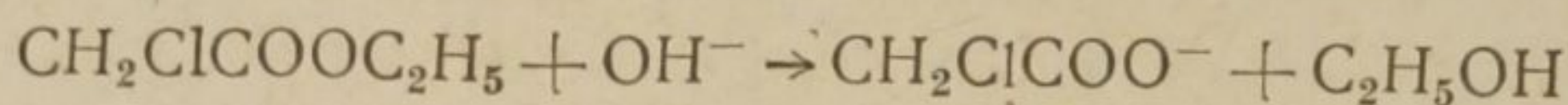
КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ТИПОВ В РАСТВОРАХ. I

Н. В. Сапожникова

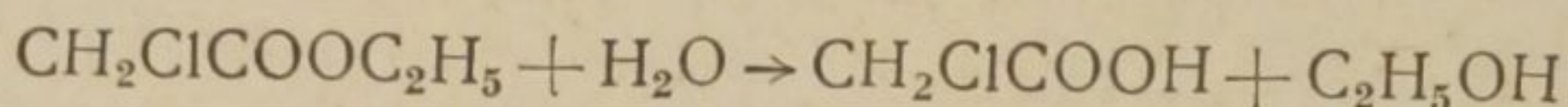
В настоящей работе сопоставляется кинетика различных направлений превращения этилмонохлорацетата и монохлорацетат-иона, а также кинетика двух ступеней щелочного омыления диэтилового эфира янтарной кислоты, как процессов существенно различных ионных типов. Во всех случаях проведены наблюдения по влиянию сульфатов и хлоридов на скорость реакции.

Кинетически могут быть изучены следующие превращения этилмонохлорацетата и монохлорацетат-иона:

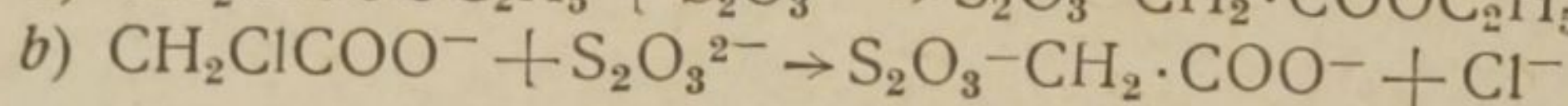
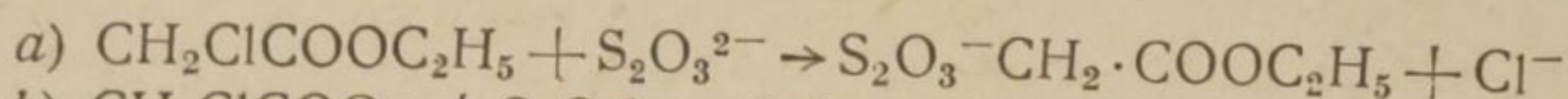
1. Щелочное омыление эфира:



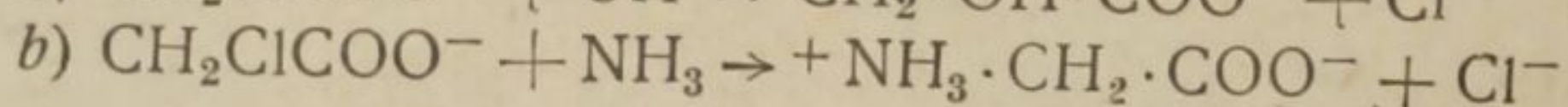
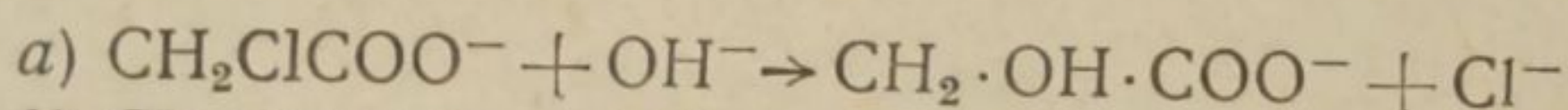
2. Гидролиз того же эфира в присутствии сильных кислот:



3. Реакция с натрий-тиосульфатом по типу молекула-ион (a) и по типу ион-ион (b):



4. Замещение хлора в радикале на гидроксил и другие ионы по типу ион-ион одноименного заряда (a) и на группу NH_2 по типу ион-полярная молекула (b):



Замещение галоида в радикале, проходит ли оно по типу молекула-ион или ион-ион, осложняется взаимодействием иона с диполем.

1. Щелочное омыление этилмонохлорацетата
аммиаком

Щелочное омыление этилмонохлорацетата сильными основаниями не поддается наблюдению при комнатной и более высокой температуре, так как протекает слишком быстро. Вполне измерима скорость омыления аммиаком, но возникает затруднение в определении константы скорости, непрерывно спадающей по мере хода реакции, при расчете по стехиометрической концентрации аммиака.

Аррениус¹ объяснял аналогичное спадание константы скорости при омылении этилацетата аммиаком подавлением диссоциации последнего образующимся по ходу реакции аммоний-ацетатом.

Это объяснение недостаточно, так как несомненно, что активная концентрация гидрата аммония не соответствует стехиометрической. Используя коэффициенты распределения между водой и хлороформом (или толуолом) и кажущиеся степени диссоциации в воде, Моор и Винмель² пришли к выводу, что в разведенных растворах концент-

рации гидратированного и свободного аммиака примерно равны при комнатной температуре. Используя развитый Магнусом метод Коссея, Эйкен считает энергию образования молекул $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ равной $10,77 \frac{e_0^2}{r_1 + r_2}$ и — ионов $[\text{NH}_4]^+ + (\text{OH})^-$ равной $10,33 \frac{e_0^2}{r_1 + r_2}$, т. е. примерно одинаковыми³. Наличие недиссоциированных молекул гидрата аммония отрицается или допускается в ничтожной концентрации, вследствие отталкивания отрицательного трехвалентного азота и отрицательного двухвалентного кислорода.

Таблица 1
В смеси 0,05 моль/л $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$, NH и OH

Концентрация $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в град.	$t^\circ\text{C}$	№ опыта	Время $1/3$ реакции в мин. $\tau \frac{1}{3}$	$K_{25^\circ\text{C}}$
24	25	3	19,2	0,524
		14	19,0	0,528
		16	19,0	0,515
		17	19,0	0,513
		34	19,0	0,532
		41	19,0	0,523
		47	19,0	0,524
Среднее . .			0,523 ($\pm 0,009$)	
				$K_{15^\circ\text{C}}$
24	15	8	29,5	0,338
		15	29,7	0,335
		13	28,4	0,352
Среднее . .			0,341 (+0,011)	
				$K_{25^\circ\text{C}}$
6	25	18	8,0	1,255
		21	7,5	1,340
Среднее . .			1,297	
				$K_{15^\circ\text{C}}$
6	15	23	12,0	0,840
		24	12,0	0,835
Среднее . .			0,837	

В нашем случае вопрос о состоянии аммиака в растворе осложняется добавками спирта в водный раствор.

В одной из прежних статей автора⁴ была использована условная константа скорости для реакции этилмоноклорацетата с аммиаком, рассчитанная при допущении, что активная концентрация аммиака, как основания, равна половине стехиометрической. Таким образом действительно получается постоянная величина, условно характеризующая скорость реакции. Ввиду недостаточной обосно-

ванности такого расчета, мы вынуждены выяснить температурную зависимость и влияние нейтральных солей сопоставлением констант отнесенных к равным долям реакции и вычисленным по стехиометрической концентрации аммиака. Эти константы также условно. Возможно, что активную концентрацию аммиака, как основания, можно будет определить кинетически сопоставлением начальных скоростей омыления этилацетата аммиаком и сильным основанием.

Константа скорости, отнесенная к определенной доле реакции, определялась следующим образом. Водно-спиртовой раствор этилмоноклорацетата смешивался с эквимолярным водным раствором аммиака, немедленно отбиралась проба смеси и титровалась в присутствии метилроута разведенной соляной кислотой. Последующие пробы отбирались через нарастающие интервалы времени.

Графическое сопоставление числа кубических сантиметров соляной кислоты, идущих на нейтрализацию пробы и времени, дает плавную кривую, по которой определяется время для одной трети превращения; по полученному значению времени и концентрации рассчитывается константа скорости в л/моль мин. Результаты отдельных опытов хорошо совпадают, как это видно из табл. 1.

Из средних значений констант скорости для одной трети реакции, приведенных в табл. 1 при 24° C_2H_5OH , получаем энергию активации равной 7334 кал, а с поправкой на $1/2 RT$ — 7043 кал; при 6° получаем 7509 кал, с поправкой — 7218 кал.

Сопоставление энергии активации при щелочном омылении для ряда ацетатов, равной 11020—11440 кал, с полученным значением, 7043—7218 кал, заставляет предположить исключительную скорость омыления этилмоноклорацетата сильным основанием, что и наблюдается в действительности. Измеримость процесса в случае аммиака связана с малой активностью аммиака как основания.

Пониженная энергия активации находится несомненно в связи с замещением водорода на галоид в радикале. При аналогичных замещениях в бензольном ядре энергия активации в различных реакциях снижается на 3—4 ккал. Так при введении нитрогруппы в бензойный эфир энергия активации щелочного омыления изменяется на 3200 кал⁵. В ряде реакций присоединения, изученных Гертелем и Дресселем⁶, позже Гертелем и Дюмоном⁷, установлен параллелизм в уменьшении энергии активации с нарастанием полярности в связи с замещениями в ядре.

Сопоставление данных табл. 1 показывает, что увеличение содержания спирта с 6 до 14° заметно замедляет реакцию без существенного изменения в энергии активации. Замедление реакции с увеличением концентрации спирта от 6 до 48° можно показать также при сопоставлении времени одной четверти реакции:

Содержание спирта	6°	12°	24°	48°
Время одной четверти реакции (в мин.)	4,5	5,8	10,8	62

Для выяснения влияния солей воспользуемся соотношением констант для одной трети реакции, при содержании спирта 24° и различных солевых добавках при 25° . Средние значения из ряда опытов приведены в табл. 2 и рис. 1 и 2, на которых кривая 1 относится к сульфату, 2 — к хлориду.

Реакция этилмоноклорацетата с аммиаком по старой классификации должна быть отнесена к нулевому ионному типу. В этом случае влияние нейтральных солей должно определяться вторыми членами в уравнениях для коэффициентов активности: для иона

$$\ln f_a = -\alpha z^2 \sqrt{j} + \beta j$$

и для неэлектролита

$$\ln f_a = \beta j.$$

Таблица 2
0,05 моль/л $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$, NH_4OH , 24° спирта, t 25°

Концентрация добавляемой соли моль/л		Ионная крепость добавленной соли	$K_{\frac{1}{3}}$	$\lg \frac{K_{\text{соль}}}{K_0}$
NaCl	{	0	0,523	—
		0,1	0,746	0,149
		0,2	0,805	0,182
		0,4	0,886	0,224
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	{	0,15	0,836	0,199
		0,30	0,968	0,252
		0,45	1,108	0,326
		0,60	1,142	0,341

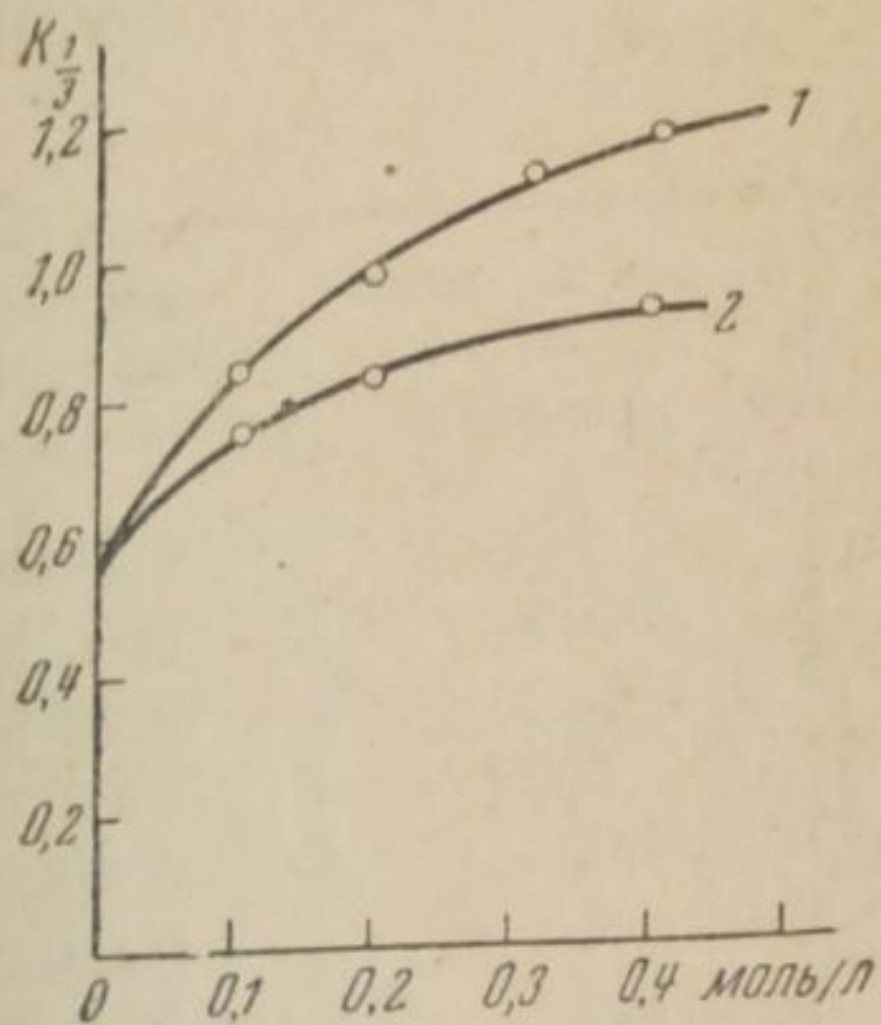


Рис. 1

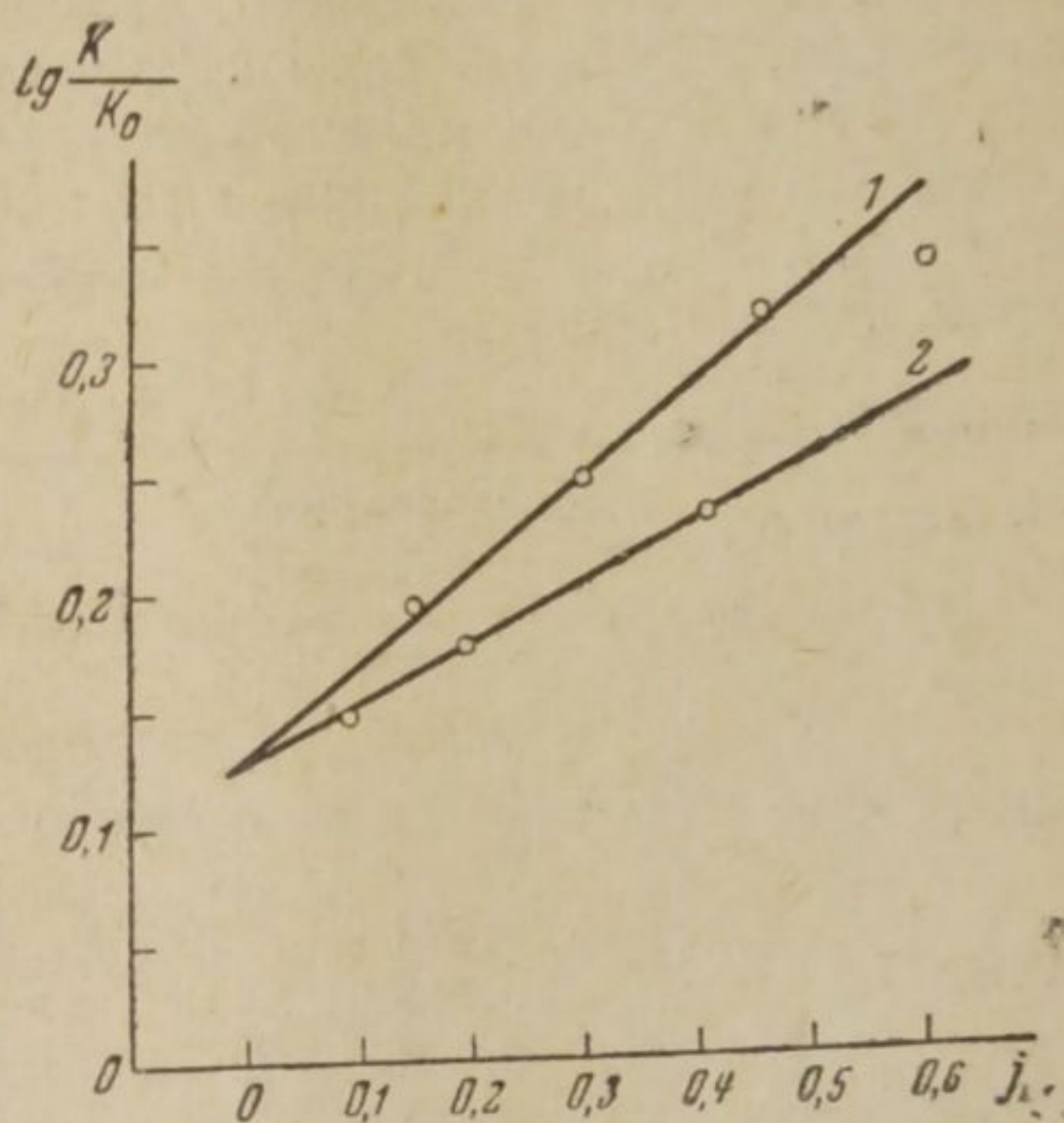


Рис. 2

В целом получается зависимость

$$\ln \frac{K_{\text{набл.}}}{K_0} = j(b + \beta_B - \beta_x),$$

где j — ионная крепость, b относится к неэлектролиту, β_B — к иону гидроксила, β_x — к промежуточному комплексу. Положительное влияние солей соответствует соотношению $b + \beta_B > \beta_x$. Коэффициент b имеет различное численное значение для одного и того же неэлектролита в присутствии различных солей.

Показанная на рис. 2 зависимость $\lg \frac{K_{\text{соль}}}{K_0}$ от ионной крепости до известного предела находится в соответствии с вышеприведенным уравнением. Сульфаты и хлориды имеют один знак влияния, но сульфаты ускоряют сильнее хлоридов.

Однако это соотношение может быть и случайным. Несомненно полярность молекулы этилмонохлорацетата, что делает возможной зависимость от ионной крепости по типу ион-диполь, данную Мельвин-Юзом⁸ в виде уравнения:

$$\ln K_{\text{набл.}} = \ln K_0 - z_B t \frac{\mu_A \cdot \cos \theta}{D \cdot kT} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{4 \pi \epsilon^2 j}{D \cdot kT} \right),$$

где μ_d — дипольный момент, θ — угол, под которым ион подходит к диполю.

Наконец, несомненно влияние солей на состояние аммиака в растворе. Таким образом изучаемая реакция протекает в слишком сложных условиях, чтобы можно было дать простое объяснение наблюдаемым фактам.

2. Гидролиз этилмонохлорацетата в присутствии соляной и серной кислот

Реакция гидролиза изучалась в водно-спиртовом растворе при содержании спирта 12%. При титровании проб щелочью возникали затруднения, так как применяемая щелочь и после нейтрализации свободных кислот быстро расходуется на щелочное омыление этилмонохлорацетата. Однако все же наблюдается заметная разница в скорости нейтрализации и скорости омыления. Титруя с секундомером, можно установить замедление в исчезновении окраски индикатора. Таким образом установлены значения констант при катализе 0,25 и 0,5 N соляной и серной кислотами, а также влияние хлоридов и сульфатов при катализе соляной кислотой. Результат дан в табл. 3 и рис. 3, на котором кривая 1 относится к хлориду, кривая 2 к сульфату.

Таблица 3

Катализатор	Концентрация (N)	Соль	Концентрация в моль/л	Константа скорости
H ⁺ Cl ⁻	0,246	—	—	0,00248
	0,246	Na ⁺ Cl ⁻	0,4	0,00272
	0,246	$\frac{1}{2}$ Na ₂ ⁺ (SO ₄) ²⁻	0,2	0,00175
0,246	0,4		0,00133	
H ₂ ⁺ (SO ₄) ²⁻	0,235	—	—	0,00143
H ⁺ Cl ⁻	0,486	—	—	0,00166
H ₂ ⁺ (SO ₄) ²⁻	0,473	—	—	0,00099
H ⁺ Cl ⁻	0,486	Na ⁺ Cl ⁻	0,4	0,00168
	0,486	$\frac{1}{2}$ Na ₂ ⁺ (SO ₄) ²⁻	0,2	0,00122

Из табл. 3 и рис. 3 видно, что хлориды несколько ускоряют, сульфаты сильно замедляют гидролиз в присутствии соляной кислоты. Таким образом имеет место аномалия во влиянии солей, поскольку ни одна теория не предполагает влияния разного знака в зависимости от природы соли.

Соотношения каталитической активности соляной и серной кислот почти одинаковы при 0,25 и 0,5 N концентрациях катализатора:

$$\frac{K_{0,25 \text{ N HCl}}}{K_{0,25 \text{ N H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,00248}{0,00143} = 1,73$$

и

$$\frac{K_{0,5 \text{ N HCl}}}{K_{0,5 \text{ N H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,00166}{0,00099} = 1,68.$$

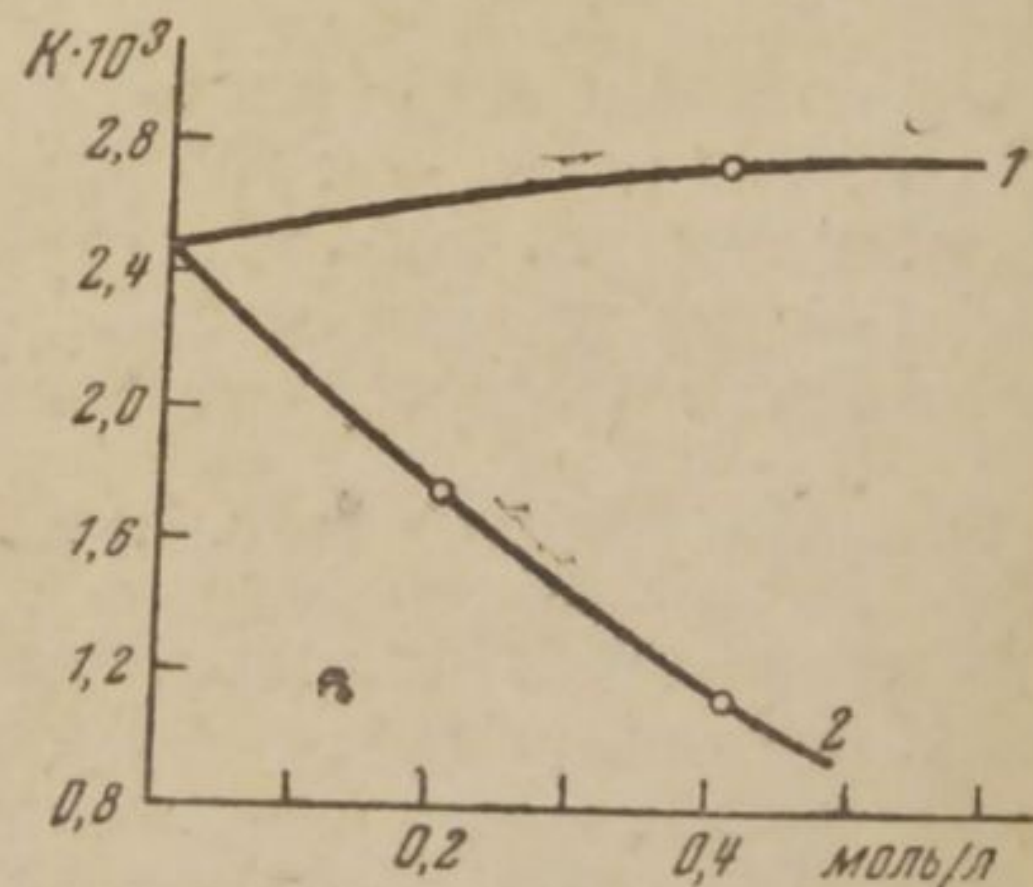


Рис. 3

Увеличение концентрации кислоты катализатора снижает каталитическое действие. Это естественно в случае серной кислоты, поскольку сульфат-ионы замедляют реакцию, но непонятно при

катализе соляной кислотой. При гидролизе этилацетата скорость гидролиза возрастает с увеличением концентрации соляной кислоты¹⁰

3. Кинетика реакции этилмоноклорацетата и монохлорацетат-иона с натрий-тиосульфатом¹⁾

Замещение галогенов в радикале замещенных эфиров и солей уксусной кислоты изучалось Слэтором¹¹, С. Г. Крапивиним¹², Ламером¹⁰ и др.

С. Г. Крапивин тщательно изучил реакцию этилмоноклорацетата с натрий-тиосульфатом при 25° при ~ 50° спирта в смеси. Установлено, что константа скорости (в л/моль мин) не зависит от концентрации эфира, уменьшается с увеличением концентрации натрий-тиосульфата и при прибавлении нейтральных солей. При этом добавка натрий-сульфата как бы заменяет увеличение концентрации натрий-тиосульфата, хлорид замедляет больше, чем бромид, а этот последний больше, чем иодид; наконец, нет разницы в действии нитратов калия и натрия. К сожалению, не было изучено действие более высоковалентных катионов.

Таблица 4
0,01 моль $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$
0,01 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Концентрация соли моль/л	K_{25°	
0	0,296	
Na^+Cl^-	0,1	0,210
	0,2	0,188
	0,3	0,177
	0,02	0,216
$\text{Na}_2^+(\text{SO}_4)^{2-}$	0,04	0,194

Мы получили в тех же условиях данные, приведенные в табл. 4, для больших концентраций хлористого натрия и двух концентраций сульфата натрия.

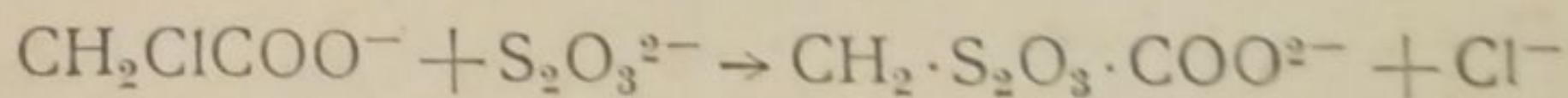
По наблюдениям Т. Ф. Беклемышевой энергия активации данной реакции имеет следующую величину

$$\begin{aligned} K_{30^\circ} \div K_{15^\circ} & \dots\dots\dots 15\,300 \text{ кал} \\ K_{25^\circ} \div K_{20^\circ} & \dots\dots\dots 15\,670 \text{ } > \\ K_{25^\circ} \div K_{15^\circ} & \dots\dots\dots 14\,450 \text{ } > \\ & \hline & 15\,140 (\pm 690) \end{aligned}$$

Та же реакция в условиях взаимодействия ионов в водном растворе протекает медленно; увеличение концентрации и добавки солей ускоряют реакцию, как это было показано С. Г. Крапивиним.

Ускорение при добавке солей качественно находится в полном согласии с уравнением Бренстеда. Количественно уравнение Бренстеда подтверждено для реакции монобромацетат-иона с тиосульфат-ионом в малых концентрациях¹⁰.

Энергия активации для процесса



в монографии Мельвин-Юза¹⁷ дана равной 15 500 кал, с указанием, что уравнение Аррениуса соблюдается не строго и что значение при различных температурах расходится на 1 500 кал. Полученное Т. Ф. Беклемышевой значение энергии активации для той же реакции — 15 140 — существенно не отличается от только что приведенного значения для междуионного превращения.

По литературным данным стерический фактор при взаимодействии монохлорацетат-иона с тиосульфат-ионом равен $3,92 \cdot 10^{-5}$ (Мельвин-Юз).

¹⁾ Выполнено ассистентом кафедры физической химии УИИ Т. Ф. Беклемышевой.

Путем графической экстраполяции по данным С. Г. Крапивина получаем для междуионного превращения константу скорости $K = 0,0081$. При взаимодействии ион-молекула, в водно-спиртовой среде константа равна 0,351. Отношение констант показывает, что при взаимодействии ион-молекула реакция протекает быстрее в $4,4 \cdot 10^2$ раза, но все же характеризуется стерическим фактором $1,74 \cdot 10^{-2}$ ($P = 3,92 \cdot 10^{-5} \cdot 4,4 \cdot 10^2 = 1,74 \cdot 10^{-2}$).

Реакция этилмонохлорацетата и натрий-тиосульфата должна быть отнесена к типу ион-диполь. Замедление реакции солями (табл. 4) аналогично замедлению при взаимодействии разноименно заряженных ионов. Это указывает на то, что тиосульфат-ион в эффективном соударении подходит к радикалу $-\text{CH}_2\text{Cl}$ с его положительного конца. Необходимость определенной ориентации при соударении объясняет отклонение стерического фактора от единицы.

4. Кинетика замещения хлора в радикале на различные группы

Мною была изучена скорость реакции аммониймонохлорацетата с аммиаком в водном растворе при различных концентрациях исходных веществ в водно-спиртовом растворе и в присутствии нейтральных солей в водном растворе¹³.

Реакция протекает крайне медленно. Каждый опыт, представляющий серию смешений, длился от трех до семи дней. Было установлено ускорение замещения хлора в радикале на группу NH_2 с увеличением концентрации исходных веществ, резкое замедление добавкой спирта, ускорение солями калия и бария, соответственно в 1,07 и 1,11 раза при 0,2 N концентрации соли, и отсутствие влияния аммоний-нитрата и хлорида на скорость реакции. Первая группа фактов подтверждается табл. 5.

Таблица 5

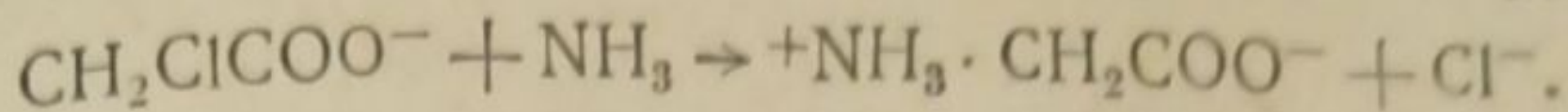
$\text{CH}_2\text{ClCOONH}_4$	$[\text{NH}_4]^+(\text{OH})^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Растворитель	$K = \text{л/моль час}$	$K = \text{л/моль мин.}$
0,5	0,5	H ₂ O	0,0212	0,000355
0,5	1,0		0,0245	0,000408
1,0	1,0		0,0276	0,000460
1,0	2,0		0,0289	0,000486
0,5	0,5		48°C ₂ H ₅ OH	0,0091

В связи с некоторым ускорением процесса в течение реакции влияние нейтральных солей определялось сопоставлением констант за равные интервалы времени (табл. 6).

Таблица 6
0,5 N $\text{CH}_2\text{ClCOONH}_4 + 1,0 \text{ N } [\text{NH}_4]^+ (\text{OH})^-$

t в час.	$K' = \frac{1}{t \cdot 0,5} \ln \frac{(a-x)}{2 \cdot (b-x)}$	$K''_{0,2 \text{ N KCl}}$	$\frac{K''}{K'}$	$K'''_{0,2 \text{ N BaCl}_2}$	$\frac{K'''}{K'}$
22,58	0,0218	0,0231	1,06	0,0237	1,09
46,58	0,0252	0,0269	1,07	0,0276	1,09
52,62	0,0256	0,0275	1,07	0,0286	1,12
72,67	0,0266	0,0285	1,07	0,0291	1,10
75,67	0,0270	0,0286	1,06	0,0306	1,13
			1,07		1,11

К сожалению, опыты велись только при 25°, и дать кинетический анализ процесса можно лишь в самых общих чертах. Процесс образования гликоля можно передать уравнением



В наших условиях имеется достаточное количество свободных монохлорацетат-ионов; полярные молекулы аммиака ассоциированы с молекулами растворителя, что затрудняет взаимодействие с диполем в ионе монохлорацетата и является причиной крайней медленности реакции.

При замещении галоида в радикале на гидроксил наблюдается энергия активации для монохлорацетата 25 850 кал, для моноиодацетата 22 370 кал, причем реакции протекают с нормальной скоростью.

Сравнительная легкость замещения галоидов различными отрицательно заряженными ионами дается относительными значениями бимолекулярных констант скорости¹⁴ (табл. 7).

Таблица 7

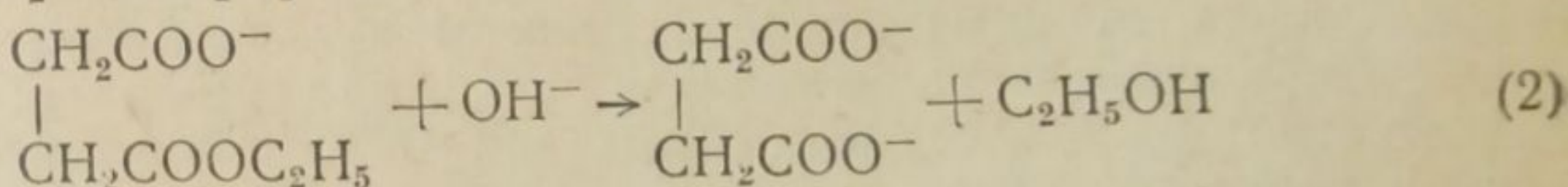
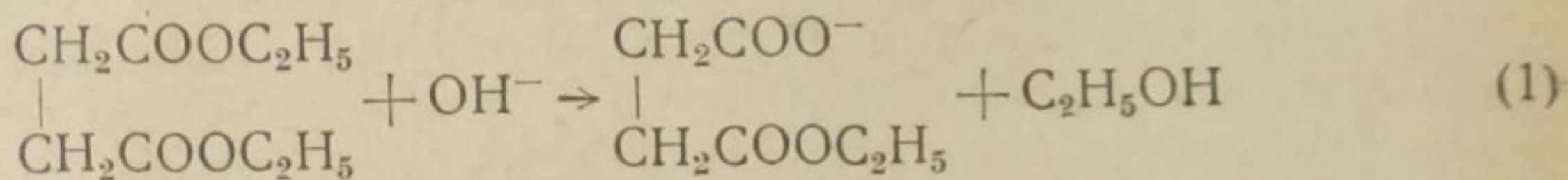
Заместитель в ацетат-ионе	Реагирующий ион		
	CNS ⁻	SO ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
Cl	1	22	41
Br	110	2160	4230
I	154	3780	6300

Удлинение углеродной цепи замедляет замещение, например, для реакции S₂O₃²⁻ + HCNBrCOO⁻ при 25°.

Число углеродных атомов в молекуле	2	3	4	5	6
Относительное значение констант	101	30,5	1	0,53	0,33

5. Кинетика двух ступеней щелочного омыления диэтилового эфира янтарной кислоты, влияние сульфатов и хлоридов на скорость реакции¹⁾

Щелочное омыление диэтилового эфира янтарной кислоты едким натрием проходит в две стадии: взаимодействие по типу молекула-ион при омылении первой эфирной группы и по типу ион-ион при омылении второй эфирной группы в эфиро-соль:



Кинетика реакции изучалась Оствальдом, подробней Кноблаухом и Ю. Мейером¹⁵. Мы выбрали данную реакцию для сопоставления влияния нейтральных солей на двух идентичных процессах, протекающих в условиях разного ионного типа.

Первая ступень щелочного омыления протекает исключительно быстро — время половины реакции составляет около 11 мин., константа скорости в водном растворе при 25° K = 11,74 л/моль мин (± 0,42). Нашими наблюдениями охватывалось 67% реакции, причем удалось получить более устойчивые значения констант скорости по сравнению с имеющимися в литературе.

Проведение опыта: смешивались эквимольные растворы эфира и щелочи. Пробы вливались в заранее отмеренный объем соляной кислоты; концентрация устанавливалась обратным титрованием разведенной щелочью.

¹⁾ Выполнено ассистентом кафедры физической химии Свердловского гос. университета З. Г. Линецкой.

Таблица 8

Время в минутах	$a-x$	x	$K = \frac{x}{t \cdot 0,0075 \cdot (a-x)}$ л/моль мин ⁻¹
0	7,55	0	—
2	6,50	1,05	10,77
5,08	5,28	2,27	11,28
7,50	4,53	3,02	11,85
10,50	3,91	3,64	11,82
15,58	3,13	4,42	12,08
23,10	2,48	5,07	11,80
			$K_{25^\circ} = 11,51 \pm 0,57$

Пример: Навеска эфира 0,2612 г на 200 см³ реакционной смеси, 81,66 см³ раствора щелочи, 0,01837 N на 200 см³ смеси, следовательно 0,0075 моль/л обоих веществ при смешении; на 20 см³ HCl идет 17,83 см³ Na(OH).

В дальнейшем константа скорости исправлялась на опытное значение концентрации в момент титрования первой пробы.

Вторая ступень щелочного омыления идет очень медленно, так как взаимодействуют одноименные заряженные ионы. Время половины реакции при 25° около 80 мин., константа скорости 1,67.

Проведение опыта: Навеска эфира растворялась в соответственном объеме раствора щелочи для омыления первой эфирной группы и оставлялась на 24 часа. Таким образом получалось 50 см³ 0,015 моль/л раствора эфиросоли, которые смешивались с равным объемом щелочи той же концентрации. В остальном наблюдения проводились, как и в первой стадии омыления.

Рассчитанная нами по данным Ю. Мейера и по нашим данным энергия активации имеет следующие значения (в калориях) для щелочного омыления диэтилового эфира:

	По нашим данным	По данным Мейера
Первая ступень E_{A_1}	11 652 кал	10 033 кал
Вторая ступень E_{A_2}	9 779 »	9 755 »

E_{A_1} и E_{A_2} для щелочного омыления диметилового эфира янтарной кислоты, по данным Мейера, имеют значения 12 243 кал и 11 535 кал.

Найденные значения существенно не отличаются от обычных при омылении сложных эфиров. Энергия активации во второй ступени омыления несколько ниже, чем в первой, и резкое замедление процесса во второй ступени омыления обусловлено электростатическим торможением.

Допустим, что применимо использованное рядом авторов (Ламер, Мельвин-Юз и др.) уравнение для расчета расстояния максимального сближения ионов:

$$\lg \left(\frac{K_{\text{эфир}}}{K_{\text{ион}}} \right) = \frac{\epsilon^2 z_A z_B}{2,303 D k T r}$$

В водном растворе при 25°

$$\lg \left(\frac{K_{\text{эфир}}}{K_{\text{ион}}} \right) = z_A z_B \frac{3,066}{r} \cdot 10^{-8},$$

откуда по нашим данным

$$r = \frac{3,066 \cdot 10^{-8}}{\lg \left(\frac{11,74}{1,67} \right)} = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Полученное значение вполне вероятно; однако не трудно показать, что приравнивание фактора, определяющего электростатическое взаимодействие, выражению $e^{-\frac{E_s}{RT}} = e^{-\frac{e^2 Z_A Z_B}{D \cdot k \cdot r \cdot T}}$ без учета зависимости диэлектрической постоянной от температуры, приведет к результатам, противоречащим опытным данным.

В самом деле, рассчитаем изменение в энергии активации, которое должно наблюдаться при схождении ионов на $3,6 \cdot 10^{-8}$ см:

$$e^{-\frac{E_s}{RT}} = e^{-\frac{e^2 Z_A Z_B R}{D \cdot k \cdot r \cdot R \cdot T}} = e^{-\frac{1168}{RT}}$$

Следовательно $E_s = 1168$ кал при взаимодействии одноименно заряженных ионов, и можно было бы ожидать соответственного увеличения энергии активации на эту величину. На опыте же наблюдается заметное уменьшение энергии активации (щелочное омыление эфиров янтарной кислоты) или неизменность ее (реакции с тиосульфат-ионом). Следовательно энергия активации в междуионных реакциях не есть простая сумма обычной энергии активации и связанной с электростатическим взаимодействием $E \neq E_s + E_0$.

Представляет интерес предложенное Мельвин-Юзом разложение стерического фактора в междуионных реакциях на сомножители: зависящий и не зависящий от температуры¹⁶:

$$P = \exp\left(+\frac{1}{2}\right) \cdot \exp\left(\frac{z_A z_B \epsilon^2}{kDr}\right) \cdot \exp\left[+\frac{z_A z_B \epsilon^2}{2D \cdot k \cdot T} (3LT - 1) \cdot K\right].$$

При бесконечном разведении:

$$P = \exp\left(+\frac{1}{2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{z_A z_B \epsilon^2 L}{r \cdot k \cdot D}\right),$$

где L определяет зависимость диэлектрической постоянной от температуры, по уравнению $D = c \cdot e^{-LT}$. Рассчитанные по этому уравнению расстояния максимального сближения ионов имеют вполне вероятные значения. Нам кажется, что это уравнение Мельвин-Юза находится в соответствии с результатом, полученным нами при сопоставлении энергии активаций тождественных процессов, протекающих по различному ионному типу.

Для наблюдения над влиянием нейтральных солей мы выбрали 15° , так как при 25° процесс в первой стадии идет слишком быстро. Результат наблюдений дан в табл. 9 и рис. 4 и 5, на которых кривая 1 относится к сульфату, кривая 2 — к хлориду.

Таблица 9

Концентрация добавленной соли в моль/л	K_{15° для I ступени	Концентрация добавленной соли в моль/л	K_{15° для II ступени
—	6,14	—	0,342
0,1 } $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	6,45 (+0,10)	0,1 } $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	1,17
0,2 } $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	6,78 (+0,08)	0,2 } $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	1,207
0,4 } $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	7,16 (+0,14)		
0,2 } NaCl	6,12	0,3 } NaCl	2,20
0,5 } NaCl	5,91	0,5 } NaCl	2,42
0,7 } NaCl	5,81 и 5,68	0,5 } NaCl	2,28
		0,5 } NaCl	2,24

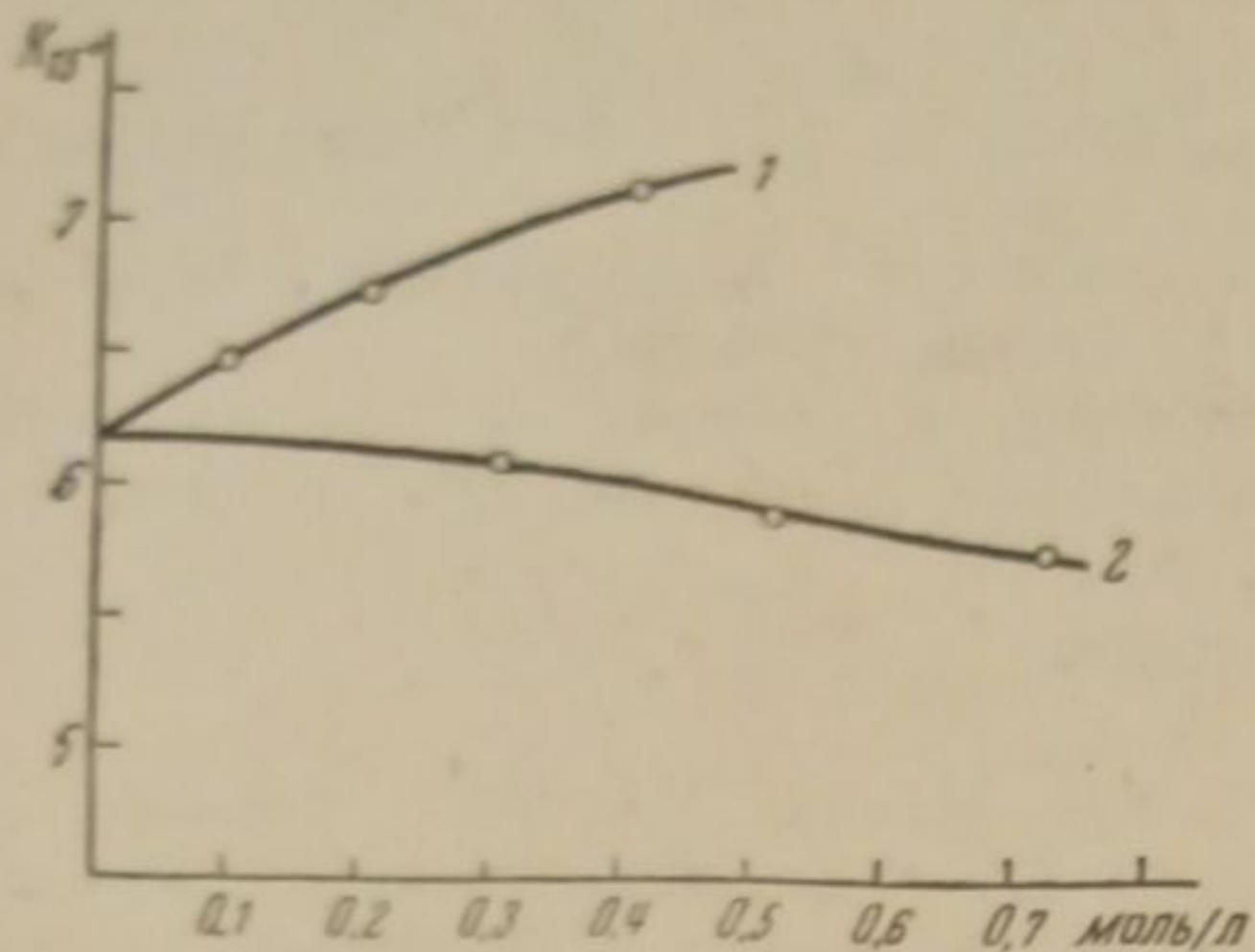


Рис. 4

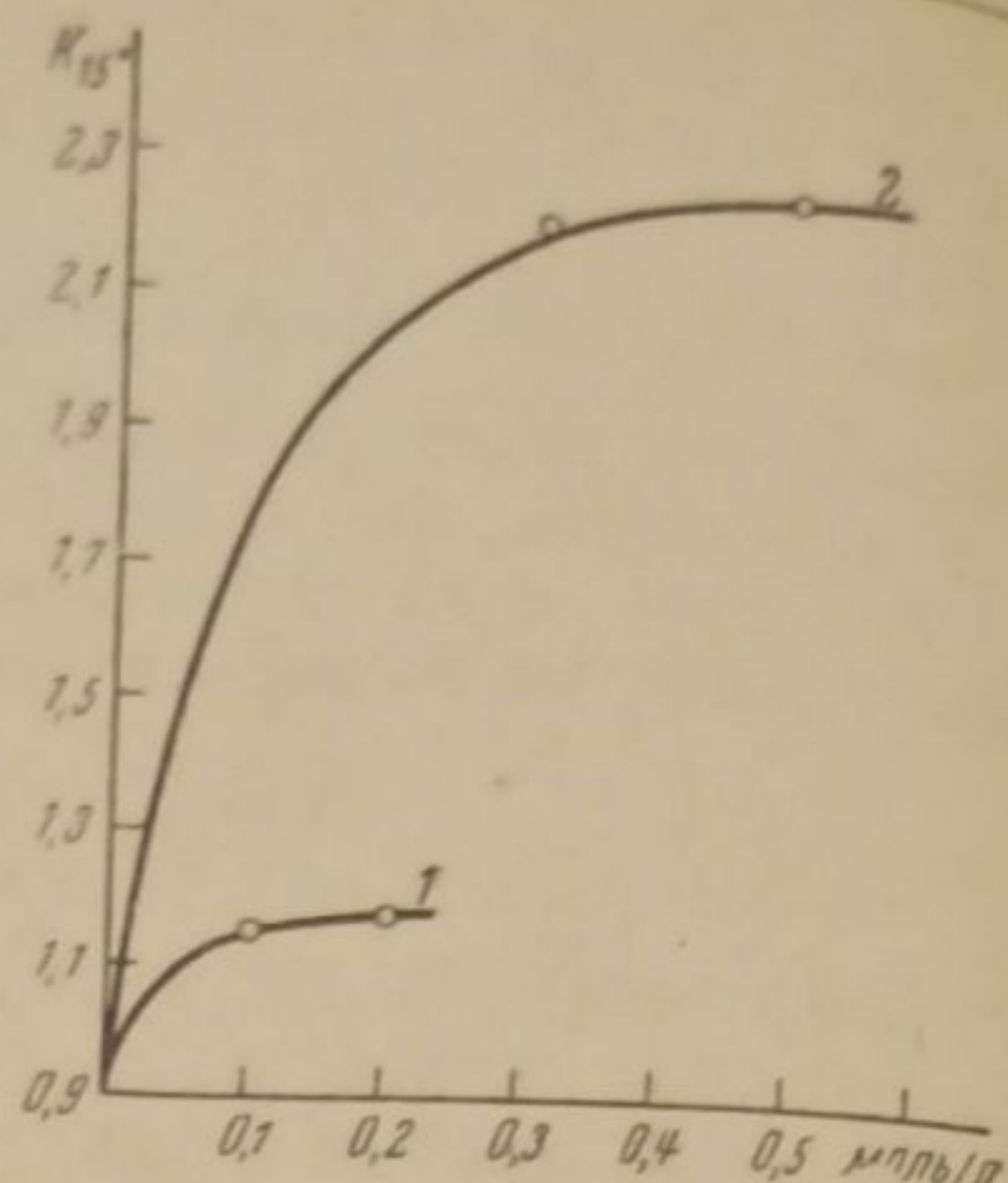


Рис. 5

Из приведенных данных видно, что в первой стадии щелочного омыления сульфаты и хлориды оказывают влияние разного знака: сульфаты ускоряют, хлориды — замедляют. Во второй стадии, когда процесс идет по типу ион — ион одинакового заряда, ускоряют обе соли, причем хлористый натрий сильнее сульфата натрия. Эти результаты будут сопоставлены с данными по гидролизу того же эфира. Изучение кинетики превращений диэтилового эфира янтарной кислоты нами продолжается.

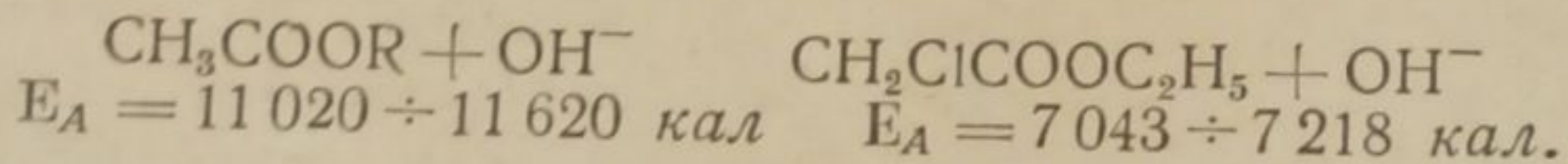
Выводы

1. Изучены реакции типа молекула — ион и ион — ион одинакового заряда. Энергия активации для аналогичных процессов, определенная из кинетических данных, существенно не зависит от ионного типа превращения.

Реакция	Энергия активации кал
$\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	15 140
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	15 500
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array} + \text{OH}^-$	11 652
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{OH}^-$	9 779

2. При щелочном омылении диэтилового эфира янтарной кислоты вместо ожидаемого повышения наблюдается некоторое понижение энергии активации, что подтверждает правильность уравнения Мельвин-Юза.

3. Замещение водорода на хлор в радикале снижает энергию активации щелочного омыления сложного эфира и ускоряет процесс:



Гидролиз того же эфира в присутствии сильных кислот идет медленно.

4. Установлены аномалии во влиянии сульфатов и хлоридов на скорость гидролиза этилмонохлорацетата и при омылении первой эфирной группы в диэтиловом эфире янтарной кислоты.

Свердловск
Уральский индустриальный институт
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило в редакцию
21 мая 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Arrhenius, Z. physik. Chem., 4, 226, 1889.
2. Moore a. Winmill, J. Chem. Soc., 1695, 1911.
3. Kossel, Ann. d. Phys., 49, 229, 1916; Magnus, Z. anorg. Chem., 124, 288, 1922.
3. Эйкен, Курс хим. физики III, 315, ОНТИ, 1933.
4. Н. В. Сапожникова, Изв. Томского гос. ун., т. 75, 1925.
4. H. B. Sapochnikova, Farad. Soc., дискуссия, 1937.
5. Hinshelwood, Dressel, Z. physik. Chem., 23, 281, 1933; 29, 178, 1935.
6. Hertel u. Dumont, Z. physik. Chem., 30, 138, 1935.
7. Hertel u. Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc., 157, 667, 1936.
8. Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc., 157, 667, 1936.
9. Н. В. Сапожникова и З. А. Печеркина, журнал физич. химии, 5, 1934;
9. Н. В. Сапожникова и З. Г. Липецкая, *ibid.*, 8, 3, 1936.
10. La Mer, J. Am. Chem. Soc., 51, 3341, 1929.
10. Slatog, J. Chem. Soc., 87, 486, 1905.
11. С. Г. Крапивин, Материалы по кинетике химических реакций, 1915.
12. С. Г. Крапивин, ЖРФХО, 125, 1927.
13. Н. В. Сапожникова, ЖРФХО, 125, 1927.
13. Moelwyn-Hughes a. Sherman, J. Chem. Soc., 101, 1936.
14. Moelwyn-Hughes, Z. physik. Chem., 26, 96, 1898; J. Meyer, *ibid.*, 67, 257, 1909.
15. Knoblauch, Z. physik. Chem., 26, 96, 1898; J. Meyer, *ibid.*, 67, 257, 1909.
16. Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc., 155, 308, 1936.
17. Moelwyn-Hughes, The Kinetics of Reactions in Solution, 1932.

О КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НИКЕЛЯ

О. Есин и М. Лошкарев

Никель принадлежит, как известно, к числу металлов, катодное осаждение которых из растворов простых солей сопровождается значительной поляризацией. Это обстоятельство позволяет выбрать при измерениях такой достаточно широкий участок кривой потенциал — плотность тока, в котором ни концентрационная поляризация (простые соли), ни скорость так называемой обратной реакции (большое η) не играют заметной роли.

Наряду с значительным перенапряжением, для катодного осаждения никеля характерно образование весьма мелко-кристаллических осадков. При этом, как было показано в работах, например О'Сюлливана¹ и в особенности Макнотана² и его сотрудников, основной причиной мелкокристалличности осадков является адсорбция растущими кристалликами коллоидальной гидроокиси никеля. Роль последней весьма ярко иллюстрируется причудливым влиянием на структуру осадка самых разнообразных добавок и примесей, способствующих или затрудняющих образование $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (изменение рН, стабилизирующее или коагулирующее действие добавок и т. п.).

Такая резко выраженная мелкозернистость осадка указывает на значительную замедленность роста граней и позволяет предполагать, что трудности анализа кривой потенциал — плотность тока, связанные со слоевым ростом кристаллов³ (т. е. неопределенность фактического изменения плотности тока), не играют здесь решающей роли. Более того, так как осаждение металла в этом случае происходит, главным образом, по линии образования новых кристаллических центров, то не исключена возможность, что значительная поляризация никеля обусловлена недостаточной скоростью построения кристаллической решетки, например, замедленным образованием двухмерных зародышей⁴.

С другой стороны, однако, если устранять затруднения, связанные с построением кристаллической решетки, методом, предложенным Гекстра⁵, то, как показал последний, для никеля зависимость перенапряжения от плотности тока хорошо охватывается обычным логарифмическим уравнением замедленного разряда.

Таким образом причину значительной поляризации при осаждении никеля нужно искать, повидимому, или в замедленном разряде⁶ или в замедленном построении кристаллической решетки⁷ или, наконец, в том или ином сочетании этих обоих обстоятельств⁸.

Методика измерений

Измерение катодной поляризации никеля осложнено рядом особенностей. Прежде всего «равновесный потенциал» никеля, измеренный на воздухе, резко отличается (приблизительно на 0,3 V), благодаря пассивации (образование оксидной пленки), от значения, полученного после обезгаживания раствора и электрода. Последнее по данным Коломбьер⁹ составляет — 0,227 V для 20°, в то время как более или менее устойчивый потенциал никеля на воздухе равен¹⁰ приблизительно + 0,1 V (в водородной шкале).

Затем, как показала полемика между Ферстером¹¹ и Глестоном¹², при измерениях катодной поляризации никеля необходимо считаться со следующими обстоятельствами: а) возможным выделением кислорода даже на никелевом аноде (пассивация анода) и проникновением его к катоду (требуется разделение катодного пространства от анодного), в) совместным разрядом водорода и никеля (измерение выходов по току) и, наконец, с) с причудливым изменением потенциала со временем (до достижения устойчивых значений), в особенности при низких плотностях тока, при которых осаждение металла происходит лишь на отдельных участках катодной поверхности.

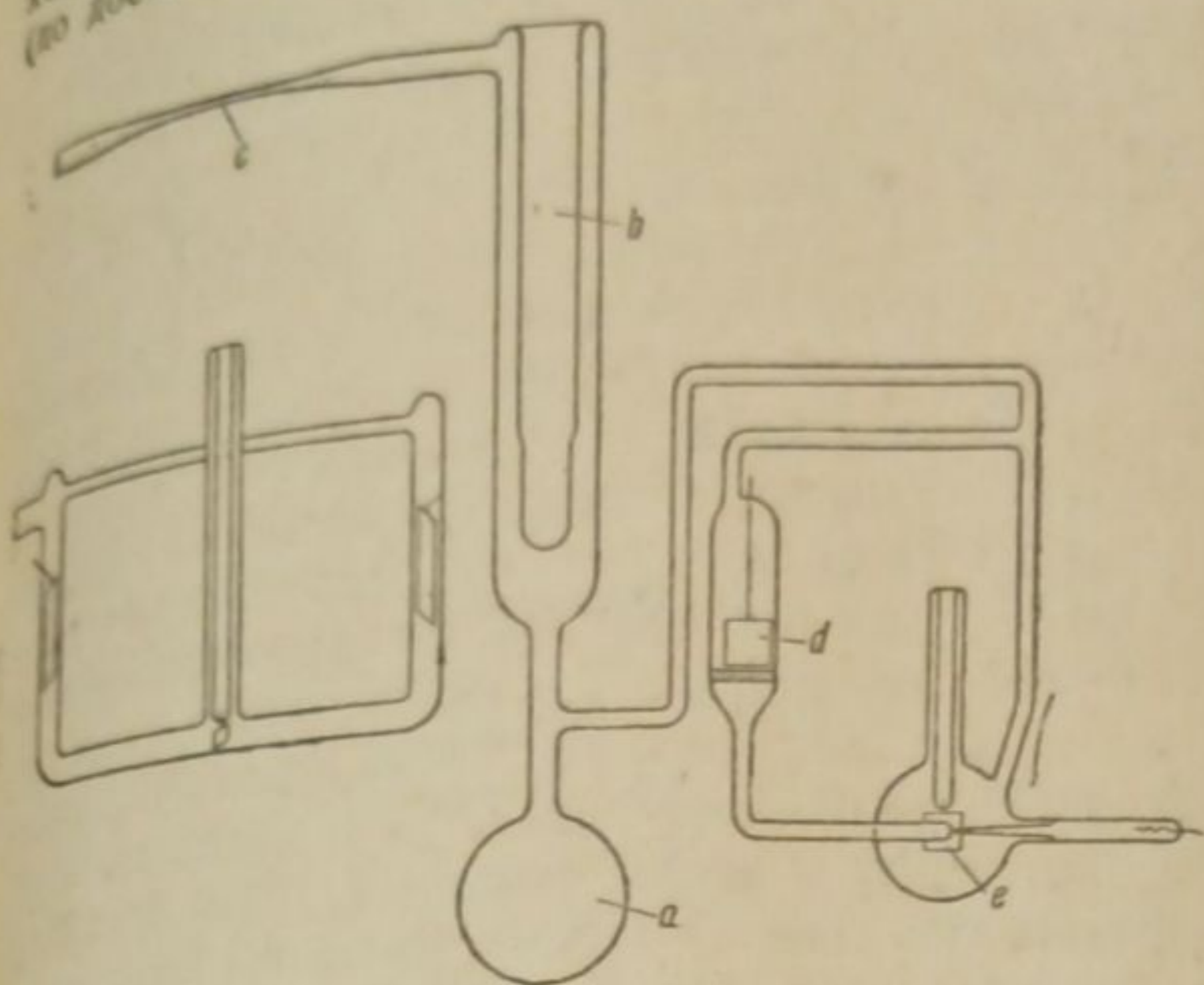


Рис. 1

В соответствии с вышеизложенным основные измерения производились в обезгаженных системах¹³. В шарик *a*, соединенный с собственно электролизером (рис. 1), помещался электролит и вся система припаивалась в точке *c* к двухступенчатому вакуумному насосу (Лэнгмюра). Затем ловушка *b* наполнялась жидким воздухом, и давление внутри системы доводилось до 10^{-4} мм Hg. После того как вся вода электролита конденсировалась на нижней части внутренней поверхности ловушки *b*, а на дне шарика *a* оставались твердые соли, обезгаживание прекращалось путем запаивания

перетяжки *c*. Система оставлялась продолжительное время в покое до полного растворения солей, после чего раствор тщательно перемешивался и переводился в анодное и катодное отделения (*d* и *e*). Последние соединены между собой двумя стеклянными трубками, направленными перпендикулярно к широким сторонам катодной пластинки (равномерное распределение силовых линий тока) и отделены с помощью стеклянной пористой диафрагмы (фильтра). В качестве анода служила никелевая пластинка, согнутая полуцилиндром ($S \sim 12 \text{ см}^2$), а в качестве катода платиновая пластинка, с рабочей поверхностью в $0,5 \text{ см}^2$. Последняя перед измерениями покрывалась слоем электролитического никеля, для чего через обезгаженную систему пропусклся ток. Вплотную к катодной поверхности подходил капиллярный конец электролитического ключа (гебера), соединяющий катод с электродом сравнения. Для изготовления последнего платиновая проволока покрывалась (электролитически) серебром из растворов цианистых солей и затем анодно хлорировалась в растворе соляной кислоты. Потенциал такого электрода был устойчивым в применяемых растворах и сохранял свое значение в пределах 2 мВ в течение месяца. Электролитом служил $2N$ раствор NiSO_4 , содержащий 20 г/л H_3BO_3 . Добавлением NaOH величина pH варьировалась от 5,2 до 5,4 (в некоторых случаях в электролит добавлялся NaCl). Измерения поляризации производились обычным компенсационным методом с зеркальным гальванометром в качестве нульинструмента. В описанном аппарате были сняты кривые потенциал — плотность тока и потенциал — температура.

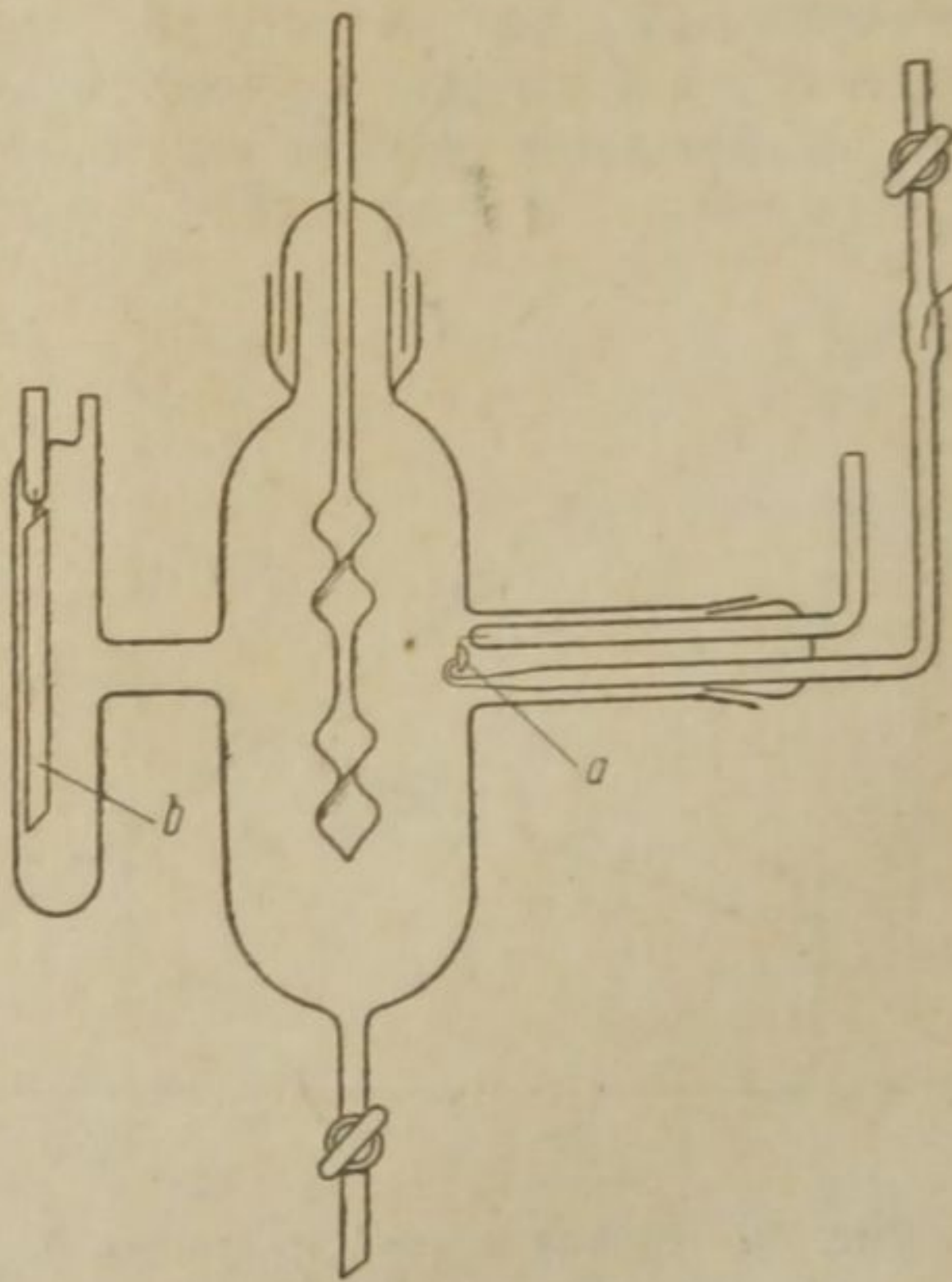


Рис. 2

На рис. 1, слева, показан прибор, служивший для измерения выходов по току никеля в обезгаженной среде. Дополнительные опыты (влияние перемешивания и разделения раствора) проводились без обезгаживания в электролизере, изображенном на рис. 2, катод которого (*a*) покрыт с обратной стороны стеклом, анод (*b*) вынесен в боковой отросток.

Результаты измерений и их обсуждение

Измерение кривых потенциал—плотность тока производилось в диапазоне от 0,03 до 60 мА/см², причем использовались лишь установившиеся по времени значения потенциала. Ход последнего по времени виден из табл. 1.

Таблица 1

Изменение потенциала Ni электрода во времени после включения тока $i = 6 \cdot 10^{-2}$ мА

t	ϵ	t	ϵ
12"	743	1'38"	745,4
21"	745,2	2'32"	745,1
38"	746,4	3'05"	744,7
1'01"	745,8	3'32"	744,6
1'14"	745,6	4'07"	744,6

шую в области малых плотностей тока (0,06—0,4 мА/см²). Дальнейшее же увеличение плотности тока ведет к непрерывному возрастанию предлогарифмического коэффициента. Поляризация увеличивается на этом участке сильнее, чем это следует из линейной зависимости между η и $\lg i$.

Такой значительный рост потенциала с плотностью тока не может быть отнесен за счет пассивации никелевого катода (влияние кислорода, оксидных пленок и т. п.), поскольку равновесный потенциал его, измеренный до и после опыта, имел одно и то же значение — 0,24V (в водородной шкале и 0,51V по отношению к Ag/AgCl), хорошо

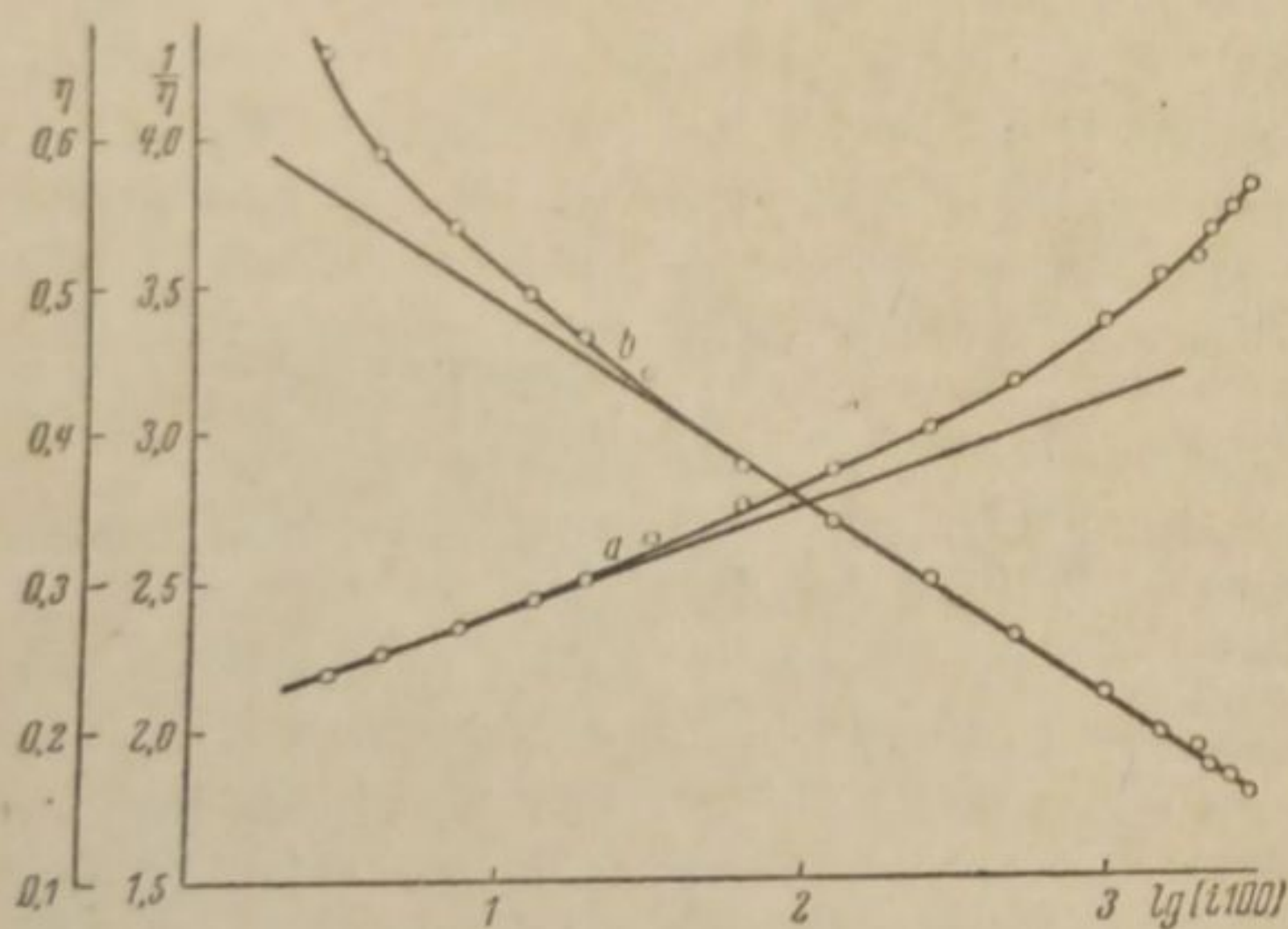


Рис. 3. Кривая a $\eta \approx \lg i$; кривая b $\frac{1}{\eta} \approx \lg i$

На рис. 3 (а также в табл. 2) приведены результаты одного из опытов по изучению зависимости потенциала от плотности тока, нанесенные в полулогарифмических координатах.

Как видно из этого рисунка (кривая a), найденная зависимость перенапряжения от плотности тока не укладывается в рамки простой логарифмической связи η с i . Последняя охватывает только часть кривой, лежа-

Таблица 2

Зависимость η от i для раствора $2N NiSO_4 + 0,1N NaCl$. pH = 5,2°, $E_r = -240mV$; $t = 14^\circ C$

№	i 100 мА	$\lg i \cdot 100$	η	$\frac{1}{\eta}$
1	2,85	0,455	0,239	4,19
2	4,25	0,628	0,254	3,94
3	7,50	0,875	0,270	3,80
4	13,3	1,124	0,288	3,47
5	20,0	1,301	0,301	3,32
6	33,0	1,519	0,313	3,19
7	66,7	1,824	0,349	2,87
8	133,0	2,124	0,372	2,69
9	266,7	2,426	0,402	2,50
10	500	2,699	0,434	2,30
11	1000	3,000	0,475	2,11
12	1500	3,176	0,507	1,97
13	2000	3,301	0,520	1,92
14	2200	3,342	0,539	1,85
15	2500	3,398	0,550	1,82
16	2900	3,462	0,564	1,77

согласующееся с данными Колумбьера. Точно так же эти отклонения нельзя приписать дополнительной омической потере напряжения в электролите между концом гребня и катодом. Расстояние между ними уменьшается в процессе осаждения никеля и составляет в среднем не более 10^{-2} мм, что соответствует увеличению потенциала максимум на 3 мV. Скорость обратной реакции (ионизация никеля) здесь вообще не играет никакой роли, так как самое меньшее из рассматриваемых перенапряжений равно приблизительно 200 мV.

Возможность совместного разряда водорода (и в связи с этим нарастающего увеличения предлогарифмического коэффициента) также отпадает, поскольку измеренные в интересующем нас интервале выходя по току никеля меняются в пределах от 96 до 100%, а наклон последних участков кривой значительно превосходит водородный (т. е. больше чем 0,12).

Что же касается концентрационной поляризации, то при применяемых плотностях тока (до 60 мА/см²) она вряд ли могла дать заметное изменение в ходе кривой, так как предельная плотность тока для таких концентраций (в растворах простых солей) составляет обычно при не-

большом перемешивании величину¹⁴ порядка 150—200 мА/см². Отклонения, вызванные концентрационной поляризацией, не должны, следовательно, превосходить 5 мА. Кроме того, проведенные нами опыты (без обезгаживания) с растворами различных концентраций NiSO₄ (при перемешивании) не дали, как это видно из рис. 4, заметного изменения в ходе кривых (например отклонения от логарифмической зависимости при меньших плотностях тока), несмотря на уменьшение концентрации сульфата никеля в пять раз. Более того, характер кривой остается неизменным в интересующем нас диапазоне плотностей тока даже при отсутствии перемешивания (рис. 5, на котором даны для сравнения результаты опытов с перемешиванием и без него). Необходимо отметить, что при перемешивании происходит сдвиг всей кривой в сторону более электроотрицательных потенциалов, что, повидимому, связано с пассивирующим влиянием кислорода воздуха (усиление аэрации катода).

Как уже указывалось в введении, специфические особенности структуры катодных осадков никеля и сильное влияние коллоидальной гидроокиси позволяют предполагать, что причиной перенапряжения никеля может являться, наряду с замедленным разрядом, относительно малая скорость построения кристаллической решетки. Действительно, нами была замечена и неоднократно подтверждена следующая характерная черта экспериментальной кривой потенциал—

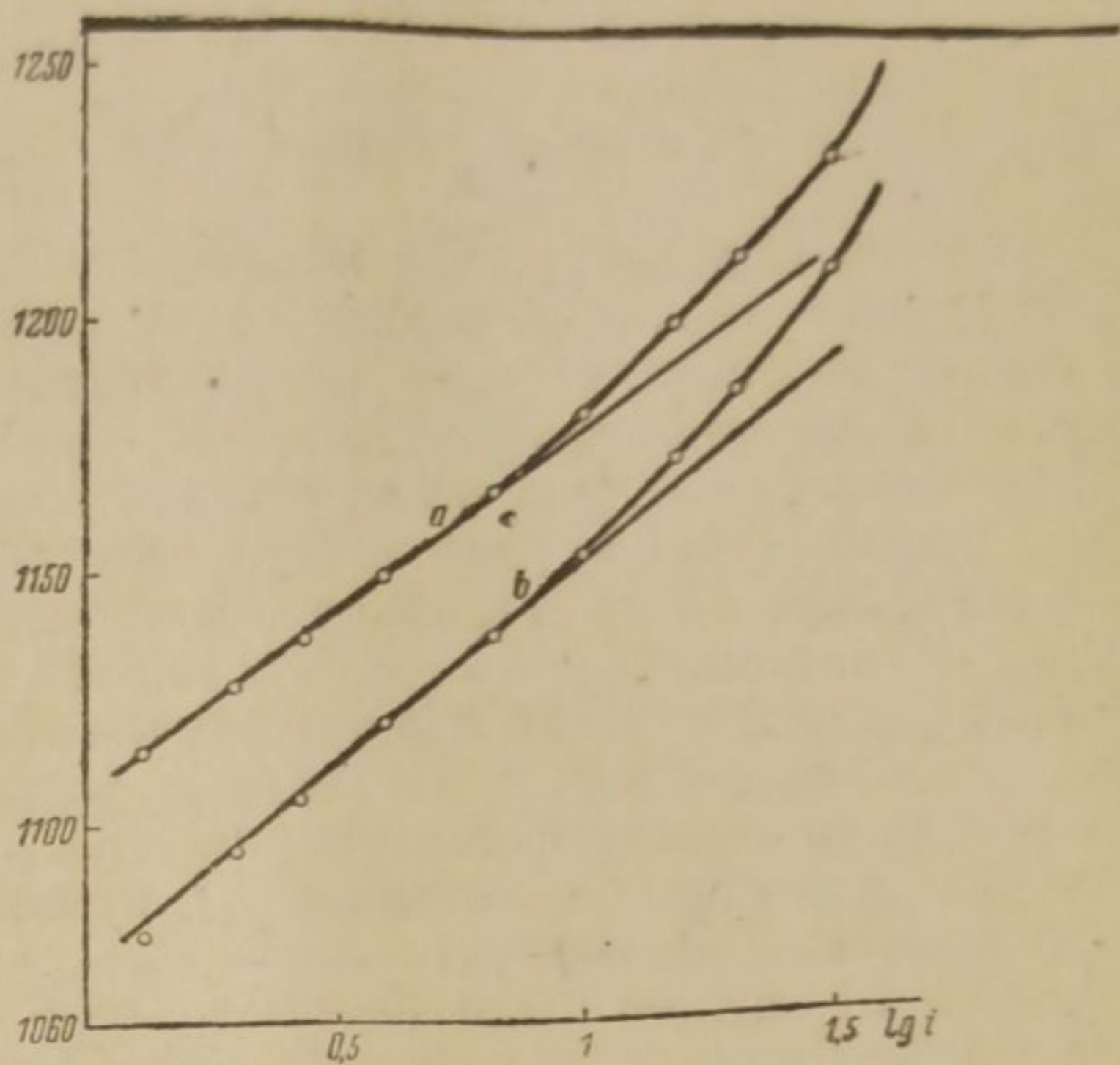


Рис. 4. Кривая *a* — для 0,4 N NiSO₄; кривая *b* — для 2,0 N NiSO₄

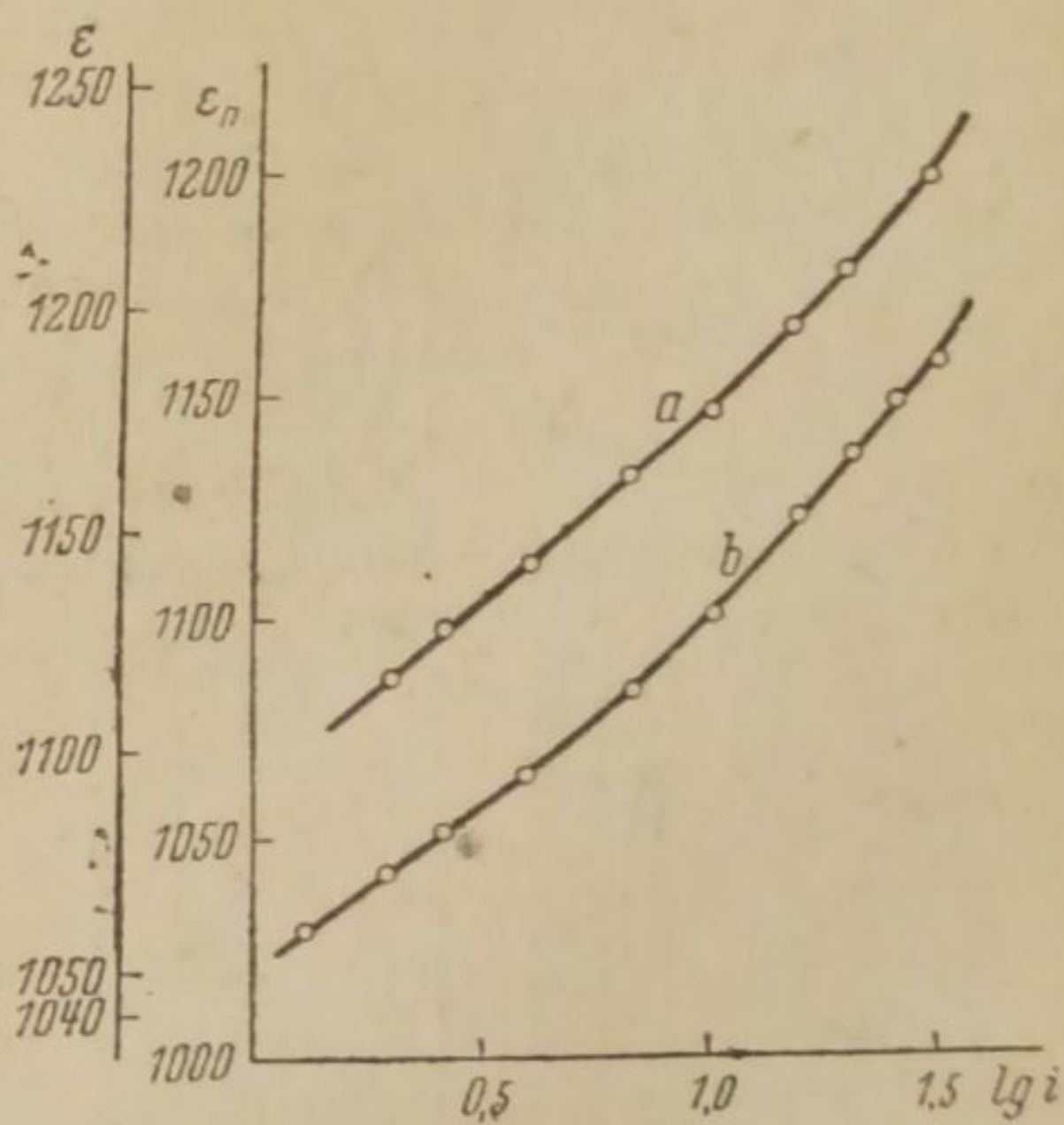


Рис. 5. Кривая *a* для опыта с перемешиванием (ϵ_n); кривая *b* — для опыта без перемешивания (ϵ)

плотность тока (см. рис. 3). В области малых токов (0,06—0,4 мА/см²) довольно хорошо соблюдается линейная зависимость η от $\lg i$, при больших плотностях тока (0,6 мА/см² и выше), однако, имеет место линейная зависимость $\frac{1}{\eta}$ от $\lg i$ (т. е. $\frac{1}{\eta} = a - b \lg i$). Это обстоятельство делает вероятным допущение, что стадии разряда иона и образования двухмерных зародышей кристалла имеют в данном случае сравнимые скорости. Вся кривая потенциал — плотность тока может быть представлена уравнением вида⁸:

$$i = K_1 C_{Me}^{2+} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon F \alpha_1}{2RT} \right\} - K_2 p_{\infty} \exp \left\{ \frac{\varepsilon F \alpha_2}{2RT} + \frac{\alpha}{RT(\ln K - \ln i)} \right\}.$$

Однако большое число констант и громоздкость этого уравнения затрудняют его непосредственную проверку на экспериментальных данных. В связи с этим целесообразнее выбрать несколько иной путь, а именно, руководствуясь предположением о сравнимости скоростей обеих указанных стадий, подобрать такие условия опыта, при которых преимущественно выступала бы одна из них, т. е. попытаться изменить механизм перенапряжения в желаемом направлении. Это может быть осуществлено, например, путем повышения температуры, так как в этом случае предельная плотность тока для кристаллизационных процессов k возрастает, роль последних снижается, но вместе с тем сохраняется линейная зависимость между ε и $\lg i$ (для каждой заданной T), причем предлогарифмический коэффициент ее увеличивается.

С этой целью были сняты кривые потенциал — плотность тока (в обезгаженных системах) для четырех температур: 0, 16, 55 и 60°. Данные этих опытов собраны в табл. 3 и представлены на рис. 6.

Таблица 3
Зависимость ε_{mV} от i для различных температур 2NNiSO₄ + 20 г/л Н₃ВО₃ + NaOH; pH = 5,2

Сила тока i mA	Катодный потенциал ε по отношению к Ag/AgCl электроду mV			
	0°C	16°C	55°C	60°C
0,067	1009	935,4	802	787
0,133	1027	954,4	822	814
0,200	—	965,5	833	824
0,333	1056	979,2	854	837
0,670	1080	997,6	875	861
1,333	1109	1020,7	901	888
2,000	1133	1035,0	915	906
2,670	1150	1044,0	924	918
4,000	1176	1061,8	938	933
6,670	1215	1083,6	956	951
10,000	1257	1104,9	971	966

Как видно из этого рисунка, высказанные выше предположения оправдываются. Если при температуре 16° линейная связь между ε и $\lg i$ сохраняется в интервале от 0,067 до 0,67 мА, то при понижении температуры до 0° она уже полностью отсутствует и, наоборот, при повышении температуры до 55 или 60° линейная зависимость распространяется на весь диапазон примененных токов.

Далее, угловые коэффициенты прямолинейных участков на кривых $\lg i$ в согласии с теорией замедленного разряда прямо пропорциональны абсолютной температуре. Средняя величина коэффициента $b = \frac{RT}{\alpha 2F}$, составляет 0,42. Значения b , подсчитанная из соотношения $b = \frac{RT}{\alpha 2F}$, составляет 0,42. Значения угловых коэффициентов сопоставлены в нижеследующей табл. 4.

Таблица 4

$t, ^\circ\text{C}$	16	55	60
$i_{\text{векс.}} \text{ мВ} \dots$	65	80	84
$i_{\text{вчисл.}} (\alpha_1 = 0,42) \dots$	69	78	80

Несколько пониженное значение α_1 по сравнению с обычной величиной этого коэффициента для водородного перенапряжения (0,5) может быть отчасти отнесено за счет того, что влияние замедленной кристаллизации ликвидировано не полностью. Кривые имеют более крутой подъем, чем тот, который был бы им свойственен при совершенном отсутствии ее. Нам кажется далее, что чрезвычайная чувствительность перенапряжения никеля к изменению температуры, констатированная ранее рядом исследователей, также находит свое объяснение в предположении сравнимости констант скоростей этих двух стадий.

Если повышением температуры удастся сделать ответственной за перенапряжение никеля преимущественно стадию разряда ионов, то при увеличении рН и, следовательно, «концентрации» коллоидальной гидроокиси никеля можно ожидать (при заданной температуре) обратного, т. е. усиления роли кристаллизационных процессов. Как видно из ниже приведенной таблицы, взятой из работы О'Сюлливана, увеличение рН в общем и целом (нельзя забывать о специфическом, стабилизирующем или коагулирующем влиянии природы добавки или буфера) ведет к увеличению предлогарифмического коэффициента.

Добавка	рН	b_{17°
Ацетат	4,4	0,064
»	5,3	0,087
Борат	5,9	0,106
»	6,2	0,110
»	6,4	0,137
Ион аммония	5,9	0,143
» »	6,3	0,145
» »	6,8	0,136
» »	7,0	0,146

В этой же связи, очевидно, находится весьма причудливое влияние различных ионов и других добавок на величину поляризации никеля. С одной стороны присутствие их может сказаться на скорости разряда ионов никеля в направлении, предусмотренном теорией А. Н. Фрумкина¹⁵, с другой стороны, они оказывают то или

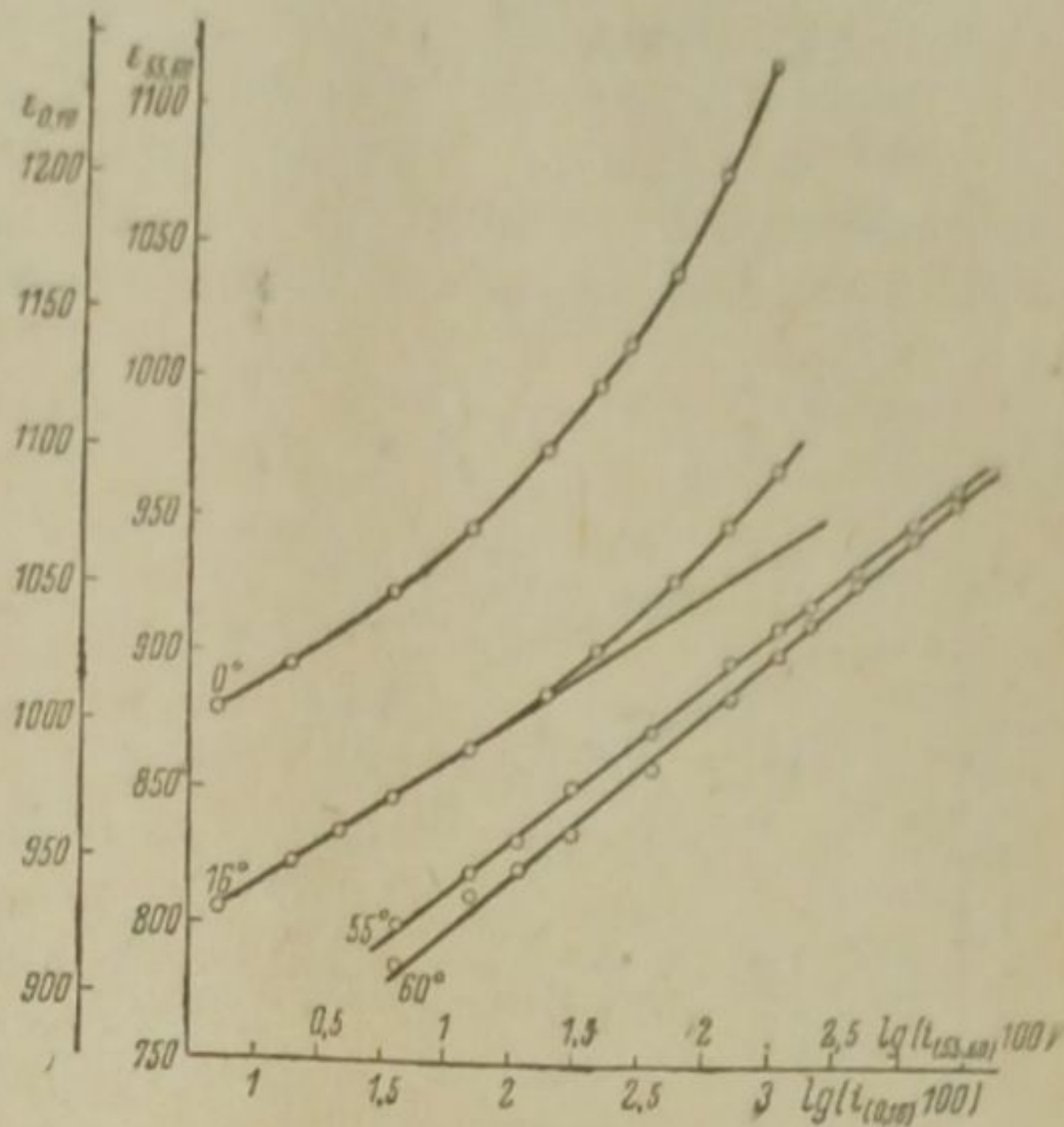


Рис. 6

инное воздействие на «концентрацию» коллоидальной гидроокиси никеля в прикатодном слое электролита и этим самым влияют на скорость кристаллизационных процессов.

Наконец, известный интерес представляет также сравнение кривых потенциал — температура для различных плотностей тока. Результаты таких измерений (в обезгаженных системах) для сил тока 0,333 и 10,0 мА представлены на рис. 7 (кривые *a* и *b*). Указанные значения *i* выбраны таким образом, что первое из них лежало при $t = 16^\circ$ в области замедленного разряда, второе же при $t < 16^\circ$ в области замедленной кристаллизации. Из рисунка видно, что в то время как для малых сил тока (*b*) зависимость ϵ от температуры прямо-

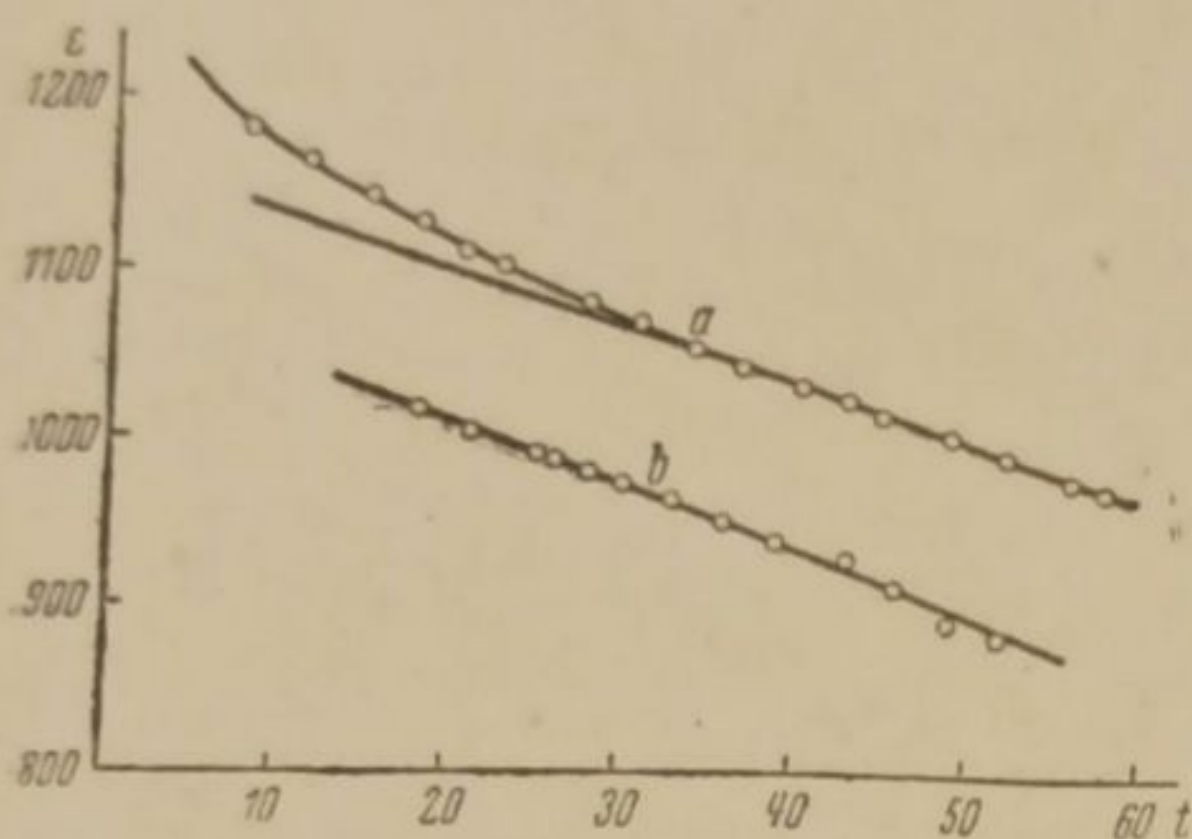


Рис. 7

линейна, аналогичная зависимость для силы тока в 10 мА (*a*) явно искривлена и переходит в прямолинейную лишь с температуры, равной $35-40^\circ$, начиная с которой наблюдается уже прямолинейный ход на всех участках кривой $\epsilon - \lg i$. Таким образом кривая $\epsilon - t^\circ$ позволяет проследить, как с повышением температуры расширяется область, в которой замедленный разряд имеет преимущественное значение.

Суммируя вышеизложенное, мы приходим к выводу, что стадии разряда и кристаллизации имеют при катодном осаждении никеля сравнимые скорости и каждая из них в той или иной степени определяет его перенапряжение.

Выводы

1. Экспериментально исследованы в обезгаженных системах зависимости перенапряжения никеля от плотности тока и температуры. В дополнительных опытах (без обезгаживания) изучено влияние перемешивания и концентрации Ni^{2+} .
2. На основании анализа полученных данных и сопоставления их с имеющимися в литературе сделано заключение, что стадии разряда и кристаллизации имеют при катодном осаждении никеля (из растворов простых солей) сравнимые по величине константы скорости и каждая из этих стадий в той или иной степени ответственна за перенапряжение.

Свердловск
Уральский индустриальный институт
Лаборатория теоретической электрохимии

Поступило в редакцию
14 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. O'Sullivan, Trans. Farad. Soc., **26**, 89, 533, 540, 1930.
2. Macnaughtan a. Hotherhall, Trans. Farad. Soc., **24**, 497, 1928; 387, 1928; Macnaughtan a. Hammond, *ibid.*, **27**, 633, 1931; **26**, 481, 1930; Macnaughtan, Gardam a. Hammond, *ibid.*, **29**, 729, 1933; Gardam a. Macnaughtan, *ibid.*, **29**, 755, 1933.
3. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., (A) **157**, 165, 1931.
4. Brandes, Z. physik. Chem., (A), **142**, 97, 1928; **155**, 466, 1931.
5. Hoekstra, Dissert. Amsterdam, 1932; Coll. Trav. Chim. Tchechoslov., **6**, 17, 1934.

6. Le Blanc, Trans. Farad. Soc., 9, 251, 1914; F. Foerster, Z. Electroch., 22, 85, 1916; Isgarishev u. Berkman, ibid., 23, 40, 1922; F. Foerster u. Krüger, ibid., 33, 416, 1927; M. Volmer, Phys. Z. Sowjetun., 4, 358, 1933.
7. O'Sullivan, loc. cit; Kohlschütter, Trans. Am. El. Soc., 45, 129, 1924.
8. Лошкарев и Есин, Журнал физич. химии, 11, 410, 1938.
9. Colombier, C. R., 193, 273, 408, 1934.
10. Georgi, Korrosion und Metallschutz, № 11, 302, 1933.
11. Foerster u. Georgi, Z. physik. Chem., (A) Bodenst. Festb., 453, 1931.
12. S. Glasstone, J. Chem. Soc., London, 2, 887, 1926.
13. М. Прокурнин и А. Фрумкин, Z. physik. Chem., (A), 155, 29, 1931.
14. О. Есин и А. Левин, Журнал общей химии, 5, 1302, 1935.
15. А. Фрумкин, Z. physik. Chem., (A) 164, 121, 1933; Левина и Заринский, Журнал физич. химии, 9, 491, 1937; 10, 586, 1937.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ВЫДЕЛЕНИИ
РТУТИ НА ТАНТАЛЕ

И. М. Малкин

Причины, вызывающие перенапряжение при электролитическом выделении металлов, изучены далеко неполно. Выводы о механизме разряда металлических ионов крайне разноречивы. По Леблану перенапряжение связано с работой разрушения комплексов и сольватов разряжающихся ионов, Кольшюттер и Вильемье¹ считают, что перенапряжение связано с кристаллизацией, которая затрудняется при введении добавок, особенно коллоидных. При определенных условиях коллоидные образования могут возникнуть и из гидроокиси разряжающегося металла. Фольмер² при исследовании разряда цинка на цинковых электродах различной структуры приходит к выводу, что перенапряжение обусловлено затрудненностью образования центров кристаллизации. Эрдей-Груц и Фольмер³ считают, что причиной перенапряжения может явиться одна из следующих стадий выделения металлов: разряд ионов, образование двухмерных, либо трехмерных металлических зародышей или слоеобразный рост кристаллов. Лучшее схождение с опытом дало уравнение, выведенное в предположении, что замедленным процессом, определяющим перенапряжение, является слоеобразный рост кристаллов. Брандес⁴ в своей работе с растворами солей CdSO_4 и ZnSO_4 на платиновом и ртутном электродах и с AgNO_3 на платиновом электроде считает, что ионы металла, притянутые электрическим полем к электроду, не могут разрядиться на любом месте электрода. Ионы вступают в двойной слой и перемещаются в последнем до встречи с активным местом растущего кристалла, на котором и происходит разряд. Необходимая для этого энергия активации определяет перенапряжение. Гекстра⁵, работая с соскабливанием электрода при выделении твердых металлов Ag , Cu , Sn и Pb нашел прямолинейный ход $I-V$ кривой. Он считает, что в тех случаях, когда находят прямолинейный ход кривой в координатах $E - \lg D$, учитывают плотность тока, отличную от фактической, ввиду непрерывного изменения поверхности электрода осаждающимся металлом. Самарцев и Евстропьев⁶ при исследовании поляризации платинового электрода в водных растворах солей Cd , Cu , Pb и Hg , а также AgNO_3 в пиридине нашли, что катодная поляризация в первый момент включения тока более отрицательна, чем в последующий момент. Авторы считают, что получающийся минимум кривой поляризации во времени связан с образованием металлических зародышей. Аналогичным образом объясняют Есин и Левин⁷ резкое понижение потенциала поляризации медного катода в растворе своих ионов при малых плотностях тока.

При разряде ионов ртути на ртути из водных растворов простых солей Фольмер⁸ нашел, что перенапряжение отсутствует. Есин и Алфимова⁹ в водном растворе цианистой ртути установили наличие перенапряжения и считают его зависящим от замедленного разряда ионов. Эрдей-Груц и Вик¹⁰ при исследовании разряда ртути на посторонних электродах нашли, что перенапряжение тем больше,

чем меньше активность электродов. При этом они принимают, что перенапряжение связано с образованием металлических зародышей. Работа образования ртутного зародыша идеально круглой формы на абсолютно несмачиваемом электроде представлена выражением:

$$W = \frac{16 \pi M^2 \sigma^3}{3d^2 F^2 \epsilon^2},$$

где W — работа образования зародыша, M — молекулярный вес ртути, σ — поверхностная энергия на границе ртуть/среда, F — число Фарадея, ϵ — перенапряжение, d — плотность ртути.

Эта зависимость дает основание считать, что введение поверхностно активных добавок, изменяющих поверхностную энергию ртуть/среда, должно определенным образом изменять перенапряжение. Примерный расчет по приведенной формуле показал, что изменение поверхностной энергии на границе ртуть/среда на 1 эрг/см^2 должно отвечать изменению перенапряжения на $1,2-1,3 \text{ mV}$. Нам казалось интересным проверить это на разряде ртути при введении поверхностно активных добавок.

Экспериментальная часть

Как и в цитированной работе Эрдей-Груца и Вика, исследования велись с уксуснокислой закисью ртути.

Соль получалась из химически чистых азотнокислой закиси ртути и уксуснокислого натрия. Многократной декантацией дважды перегнанной водой достигалось полное удаление следов NO_3 иона.

Были исследованы: насыщенный водный раствор указанной соли без добавок, с добавкой 3% масляной кислоты, с добавкой изоамилового алкоголя до насыщения и насыщенный раствор соли в смеси равных объемов воды и метилового алкоголя. Ко всем растворам прибавлялась ледяная уксусная кислота с таким расчетом, чтобы концентрация ее в растворе была $1N$. Метиловый алкоголь марки Кальбаум перед употреблением перегонялся. Изоамиловый алкоголь был получен фракционированной разгонкой продажного изоамилового алкоголя. Применялась фракция с температурой кипения $131-132^\circ$. Масляная кислота была химически чистой. Измерения производились обычным компенсационным методом. Нулевым инструментом служил гальванометр системы Гартманн и Браун. Сила тока измерялась гальванометром чувствительностью $0,62 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ на 1° шкалы. Ртуть, служившая анодом, помещалась на дно реакционного сосуда (рис. 1). Катод вводился через трубку A и плотно прижимался к капилляру трубки B , в которую помещался электрод сравнения. Контакт с анодом осуществлялся через платиновый впай D . Сравнительным электродом служила амальгамированная платиновая проволока $2,2 \text{ см}$ длиной и 1 мм диаметром. Ртуть, служившая анодом, очищалась от примесей металлов и других загрязнений взбалтыванием с 20% раствором KOH , после чего она промывалась водой, азотной кислотой, снова водой и, наконец, перегонялась в вакууме. Поверхность анода равнялась $3,5 \text{ см}^2$. Катодом служила пластинка танталовой жести, вклеенная пицеином в стеклянную трубку. Погружавшаяся в раствор поверхность равнялась $0,2 \text{ см}^2$. Катод перед каждым опытом обрабатывался не меньше трех часов концентрированной азотной кислотой, после чего тщательно мылся водой, затем споласкивался исследуемым раствором.

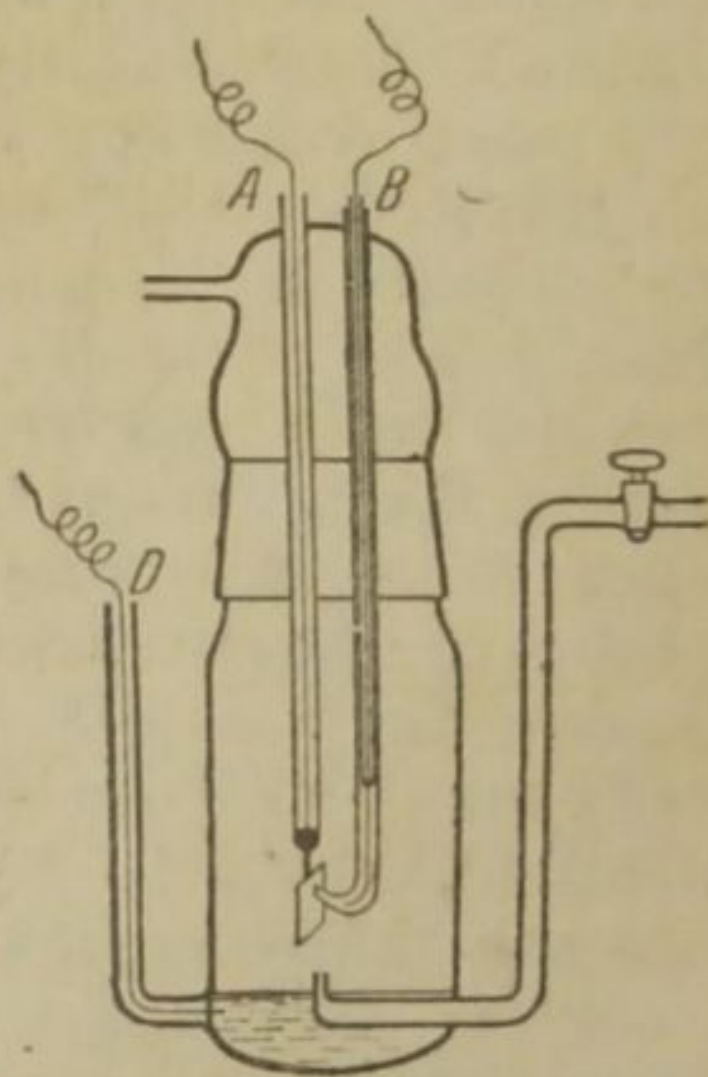


Рис. 1

Для устранения растворенных газов перед измерением через раствор в течение 2 час. продувался водород. Перемешивание раствора во время опыта также производилось водородом. Скорость продувания регулировалась краном так, что дальнейшее усиление продувания не сказывалось на величине измеряемого потенциала. Водород получался электролитически и перед поступлением в реакционный сосуд проходил через кислый раствор бихромата калия, щелочный раствор пирогаллола, печь с платинированным асбестом и промывалку с раствором испытуемого электролита.

Для сопоставления с данными Эрдей-Груца и Вика были измерены потенциалы покоя. Потенциалы электрода сравнения и ртутного анода, измеренные в водном растворе исследуемой соли, были равны между собой, обнаруживали постоянство и составляли 0,656 V против нормального водородного электрода. Эрдей-Груц и Вик для этого случая приводят потенциал, равный 0,67 V. Потенциал танталового электрода при введении в водный электролит менял свое значение на протяжении часа и больше. Его потенциал колебался от +0,55 до +0,41 V против нормального водородного электрода, что соответствует от -0,11 до -0,25 V против амальгамы платины, по отношению к которой производились все измерения. Аналогичная картина наблюдалась с танталовым электродом и в остальных ис-

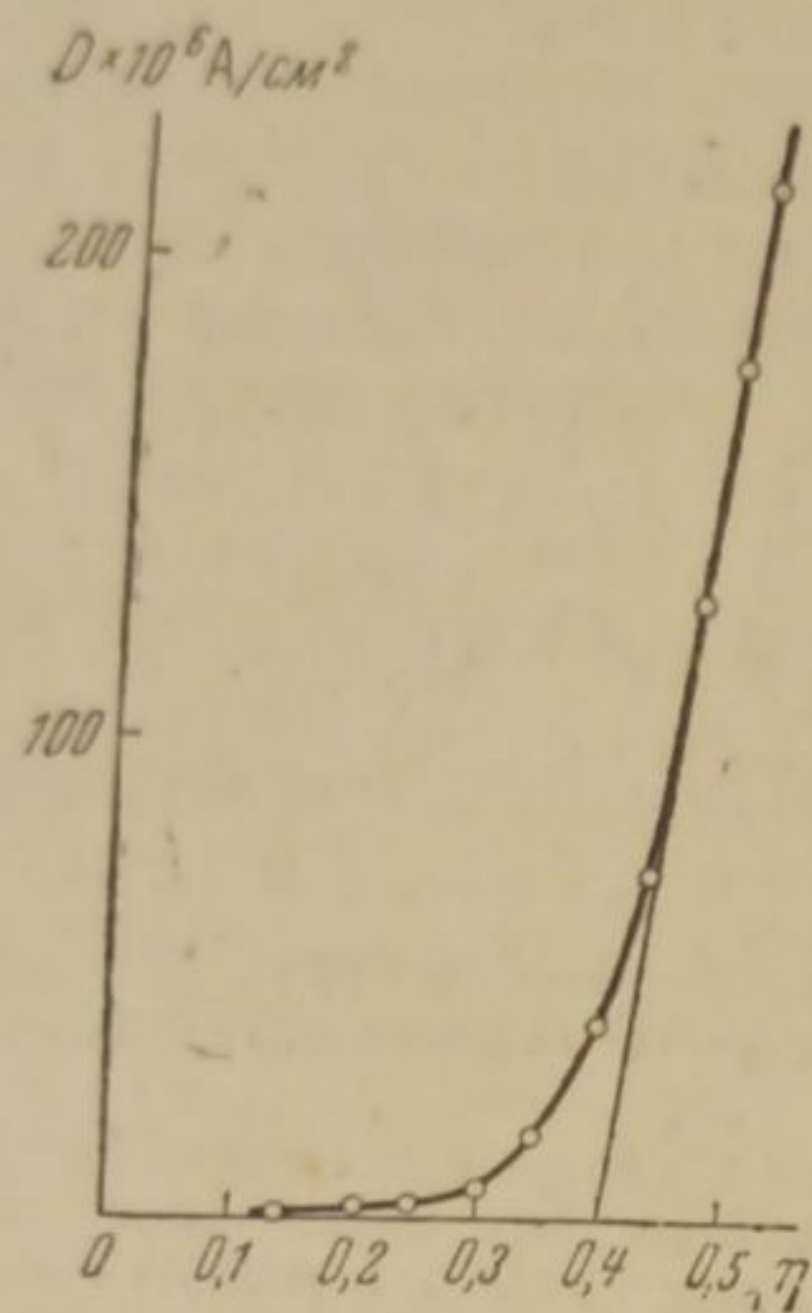


Рис. 2

Таблица 1

$D \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$	η	$-\lg D$
1,2	0,149	5,92
2,8	0,205	5,54
3,4	0,250	5,47
6,5	0,298	5,19
18,6	0,347	4,73
41,8	0,397	4,38
72,9	0,442	4,14
127,0	0,482	3,90
174,0	0,507	3,76
208,0	0,532	3,68

следованных растворах. В спиртоводном растворе были наблюдаемы более отрицательные потенциалы покоя, достигавшие -0,28 V относительно амальгамы платины.

Нами было измерено перенапряжение при разряде ионов ртути на тантале в диапазоне кажущейся плотности тока 10^{-6} — $2 \cdot 10^{-4}$ A/cm². Несколько измерений, проведенных при плотностях тока $7 \cdot 10^{-4}$ A/cm² показали, что ход кривой в координатах η — D остается без изменений. В координатах η — $\lg D$ при плотностях от $1 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ A/cm² и выше, чем $2 \cdot 10^{-4}$ A/cm², ход прямой нарушается. В смеси равных объемов метилового алкоголя и воды при плотностях тока $7 \cdot 10^{-5}$ A/cm² начинается область предельного тока. При дальнейшем повышении потенциала начинается новая плавная кривая, связанная, повидимому, с началом совместного выделения ртути и водорода.

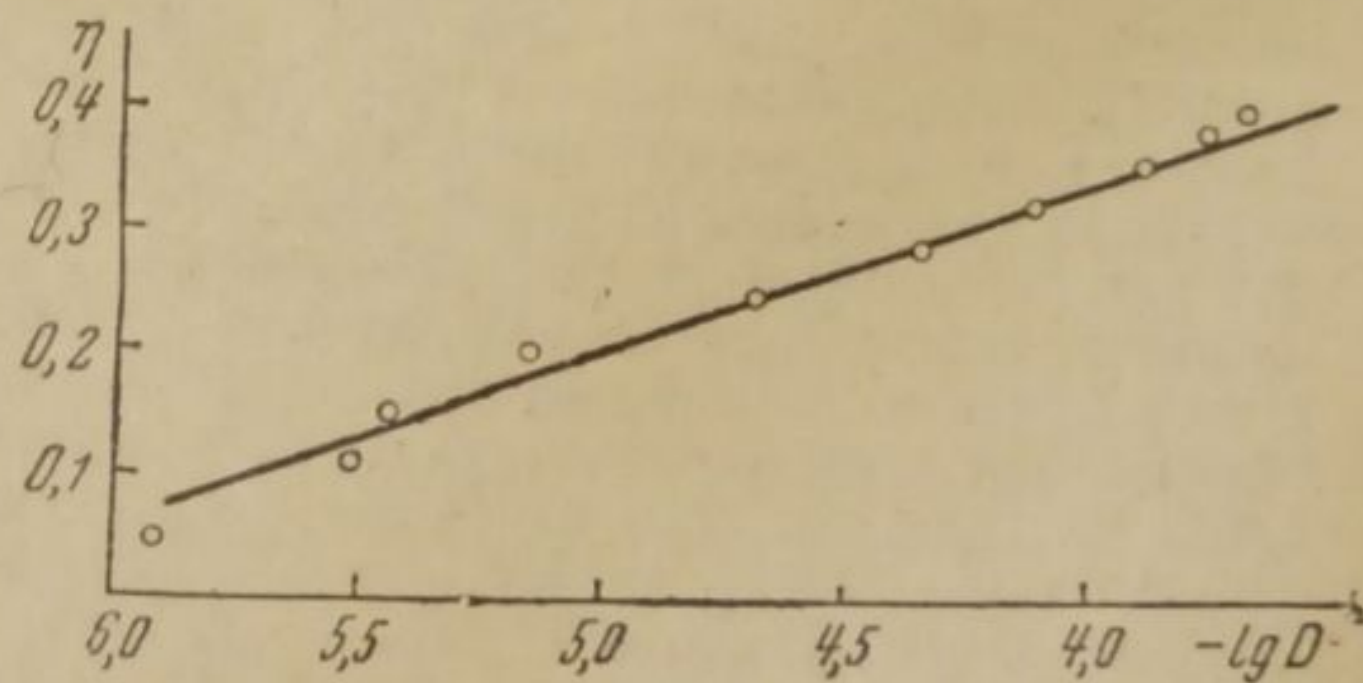


Рис. 3

Измерения в водном растворе. В табл. 1 и на рис. 2 и 3 приведены результаты измерений. Нулевые значения перенапряжения η_0 , полученные экстраполяцией кривых η — D до нулевой плотности тока, колеблются в пределах 0,32—0,40 V. Кривые рис. 3 хорошо удовлетворяют полулогарифмической зависимости. Угловым коэффициентом, характеризующим наклон, колеблется в интервале 0,08—0,18.

Измерения с добавкой масляной кислоты. Результаты измерений в водном насыщенном растворе уксусно-кислой закиси ртути, подкисленной уксусной кислотой до 1 N концентрации с добавкой 3% масляной кислоты, показали очень хорошую воспроизводимость. Значение нулевого перенапряжения равнялось 0,28 V. Угловой коэффициент колебался в пределах 0,09—0,11. Эти резуль-

Таблица 2

$D \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$	η	$-\lg D$
4,0	0,162	5,40
6,2	0,183	5,21
9,2	0,198	5,0
18,6	0,231	4,73
48,0	0,269	4,32
62,0	0,301	4,21
96,1	0,316	4,02
173,5	0,337	3,76
254,0	0,363	3,59

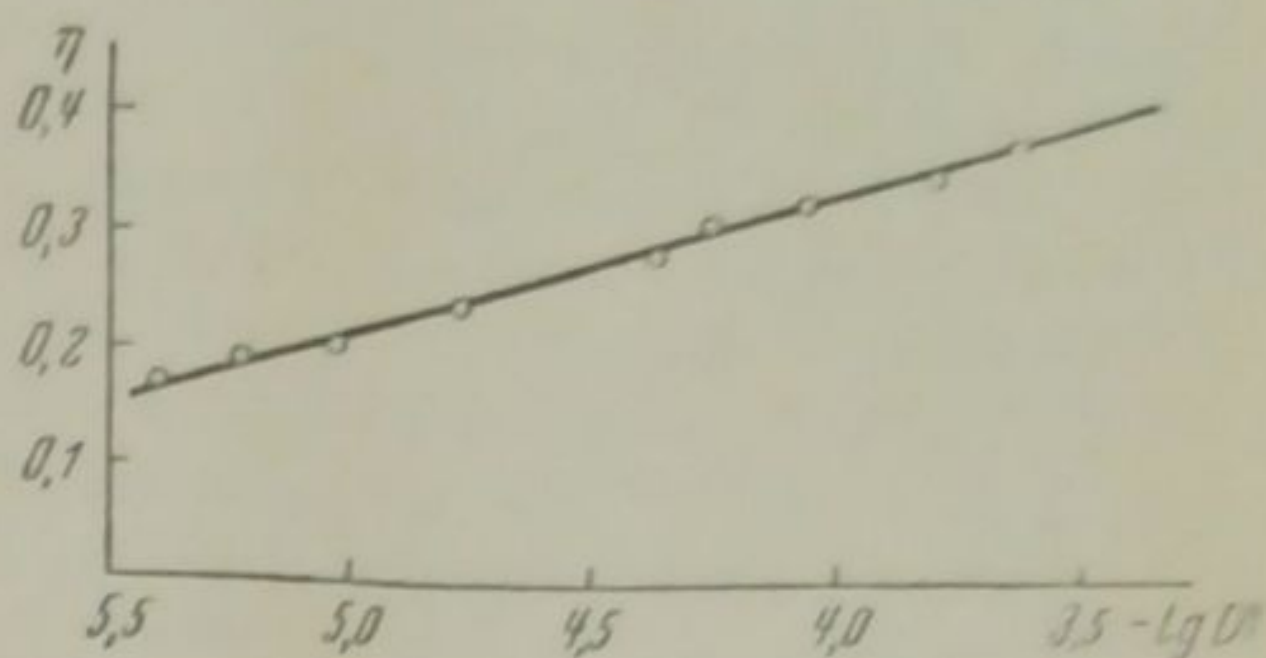


Рис. 4

таты приведены в табл. 2 и на рис. 4.

Измерения с изоамиловым алкоголем. В табл. 3 и на рис. 5 представлены результаты опыта, типичного для водного раствора уксуснокислой закиси ртути и 1 N уксусной кислоты с добав-

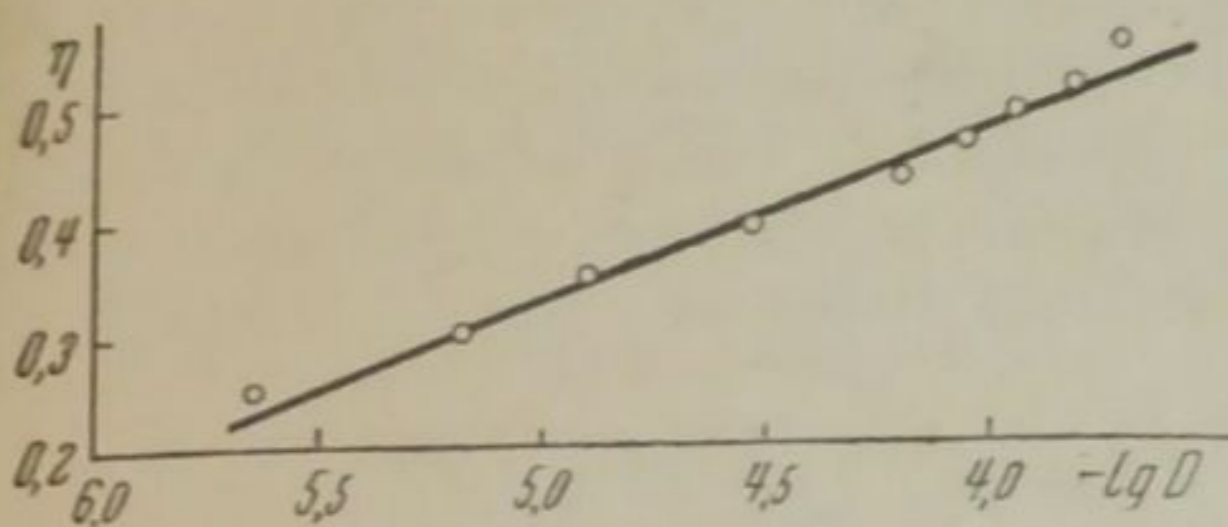


Рис. 5

Таблица 3

$D \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$	η	$-\lg D$
2,2	0,250	5,66
6,2	0,299	5,21
11,2	0,349	4,95
26,3	0,394	4,58
55,7	0,442	4,25
80,5	0,473	4,10
105,0	0,503	3,98
145,5	0,530	3,84
186,0	0,570	3,73

кой изоамилового алкоголя. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными в водном растворе без добавок, значение нулевого перенапряжения колеблется от 0,32 до 0,40 V, а угловой коэффициент от 0,13 до 0,19.

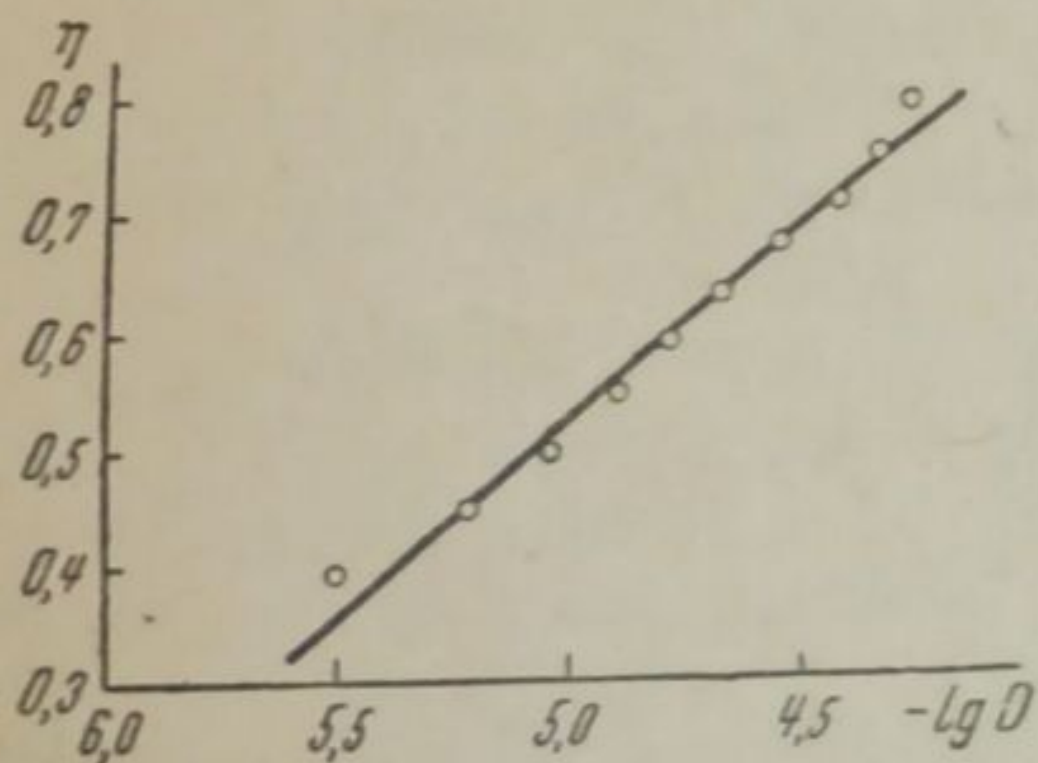


Рис. 6

Таблица 4

$D \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$	η	$-\lg D$
1,3	0,351	5,91
3,1	0,397	5,51
5,9	0,450	5,23
8,7	0,496	5,06
12,1	0,545	4,92
15,5	0,590	4,81
20,1	0,632	4,70
27,2	0,678	4,57
36,0	0,718	4,44
43,0	0,757	4,36
49,6	0,809	4,30

Измерения в спиртоводной смеси. Результаты измерений в спирто-водном растворе приведены в табл. 4 и на рис. 6. Значения нулевого перенапряжения значительно выше, чем в осталь-

ных растворах, и достигает 0,46—0,60 V. Коэффициент b также повышеи и колеблется в пределах 0,33—0,37. Расхождение между величинами η_0 и b для спиртоводного раствора и остальных растворов нам кажется возможным объяснить влиянием раствора на емкость электрода (см. ниже).

Расхождения между значением величины перенапряжения, полученным нами (0,32—0,40 V), и приведенным в указанной работе Эрдей-Груца и Вика (0,059—0,063 V) побудили нас применить дополнительную обработку танталового катода. Электрод помещался после указанной выше обработки в водный раствор 1 N уксусной кислоты и поляризовался анодно при потенциале 12 V до прекращения заметного выделения газа. После этого электрод помещался в реакционный сосуд и поляризовался катодно в водном растворе исследуемой соли. Величина перенапряжения значительно возрастала. Ход $\eta - D$ и $\eta - \lg D$ кривых полностью совпадает с ходом кривых для

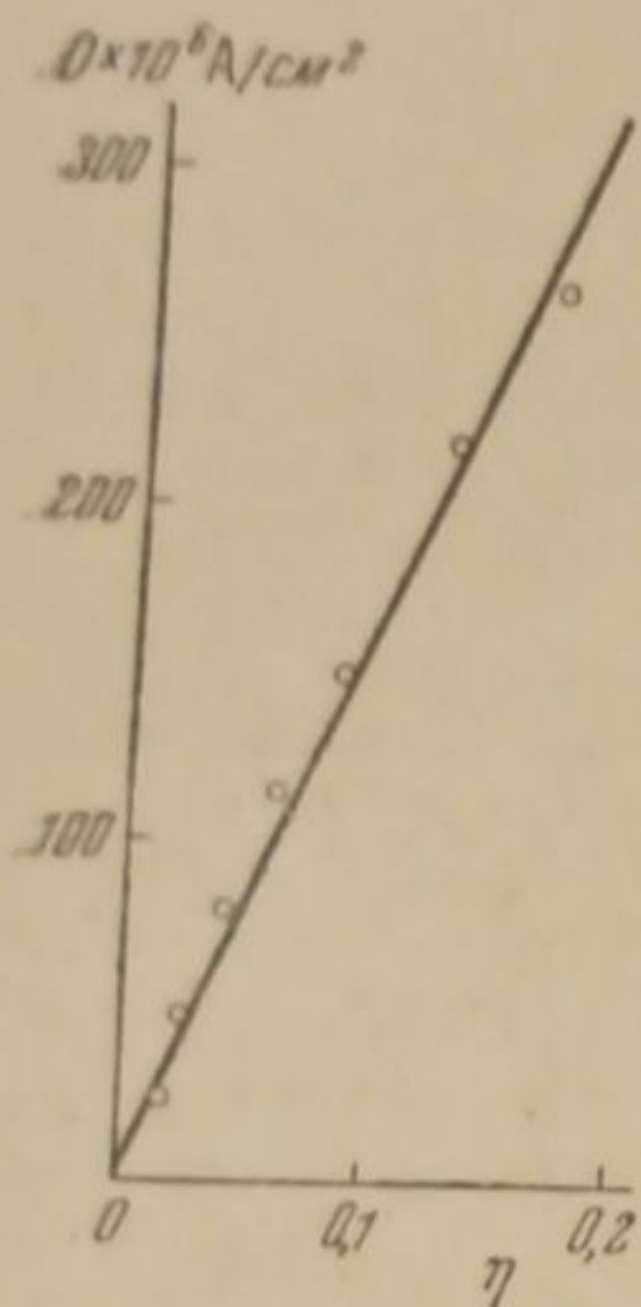


Рис. 7

спиртоводного раствора. При длительной катодной обработке танталового электрода в уксусной кислоте выделение ртути наблюдается при потенциале 0,01 V и ниже. Кривая зависимости силы тока от напряжения имеет незначительный изгиб. При экстраполяции кривой до нулевой плотности тока прямая пересекает ось абсцисс около нуля (рис. 7). Наклон прямой от опыта к опыту несколько изменялся. Таким образом рост перенапряжения при анодной поляризации тантала следует, очевидно, рассматривать как процесс упрочнения пленки, а снижение перенапряжения при обработке катодной поляризацией в уксусной кислоте как разрушение последней.

Обсуждение результатов

Как показал Фольмер⁸, ртуть на ртутном электроде разряжается без перенапряжения. Таким образом при выделении ртути на индифферентном электроде по мере роста числа капель поведение испытуемого электрода должно приближаться к поведению ртутного, и перенапряжение должно снижаться.

Для объяснения наблюдающегося высокого потенциала Эрдей-Груц и Вик принимают, что на ртутных капельках устанавливается концентрационная поляризация, соответствующая потенциалу, господствующему на индифферентном электроде. Это не дает возможности объяснить высокие значения потенциалов, найденные нами на тантале, который за время опыта покрывался видимым покровом ртути.

Наблюдающийся во всех испытанных нами растворах линейный ход кривых зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока позволяет предположить, что перенапряжение ртути на тантале, покрытом пленкой, определяется замедленным разрядом, согласно теории Эрдей-Груца и Фольмера для разряда H^+ -ионов. Значение b должно зависеть от емкости двойного слоя, в котором пленка на тантале играет решающую роль. Влияние последней на разряд H^+ -иона на тантале Фольмер принимает для объяснения повышенного значения b .

Так как испытуемый электрод всегда обрабатывался азотной кислотой, то вполне вероятно фиксация пленки на нем. Из наших опытов с последующей обработкой танталового электрода в уксус-

ной кислоте катодной и анодной поляризацией следует, что пленка может изменяться и, очевидно, влиять на условия разряда в двойном слое¹⁾.

Изменение емкости тантала, как это показал Шульц¹¹⁾, существенно зависит от его формирования и раствора, в котором он исследуется. Тантал, анодно сформированный в смеси уксусной кислоты и уксусно-кислого калия в течение часа, показывал различную емкость в зависимости от рода раствора, влияние же концентрации было незначительным. Последнее позволяет объяснить полученные различные (средние) значения b во всех примененных растворах.

Из данной Эрдей-Груцовой и Виком¹⁰⁾ энергии образования зародыша $2 \cdot 10^{-12}$ эрг можно показать, при помощи простого расчета²⁾, что на образование зародыша требуется 4 электрона, способные разрядить 2 Hg_2^{2+} . Нам кажется неубедительным применять закономерности, известные для поверхностного натяжения на границе двух фаз, к случаю, где одна фаза состоит из столь ограниченного числа частичек. Результаты наших опытов показали отсутствие параллелизма между величиной перенапряжения и поверхностным натяжением ртуть/среда.

Выводы

1. Исследовано перенапряжение ртути на тантале при электролизе уксуснокислой закиси ртути из водного раствора без добавок и с добавками поверхностно активных веществ.
2. Найдено, что для исследованных растворов перенапряжение не находится в определенной зависимости от поверхностного натяжения на границе ртуть/среда.
3. Показано влияние способа формирования тантала на перенапряжение.
4. Полученные результаты позволяют считать, что перенапряжение ртути на тантале, обработанном в концентрированной азотной кислоте, обусловлено замедленным разрядом и находится в согласии с теорией Эрдей-Груца и Фольмера.

Днепропетровск
АН УССР
Институт физической химии
им. акад. Л. В. Писаржевского
Отделение электрохимии

Поступило в редакцию
31 мая 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Kohlshutter u. Vuilleumier, Z. Elektrochem., **24**, 300, 1918.
2. M. Volmer, Z. physik. Chem., (A) **139**, 597, 1928.
3. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., (A) **157**, 165, 1931.
4. Brandes, Z. physik. Chem., (A), **152**, 97, 1929.
5. Heckstra, Rec. Trav. Chim., **50**, 339, 1931.
6. Самарцев и Евстропьев, Журнал физич. химии, **5**, 854, 1934.
7. Есин и Левин, Журнал физич. химии, **5**, 1302, 1935; **9**, 269, 1937.
8. Фольмер, Журнал физич. химии, **5**, 319, 1934.
9. Есин и Алфимова, Журнал общей химии, **7**, 2030, 1937.
10. Erdey-Gruz u. Wick, Z. physik. Chem., (A) **162**, 63, 1932.
11. Schupp, Z. Elektrochem., **39**, 731, 1933.

¹⁾ Кислотоупорность тантала также объясняют существованием на нем пленки. Это подтверждается поставленными нами опытами. При катодной поляризации тантала в азотной кислоте металл вскоре после наложения тока начал бурно растворяться. Растворение, повидимому, началось после того как водород разрушил пленку.

²⁾ В пересчете на кулон-вольты $2 \cdot 10^{-12}$ эрг составляют $2 \cdot 10^{-19}$ кулон-вольт. Для рассчитанного ими потенциала перенапряжения (0,33 V) это дает в кулонах величину, равную $\frac{2 \cdot 10 \text{ кулон-вольт}}{0,33 \text{ V}} = 6,6 \cdot 10^{-19}$ кулонов. Зная, что на разряд одного одновалентного иона требуется $1,59 \cdot 10^{-19}$ кулонов, можно получить искомую величину.

ПОТЕНЦИАЛ АМАЛЬГАМЫ ЛИТИЯ И АКТИВНОСТЬ ИОНА ЛИТИЯ В ИЗОАМИЛОВОМ СПИРТЕ

Ф. И. Трахтенберг

Определение коэффициентов активности электролитов в неводных растворах методом измерения электродвижущих сил, в случае применения амальгамных электродов, затрудняется их аномальным поведением. Примерами этому служат работы Вольфендена и др.¹, определявших потенциалы амальгамы натрия в метиловом спирте, и Улиха и Шпигеля², определявших потенциалы тех же электродов в ацетонитриле.

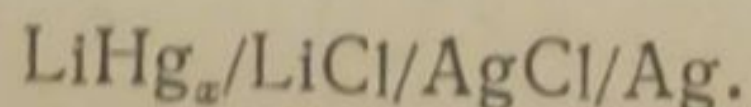
Их исследования показали, что аномалии, приписываемые электродным процессам, приобретают особенно большое значение в области малых концентраций. Благодаря этому становится невозможным определение нормальных потенциалов и коэффициентов активности. В ряде исследований амальгамные электроды ведут себя нормально. Применимость формулы Нернста к амальгамам щелочных металлов следует из работ Кади³ и Ричардса⁴ в пиридине, Льюиса и Кейса⁵ в этилаmine, Бента и Гельфилана⁶ в эфире, Плескова и Моносзона⁷ в аммиаке, Макфарлана и Гартли⁸ в метиловом и этиловом спиртах и Эрдей-Груца⁹ в этиловом спирте и пиридине. Электродными потенциалами амальгамных электродов лития в неводных растворителях занимались ранее Макфарлан и Гартли⁸, Эрдей-Груц⁹, Шпигель и Улих¹⁰. Первые определяли потенциалы амальгамы лития для одной концентрации хлористого лития в этиловом спирте и для двух концентраций в метиловом спирте. Применимость формулы Нернста они проверяли, пользуясь известным уравнением

$$E_0 = E + \frac{2RT}{F} \ln mf,$$

в которое подставляли вместо неизвестных значений коэффициентов активности хлористого лития коэффициенты активности хлористого водорода в том же растворителе, полагая равенство их значений. Эрдей-Груц проверял формулу Нернста в разбавленных амальгамах лития, Шпигель и Улих определяли активность хлористого лития в ацетонитриле и показали применимость теории Дебая и Гюккеля. Их результаты находятся в хорошем согласии с прежними измерениями автора и А. И. Бродского¹¹ с помощью распределения. Сравнение разностей свободных энергий, вычисленных по известной зависимости

$$\Delta F = \frac{e^2 z^2}{2l} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1)$$

с опытом обнаруживает расхождение для иона лития. Поэтому с целью дальнейшего изучения поведения амальгамных электродов лития в растворителях с малой диэлектрической постоянной и определения коэффициентов активности хлористого лития в изоамиловом спирте, методом электродвижущих сил, велись определения электродвижущих сил цепей



Сопоставление коэффициентов активности хлористого лития в изоамиловом спирте, найденных раньше из распределения, со значениями их из электродвижущих сил даст указание на поведение литиевого амальгамного электрода в этом растворителе.

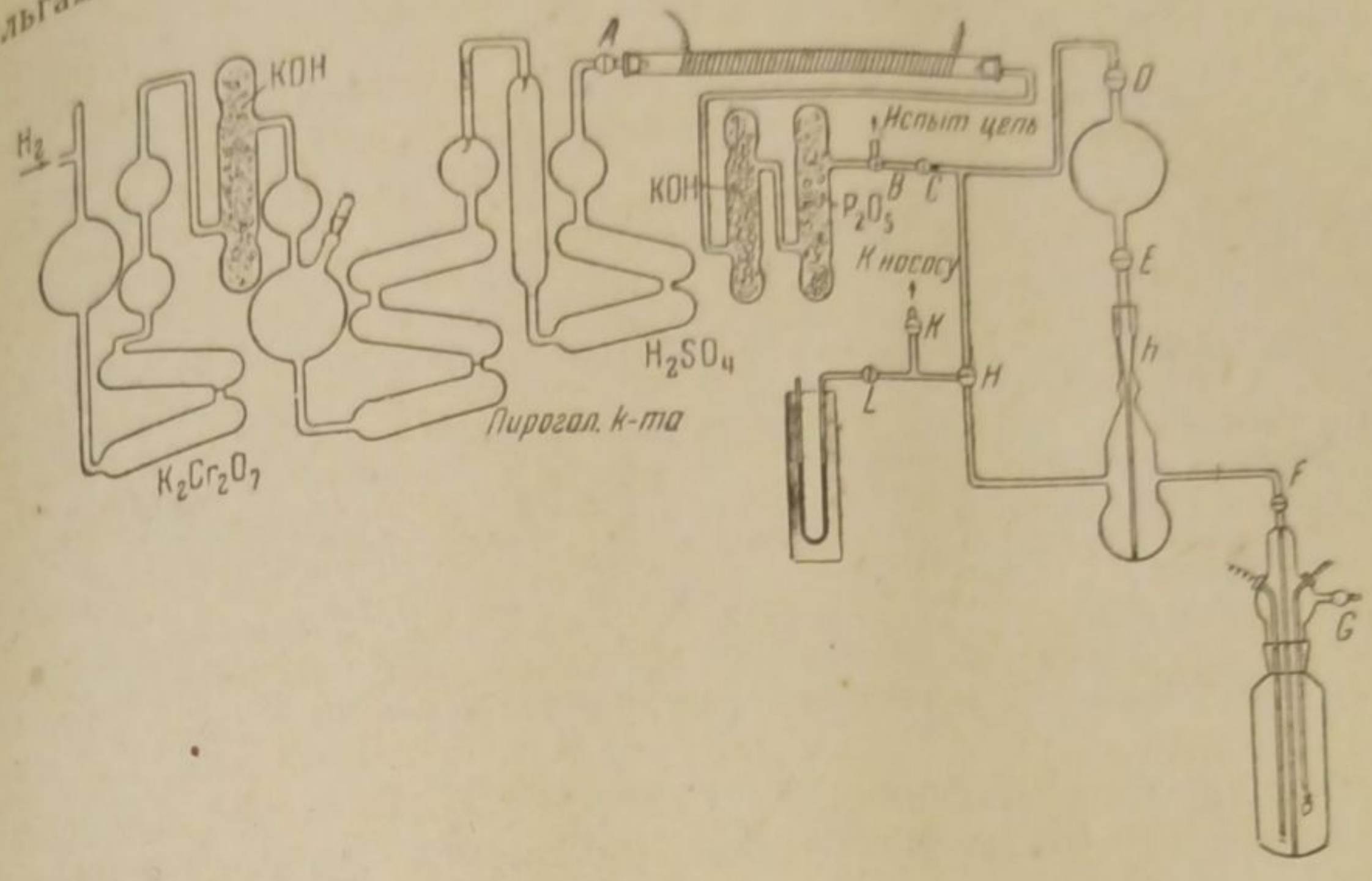


Рис. 1

Амальгама лития получалась электролитически из раствора безводного хлористого лития в пиридине. В качестве катода применялась ртуть, анодом служила угольная пластинка¹⁾. Электролиз велся 10—12 час. при начальной силе тока около 0,1 А, которая быстро падала до 0,05—0,02 А, несмотря на частое перемешивание амальгамы. Вакуумная установка для получения амальгамы была аналогична применявшейся Ричардсом⁴ (рис. 1). Все соединения в установке спаивались или были на шлифах. Водород получался электролитически. Очистка его производилась последовательно раствором бихромата калия, твердым едким кали, пираголловой кислотой, серной кислотой, нагретым платинированным асбестом, твердым едким кали и фосфорным ангидридом. Хлористый литий был получен от Одесского института чистых реактивов. Микрокачественным анализом в нем были обнаружены следы натрия. Так как эти загрязнения не могли дать погрешность в значениях электродвижущих сил больше чем 0,5—1,0 мВ, то дальнейшая очистка не производилась.

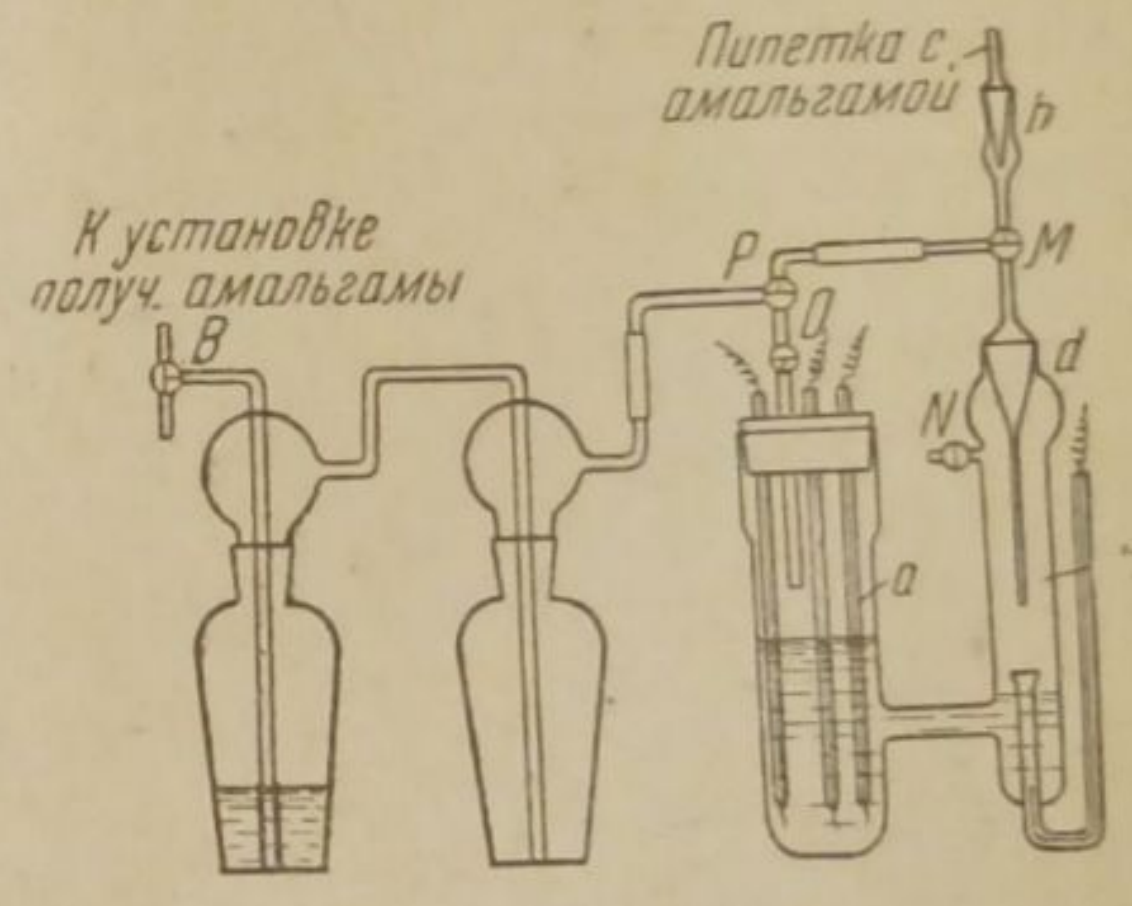


Рис. 2

Высушивание LiCl производилось в вакуумной печи при 80° (4—6 г сушилось 120—160 час.). Окончание высушивания определялось анализом хлористого лития, который производился потенциометрическим методом. Высушивание прекращалось, когда содержание LiCl достигало 99,00—99,25%. Дальнейшая сушка не влияла на эту величину. Остаток до 100% представляет, главным образом, поглощенную влагу во время взятия навески для анализа. Заметного разложения LiCl во время высушивания не наблюдалось. Ртуть, применявшаяся для получения амальгамы, дважды перегонялась. Пиридин Кальбаума сушился над едким кали Кальбаума и перегонялся из колбы с многошариковым дофлегматором. Анализ амальгамы производился по Льюису¹² титрованием избытка 0,01 N HCl раствором 0,01 N KOH в присутствии индикатора розоловой кислоты.

На рис. 2 изображен сосуд для измерения электродвижущей силы цепи LiHg_x/LiCl/AgCl/Ag. Правая часть его *b* предназначена была для амальгамного электрода, а левая *a* — для хлорсеребряных электродов. В правой части сосуда находилась внутренняя впаянная трубка с платиновым контактом внизу. Это защищало платиновый контакт от смачивания при наливании раствора в сосуд.

¹⁾ Применение платиновой сетки в качестве анода вело к сильной поляризации.

В правую часть сосуда *b* на шлифе *d* вставлялся капилляр, центрированный по отношению к внутренней трубочке и служивший для фильтрации амальгамы. В верхней части шлифа *d* находился шлиф *h*, при помощи которого весь сосуд для измерения электродвижущей силы надевался на пипетку с амальгамой, имеющую краны *D* и *E*. Перед каждым измерением электродвижущей силы платиновая проволочка, находящаяся в правой части сосуда, амальгамировалась, после чего сосуд многократно промывался дважды перегнанной водой и высушивался в струе теплого воздуха. При помощи трех тройных кранов *M*, *P*, *O* можно было менять направление струи водорода от *b* к *a* или обратно. Испытуемая цепь, соединенная при помощи шлифа *h* с пипеткой, в которой хранилась амальгама, помещалась в термостат с температурой $25 \pm 0,1^\circ$. Очищенный водород, насыщенный изоамиловым спиртом, пропусклся в течение 10 час. через краны *P* и *M* в правую часть сосуда *b*, из которой, пройдя слой раствора, находящийся в левой части сосуда *a*, он выходил через кран *O*. После очистки раствора кран *P* поворачивался так, чтобы закрыть доступ водорода в правую часть сосуда *b*, вслед за этим вводилась во внутреннюю трубочку амальгама. Затем ток водорода направлялся из *a* в *b* и поворотом кранов *P*, *O*, *N* раствор выдавливался из *a* в *b*. Определение электродвижущих сил производилось при помощи точного компенсатора Гартмана и Брауна. Хлорсеребряные электроды готовились по методике Льюиса¹³ и примененной для галогеносеребряных электродов Нойесом и Эллисом¹⁴ и Афанасьевым¹⁵. Вспаянная платиновая проволочка серебрилась, покрывалась пастой Ag_2O , прокаливалась и затем хлорировалась.

Изоамиловый спирт очищался по способу, описанному ранее. Растворы хлористого лития готовились по весу разбавлением основного раствора, концентрация которого была определена потенциометрическим титрованием.

Измерение электродвижущих сил происходило не позднее чем через 15—25 сек. от момента соприкосновения амальгамы с раство-

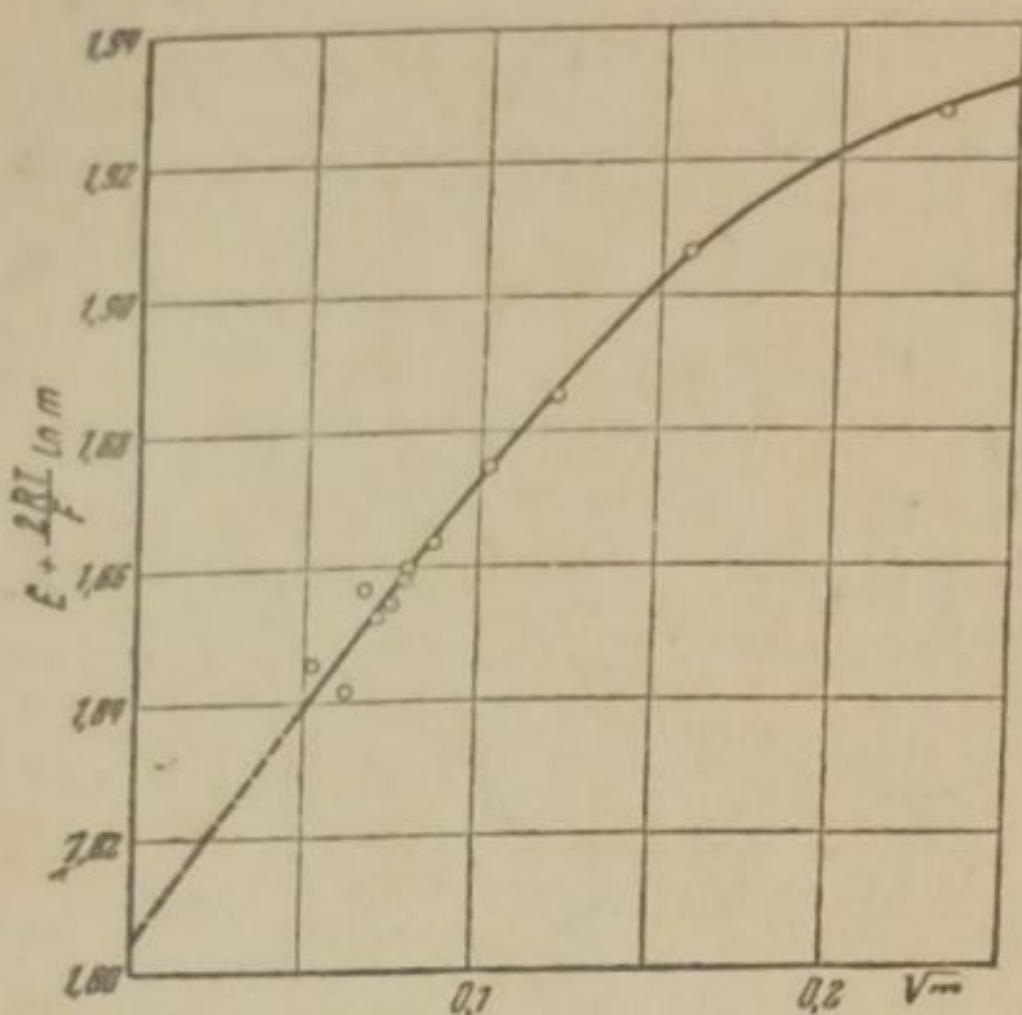


Рис. 3

ром. За этот промежуток времени изменение потенциала не должно было превышать 1—2 mV, так как наблюдения за его дальнейшим изменением показали, что оно становится заметным в течение следующих 30 сек., изменяясь на 4—8 mV. В течение второй минуты изменение достигало 45 mV. Воспроизводимость значений электродвижущих сил была в пределах 1—3 mV. Экстраполяцией кривой (рис. 3), полученной при нанесении на график $E + \frac{2RT}{F} \ln m$ против \sqrt{m} , было определено значение $E_0 = E + \frac{2RT}{F} \ln mf$.

делено значение $E_0 = E + \frac{2RT}{F} \ln mf$.

Таблица 1

№	<i>m</i>	<i>c_v</i>	<i>E</i>	<i>E₀¹</i>	lg <i>f</i>
1	0,00278	0,00224	2,148	1,846	—0,388
2	0,00393	0,00316	2,126	1,842	—0,349
3	0,00451	0,00365	2,134	1,857	—0,478
4	0,00506	0,00408	2,124	1,853	—0,440
5	0,00567	0,00458	2,121	1,8556	—0,461
6	0,00624	0,00504	2,1186	1,858	—0,486
7	0,00640	0,00515	2,1196	1,860	—0,505
8	0,00763	0,00582	2,114	1,864	—0,536
9	0,0102	0,00826	2,110	1,875	—0,628
10	0,0148	0,01197	2,1017	1,8855	—0,717
11	0,0249	0,0201	2,096	1,9067	—0,895
12	0,0534	0,0431	2,0778	1,9274	—1,068
13	0,0906	0,0733	2,065	1,942	—1,200
14	0,1902	0,149	2,043	1,958	—1,325

Предельная величина его равняется $1,800 \pm 0,005$ V. Коэффициенты активности определялись по известному уравнению

$$\frac{2RT}{F} \ln f = E_0 - E - \frac{2RT}{F} \ln m. \quad (2)$$

В табл. 1 приведены концентрации m LiCl в молях в 1000 г растворителя, c_v — концентрации в молях в 1000 см³ растворителя, E — электродвижущие силы, средние из двух определений, величины $E_0' = E + \frac{2RT}{F} \ln m$ и логарифмы коэффициентов активности хлористого лития. Процентная концентрация лития в амальгаме равна 0,0210 г.

Для определения коэффициента A предельной прямой Дебая и Гюккеля $-\lg f = A\sqrt{c_v}$ отношение $\lg f / \sqrt{c_v}$ было графически экстраполировано до $c_v = 0$, что дало значение $A = 7,60^1$. Из теории Дебая и Гюккеля следует

$$A = 18,18 \cdot 10^5 (DT)^{-\frac{3}{2}}, \quad (3)$$

откуда для $T = 298$ получаем $D = 12,90$. По данным Мицузима¹⁶ диэлектрическая постоянная изоамилового спирта равна 15,60. До $\sqrt{m} \leq 0,10$ опытные значения коэффициентов активности находятся

в хорошем согласии со значениями, рассчитанными при помощи уравнения Дебая и Гюккеля:

$$-\lg f = \frac{-A\sqrt{c_v}}{1 + B\sqrt{c_v}},$$

при значении $A = 7,62$, $B = 1,42$ и среднем радиусе ионов 1,72 Å (рис. 4, кривые IV и III).

Для всего интервала концентраций данные из электродвижущих сил не укладываются с правдоподобными коэффициентами ни в приведенную формулу Дебая и Гюккеля, ни в дополненную вторым слагаемым формулу Гюккеля.

Непосредственно сравнение полученных значений коэффициен-

тов активности из электродвижущих сил со значениями, полученными из распределения, не может быть произведено, так как в одном случае спирт водный, а в другом — безводный. Однако если, исходя из зависимости (3), исправить коэффициенты A и B на различие в диэлектрических постоянных, умножая на соответствующую степень отношения диэлектрических постоянных водного и безводного

спиртов $\frac{22,0}{15,6}$ (22,0 и 15,6 — диэлектрические постоянные из таблиц

Ландольта для водного и безводного спиртов), то получим:

¹⁾ Для пересчета концентраций m , выраженных в молях на 1000 г растворителя, на концентрации c_v в молях на 1000 см³ были взяты плотности растворов хлористого лития из работы Эндрюса и Энде¹⁷. Для разбавленных растворов достаточно точной оказалась зависимость $\sqrt{c_v} = 0,9\sqrt{m}$.

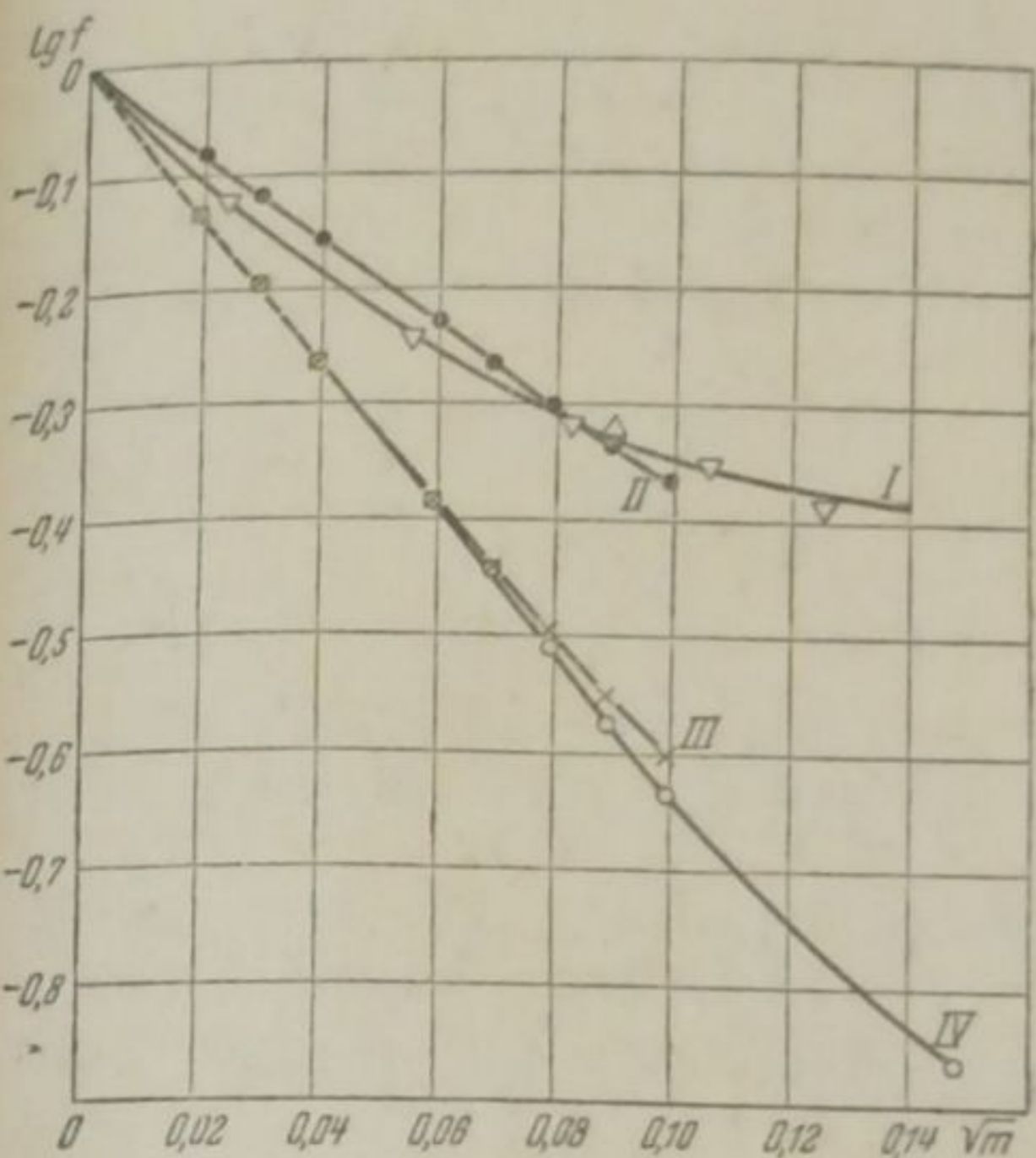


Рис. 4

$$\lg f = \frac{-4,55 \sqrt{c_v}}{1 + 1,18 \sqrt{c_v}}, \quad (4)$$

что хорошо согласуется с данными для распределения в интервале концентраций, указанном выше для применимости формулы (3).
 Рассчитанные коэффициенты активности по формуле (4) и найденные ранее из распределения приведены в табл. 2 и представлены кривыми I и II на рис. 4.

Таблица 2

№	\sqrt{m}	$\lg f_2$ из распределе- ния	$\lg f$ определен из э. д. с. и пере- считан по формуле (4)	$\Delta \lg f$
1	0,02	-0,105	-0,083	
2	0,03	-0,138	-0,119	0,022
3	0,04	-0,180	-0,157	0,019
4	0,06	-0,255	-0,231	0,023
5	0,07	-0,280	-0,266	0,024
6	0,08	-0,309	-0,301	0,014
7	0,09	-0,335	-0,336	0,008
8	0,10	-0,350	-0,369	0,001 0,019

Из изложенного следует, что коэффициенты активности, найденные из распределения и из электродвижущих сил в пределах точности данного исследования, т. е. 2—3 mV, хорошо согласуются между собой. Таким образом данные электродвижущих сил подтверждают данные распределения о применимости теории Дебая и Гюккеля, и электрод из амальгамы лития в изоамиловом спирте ведет себя, повидимому, нормально¹⁾.

Настоящая работа выполнена по предложению проф. А. И. Бродского в руководимой им лаборатории.

Выводы

1. Из определения электродвижущих сил цепей $\text{LiHg}_x|\text{LiCl}|\text{AgCl}/\text{Ag}$ были найдены коэффициенты активности хлористого лития в изоамиловом спирте.
2. Эти коэффициенты активности хорошо подчиняются предельному закону Дебая и Гюккеля с $D=12,9$, что близко к опытной величине. До $\sqrt{m} \leq 0,1$ к найденным коэффициентам активности хорошо применимо второе приближение Дебая и Гюккеля, что приводит к среднему радиусу ионов 1,7 Å.
3. Для всего интервала концентраций не могут быть подобраны физически правдоподобные параметры в формуле Дебая и Гюккеля.
4. Коэффициенты активности, определенные из значений электродвижущих сил, находятся в хорошем согласии с найденными в прежней работе с помощью распределения.
5. Амальгамные электроды лития в изоамиловом спирте ведут себя, повидимому, нормально.

Днепропетровск
 Институт физической химии
 им. акад. Л. В. Писаржевского
 Академия наук УССР

Поступило в редакцию
 7 мая 1938 г.

¹⁾ Благодаря этому отпадает сомнение, высказанное на фарадеевской дискуссии¹⁸, о том, что полная диссоциация хлористого лития в спирте, возможно, объясняется примесью к нему воды.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Wolfenden, C. Wright, A. L. Ross-Kanna, P. S. Buckley, *Trans. Farad. Soc.*, **23**, 491, 1927.
 2. H. Ulich u. G. Spiegel, *Z. physik. Chem.*, **177**, 103, 1936.
 3. Cady, *J. Phys. Chem.*, **2**, 551, 1898.
 4. Th. W. Richard, *Z. physik. Chem.*, **72**, 165, 1910.
 5. C. N. Lewis u. F. G. Keyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 340, 1913.
 6. Benta Gelfilan, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 247, 1933.
 7. Pleskow u. Monosson, *Acta Physicochimica URSS*, **2**, 615, 1935.
 8. A. Macfarlane a. H. Hartley, *Phil. Mag.*, **13**, 425, 1932; **20**, 611, 1935.
 9. T. Erdey-Gruz, *Z. physik. Chem.*, **A 177**, 292, 1936.
 10. G. Spiegel u. H. Ulich, *Z. physik. Chem.*, **A 178**, 187, 1937.
 11. Ф. И. Трахтенберг и А. И. Бродский, *Журнал физич. химии*, **10**, 725, 1937.
 13. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 2656, 1915.
 13. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 1016, 1912.
 14. Noyes a. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2532, 1917.
 15. А. С. Афанасьев, *Журнал физич. химии*, **1**, 749, 1930.
 16. Mizushima, *Physik. Z.*, **28**, 418, 1927.
 17. L. W. Andrews u. C. Ende, *Z. physik. Chem.*, **17**, 136, 1895.
 18. Martin, *Trans. Farad. Soc.*, **1**, 1937.
-