

05

548

Неурная кризисная кон

лиция, 1939г. 5-8

Т XIII, ВВ 5-8

1939г

05
548

✓

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР.

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Том XIII

Вып. 5 - 8

1939г

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1939 ЛЕНИНГРАД

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

А. Н. БАХ, А. И. БРОДСКИЙ, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, Н. С. КУР-
НАКОВ, С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ, А. В. РАКОВСКИЙ, Н. Н. СЕМЕНОВ,
Я. К. СЫРКИН, Д. Л. ТАЛМУД, М. И. ТЕМКИН, А. Н. ТЕРЕНИН,
А. Н. ФРУМКИН, В. Г. ХЛОПИН, Е. П. ЧЕРНЕВА

Ответственный редактор М. И. ТЕМКИН

СКРЫТЫЕ ПЕРИОДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ

М. Л. Чепелевецкий

Измерена величина скрытого периода кристаллизации ряда солей из пересыщенных водных растворов, в частности фосфатов кальция из водных растворов фосфорной кислоты. Изучена зависимость величины скрытого периода от пересыщения и температуры. Величина скрытого периода кристаллизации служит критерием скорости возникновения зародышей и их роста. Уравнение скорости возникновения зародышей кристаллизации оказывается аналогичным уравнению конденсации жидкости из пара, с той разницей, что при возникновении зародышей кристаллов в растворах обязателен учет вязкости среды. Показано, что при введении вязкости в уравнение кинетики последнее может служить для приближенного расчета усредненной поверхностной энергии кристаллов на границе «твердое тело — жидкость».

Скорости возникновения зародышей кристаллов в растворах

Как известно, современная теория конденсации^{1, 2, 3, 4} исходит из представления о зародышах, т. е. частицах, имеющих достаточную вероятность дальнейшего роста. Радиус объемного зародыша, «равновесного» по отношению к заданному пересыщению C/C_0 (и следовательно, для которого дальнейшее развитие и растворение равновероятны), вытекает из уравнения Томсона — Кельвина. Связывая величину зародыша с работой, затрачиваемой системой на его образование, по Гиббсу, приходят к известным выражениям для работы образования:

объемного зародыша

$$W = \frac{\alpha \sigma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 \ln^2 \frac{C}{C_0}} \quad (1)$$

и плоскостного

$$W' = \frac{\beta}{T \ln \frac{C}{C_0}}, \quad (2)$$

где α и β — параметры, не зависящие от температуры и пересыщения.

Для простейшего случая скорость возникновения объемных шаровидных зародышей жидкости из пара, после подстановки значения W в уравнение кинетики, равна в первом приближении,

$$I = K e^{-\frac{W}{T}} \quad (3)$$

и

$$\ln I = -\frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 \ln^2 \frac{C}{C_0}} + \ln K, \quad (4)$$

где I — скорость возникновения зародышей конденсации.

Фактор пропорциональности K уравнений (3) и (4) содержит число молекулярных столкновений в единицу времени. Как показали теоретические исследования Беккера и Деринга⁴, в случае образова-

¹ Ж. физ. химия, т. XIII, № 5

ния зародышей кристаллов из пара фактор K должен являться функцией тех же переменных, которые входят и в экспоненциальный член, т. е.

$$I \simeq C \varphi e^{-\varphi}. \quad (5)$$

Очевидно, что в приложении к кристаллам уравнения (1) и (2) должны быть действительны лишь для данной простой замкнутой формы. При переходе к комбинационному ограничению следует учитывать различную удельную поверхностную энергию σ для различных граней, суммируя соответствующие значения работ и прилагая теорему Кюри — Вульфа.

Пользуясь приближенными решениями уравнения кинетики конденсации, Фольмер и Флуд⁵ показали его справедливость на примере конденсации ряда жидкостей из пара.

Систематической проверки для образования зародышей кристаллов из пара, а тем более из растворов, до сих пор не производилось. Одной из причин этого явилось представление о том, будто спонтанное возникновение зародышей кристаллизации в объеме жидкости вообще невозможно. Экспериментальным обоснованием таких представлений явилась серия работ^{6, 7, 8, 9}, доказавших, что кристаллизация ряда переохлажденных чистых жидкостей вызывается наличием загрязнений и в отсутствии таковых вообще не наступает. При этом не учитывались различия между кристаллизацией чистых жидкостей переохлаждением и кристаллизацией из растворов путем пересыщения, а также различия в кристаллизации металлов и растворов солей и сложных органических веществ. В частности переохлаждение связано с резким увеличением вязкости системы. В некоторых случаях благодаря увеличению вязкости скорость возникновения зародышей кристаллизации действительно может начать падать уже при ничтожном переохлаждении. Однако при кристаллизации простейших солей из растворов путем пересыщения такого рода явления несомненно являются исключением и наблюдаются лишь для пересыщенных растворов сильно растворимых или высокомолекулярных веществ, приводя, например, при попытках кристаллизации упариванием, к образованию вязкой стекловидной массы.

Возникновение зародышей кристаллов в растворах нельзя полностью отождествлять и с конденсацией из пара. Здесь отклонения от простейших закономерностей часто связаны с наличием и особенностями растворителя. Следует с большой осторожностью подходить к вопросу о применимости общего уравнения к данному случаю. Исследование произведено нами на ряде бинарных и тройных систем, путем вариации по возможности всех переменных, входящих в уравнение кинетики.

Скрытые периоды кристаллизации как мера скорости образования зародышей кристаллов и их роста

Если изучать изменение концентрации пересыщенного раствора или массы выделившегося вещества во времени, то в обоих случаях наблюдаются характерные S-образные кривые кристаллизации (рис. 1). Они типичны и наблюдались ранее многими авторами на различных металлических и солевых системах с применением существенно различных методов исследования^{10, 12, 13, 14}. Лишь чисто условно можно разбить каждую из них на три характерных части, постепенно переходящие одна в другую.

Вначале долгое время не наблюдается никакого видимого изменения в растворе. Этот отрезок кривой отвечает скрытому периоду образования и развития зародышей. Лишь постепенно появ-

ляется видимое помутнение, а затем самоускоряющийся процесс кристаллизации принимает явный характер, и процесс входит во вторую стадию — быстрой кристаллизации вещества.

Наконец, после того как большая часть соли выделилась, реакция входит в третью фазу — снятия остаточного пересыщения, и кривая изменения концентрации асимптотически приближается к уровню растворимости.

Величина каждого из трех этапов существенно зависит от температуры, состава растворителя и, в особенности, как это видно из рис. 1, от величины начального пересыщения.

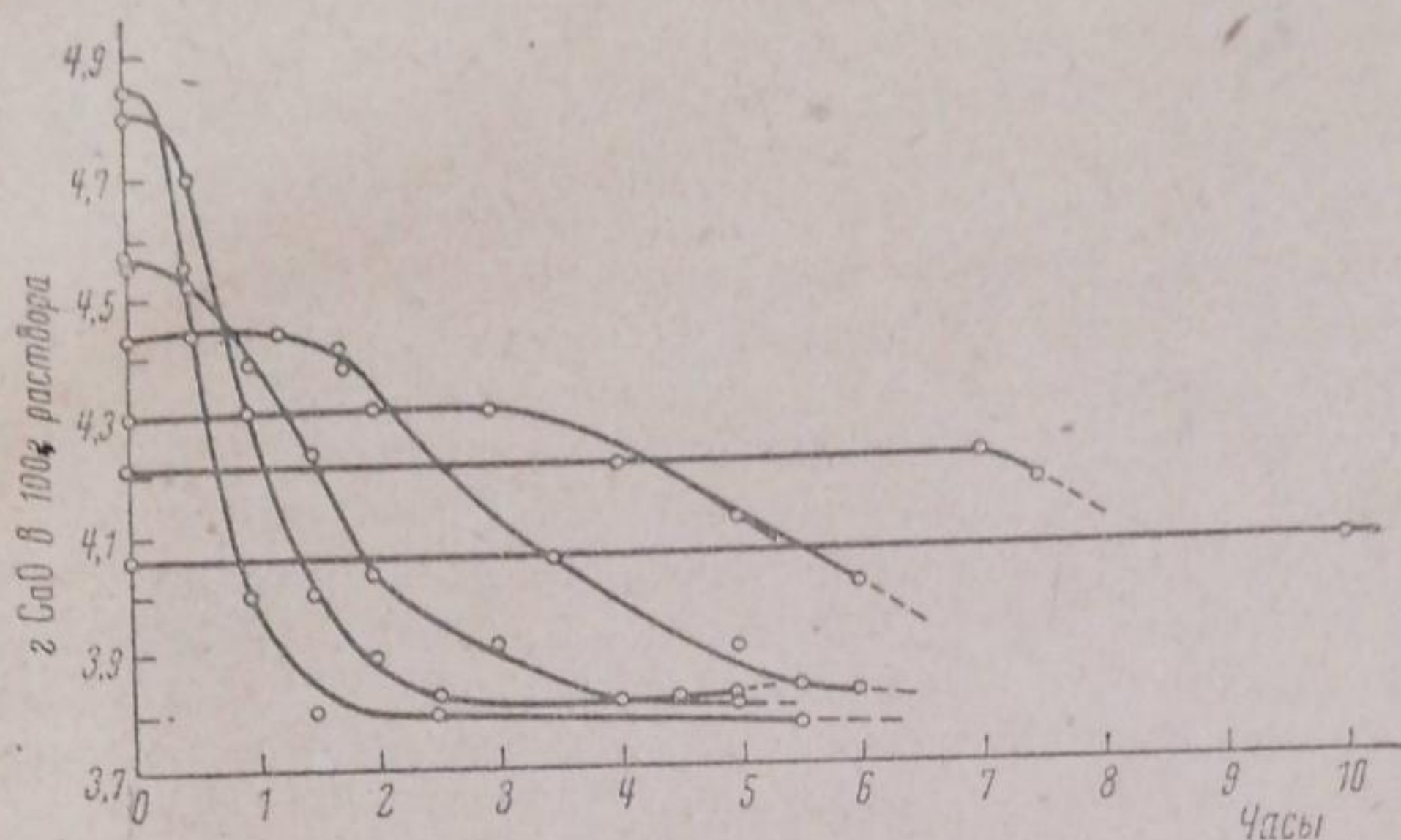


Рис. 1. Падение концентрации пересыщенного раствора $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в фосфорной кислоте во времени при различном исходном пересыщении

Ниже мы остановимся на закономерностях в пределах скрытых периодов. Они наиболее просты и ими определяется весь дальнейший ход кристаллизации.

Примем следующие допущения:

1. При сравнительном постоянстве пересыщения, которое характерно для скрытого периода, скорость возникновения зародышей постоянна ($I = \text{const}$) и не зависит от других возникших зародышей. При малом числе центров кристаллизации в единице объема жидкости такое допущение вполне естественно.

2. Постоянно возникающие зародыши растут дальше, и мы, в сущности говоря, регистрируем конец скрытого периода лишь тогда, когда достаточное их количество вырастет до размеров, ощутимых нашими методами анализа. Допустим, что и скорость роста граней q_1, q_2, q_3 и т. д. каждого из них в пределах скрытого периода постоянна, т. е. растущий зародыш не меняет своей формы.

Вычислим, исходя из этих предпосылок, общее количество твердого тела, выделившегося за любое время (ограниченное скрытым периодом) при постоянных прочих условиях опыта.

Линейный размер одного кристаллика, с продолжительностью роста τ (индекс τ), равен

$$dl = cq\tau, \quad (6)$$

где c — фактор пропорциональности и его объем:

$$dV = c'q^3\tau^3 \quad (7)$$

Поскольку в каждый момент возникают I зародышей, объем всех кристалликов с индексом τ будет равен

$$V_\tau = c'Iq^3\tau^3,$$

а общий объем твердой фазы получится суммированием всех объемов по соответствующим интервалам времени от 0 до τ . Будучи умножен на плотность кристаллов ρ , он равен массе выделившегося вещества:

$$\Delta M = \int_0^{\tau} c' \rho I q^3 \tau^3 d\tau = \frac{c' \rho}{4} I q^3 \tau^4. \quad (8)$$

Зависимость ΔM от τ^4 в пределах скрытого периода проверена нами на ряде солевых систем. При этом мы пользовались фотонейфелометрическим методом измерения количества осадка и в качестве прибора — фотонейфелометром системы Б. В. Михальчука¹⁶. Его несомненным преимуществом перед другими аналогичными приборами является достаточная чувствительность и наличие логарифмического сектора, отсчеты показаний которого на значительном отрезке сектора прямо пропорциональны концентрации суспензии и в известной мере — количеству твердого вещества. Кювета фотометра была снабжена мешалкой, число оборотов которой сохранялось постоянным.

В качестве примера на рис. 2 приводятся кривые фотометрирования начальных стадий кристаллизации гипса из водных растворов при различных пересыщениях (ордината Δx — отсчет по фотометру, абсцисса — время). Сплошные кривые — теоретические, отвечающие уравнению $\Delta x = p \cdot \tau^4$ при соответствующем выборе кристаллизационного параметра p . Как видно из рисунка, экспериментальные данные хорошо укладываются в систему кривых четвертого порядка.

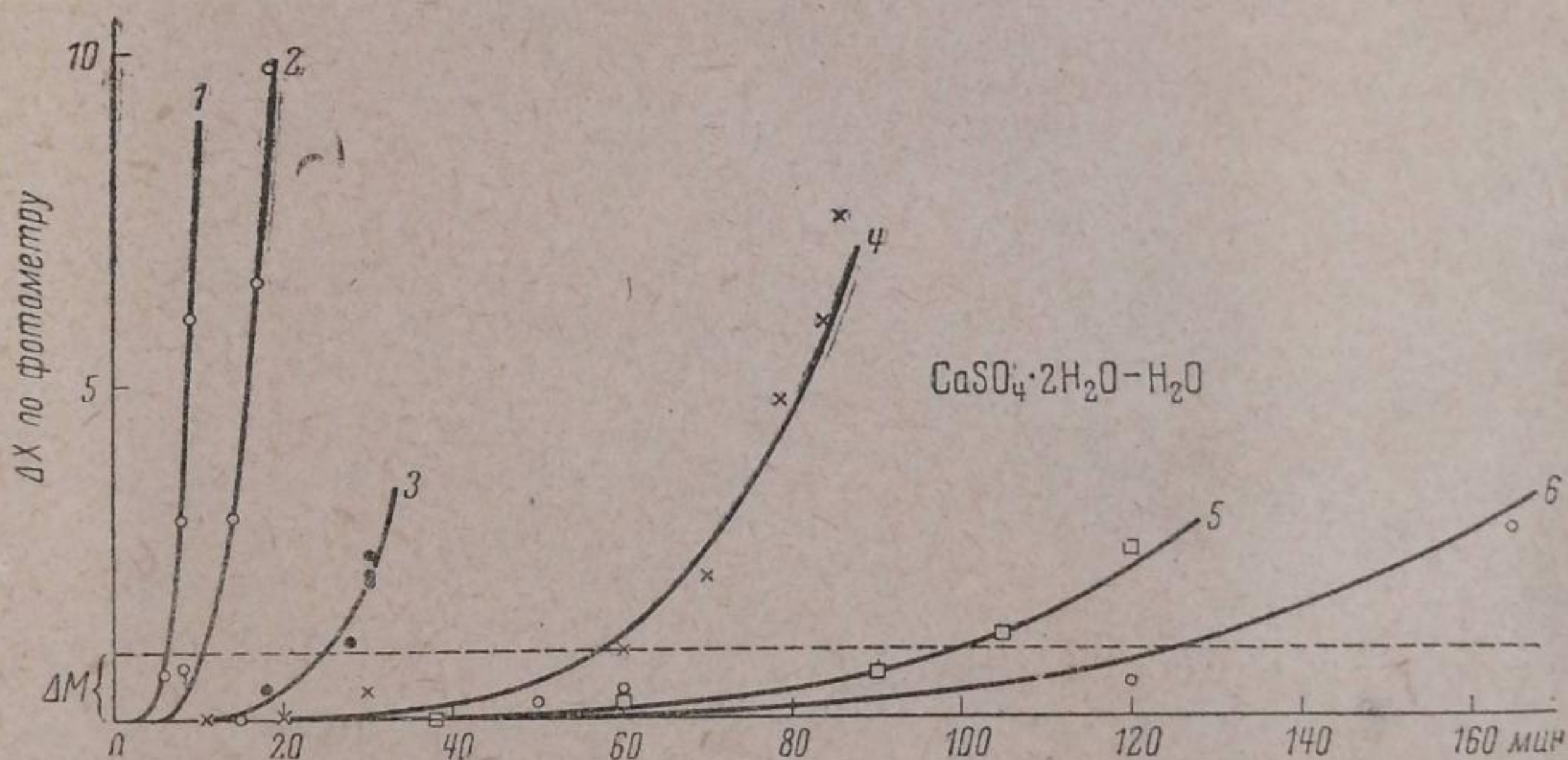


Рис. 2. Начальная стадия кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов при 20° . Измерение продолжительности скрытого периода фотонейфелометрическим методом

Уравнение (8) позволяет дать определение скрытого периода. Под скрытыми периодами кристаллизации в данной серии опытов следует понимать те отрезки времени, в течение которых выделяются небольшие, но вполне определенные и одинаковые количества вещества ΔM из пересыщенных растворов. На графике «количество вещества — время» скрытые периоды кристаллизации находятся путем проведения на расстоянии ΔM секущей, параллельной оси времени и пересекающей все изотермы кристаллизации (рис. 2).

В зависимости от той массы выделившегося вещества, к которой приурочена регистрация «конца» скрытых периодов, их абсолютный размер меняется.

Так, например, при изучении кристаллизации фосфата железа из пересыщенных растворов¹⁵ измерение τ было произведено двумя

методами — по наступлению первого видимого помутнения и по первому единообразно установленному падению концентрации раствора после фильтрования пробы и химического анализа. Первое видимое помутнение наступает всегда значительно раньше.

Однако скрытые периоды, измеренные обоими методами, оказались для изученной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ пропорциональными друг другу, как это видно из табл. 1.

Такая пропорциональность непосредственно вытекает и из уравнения (8). Действительно, по условиям опыта:

$$\frac{\Delta M_1}{\Delta M_2} = \frac{\rho I q^3 \tau_1^4}{\rho I q^3 \tau_2^4} = \frac{\tau_1^4}{\tau_2^4} = \text{const}$$

и, следовательно,

$$\lg \tau_1 - \lg \tau_2 = \text{const.} \quad (9)$$

Конец скрытого периода кристаллизации, следовательно, не представляет собой какой-либо особой точки на кривой кинетики, и вряд ли целесообразно говорить о каком-то особом «приготовлении» раствора к кристаллизации. Однако при единообразном его измерении продолжительность скрытого периода является мерой произведения скоростей образования зародышей и их роста (Iq^3)

$$\tau = \sqrt[4]{\frac{4 \Delta M}{c' \rho I q^3}} = K' \sqrt[4]{\frac{1}{I q^3}} \quad (10)$$

Из предыдущего следует, что в первом приближении можно считать переменными одни лишь экспоненциальные члены уравнений для I и q [уравнения (1), (2), (3) и (5)].

Если принять, что для скорости роста граней кристалла действительна экспоненциальная зависимость от пересыщения и температуры, вытекающая из теории образования плоскостных зародышей, то мы вправе ожидать в простейших случаях следующих приближенных закономерностей, подлежащих экспериментальной проверке:

$$\lg \tau \simeq \frac{A \sigma^3 M^2}{\rho^2} \cdot \frac{1}{T^3 \lg^2 \frac{C}{C_0}} + \frac{B}{T^2 \lg \frac{C}{C_0}}, \quad (11)$$

и при малых изменениях в скорости роста в сравнении со скоростью зарождения:

$$\lg \tau \simeq \frac{A \sigma^3 M^2}{\rho^2} \frac{1}{T^3 \lg^2 \frac{C}{C_0}} - D \quad (12)$$

Таблица 1

Скрытые периоды кристаллизации $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из фосфорнокислых растворов при 80° , измеренные двумя различными методами (данные Е. Б. Брудкус)

C (% Fe_2O_3)	$\lg t$ (анализом)	$\lg \tau$ (по первому помутнению)	$\lg t - \lg \tau$
-------------------------------------	-----------------------	---------------------------------------	--------------------

Луч кристаллизации при 10% P_2O_5 в насыщенном растворе

1,98	1,45	1,0	0,45
1,60	1,70	1,30	0,40
1,20	2,11	1,65	0,46
0,80	2,40	1,97	0,43

Луч кристаллизации при 16% P_2O_5 в насыщенном растворе

3,60	1,85	1,40	0,45
3,43	1,93	1,3	0,50
3,00	2,00	1,55	0,45
2,60	2,11	1,62	0,49
2,20	2,42	1,93	0,49

Луч кристаллизации при 20% P_2O_5 в насыщенном растворе

4,70	1,80	1,40	0,48
4,40	1,95	1,45	0,50
4,10	2,13	1,68	0,48
3,40	2,58	2,13	0,45

В среднем $\lg t - \lg \tau =$

0,46

Скрытый период и пересыщение

При постоянной температуре и для заданных солей и растворителя приближенное уравнение (11) преобразуется в следующее:

$$\lg \tau = \frac{K_1}{\lg^2 \frac{C}{C_0}} + \frac{K_2}{\lg \frac{C}{C_0}}. \quad (13)$$

Целесообразен в дальнейшем графический анализ экспериментальных результатов, путем соответствующего преобразования уравнений и построения ожидаемых линейных зависимостей. Так, для уравнения (13), обозначая переменную $\frac{1}{\lg \frac{C}{C_0}}$ через Z , получаем при

двух соответствующих значениях τ_1 , τ_2 , Z_1 и Z_2 :

$$\frac{\lg \tau_1 + \lg \tau_2}{Z_1 - Z_2} = K_1 (Z_1 + Z_2) + K_2. \quad (14)$$

Тангенс угла наклона прямой дает значение параметра K_1 , отрезок, отсекаемый на ординате, — параметра K_2 . При малых значениях параметра K_2 в сравнении с K_1 или его сравнительном постоянстве возможна приближенная проверка путем отнесения значений $\lg \tau$ к соответствующим значениям $\frac{1}{\lg^2 \frac{C}{C_0}}$ (см. ниже). На всех других

изученных до сих пор системах ожидаемая зависимость $\lg \tau$ от пересыщения оправдалась полностью.

Ниже мы остановимся на кинетике кристаллизации в системе $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, составляющей основу производства суперфосфата.

Растворимость однозамещенного фосфата кальция в водных растворах фосфорной кислоты при различных температурах изучена Бассеттом¹¹.

Скорость кристаллизации из пересыщенных растворов исследована нами на двух разрезах системы:

1. При изменяющейся температуре (20, 40 и 60°), но постоянной концентрации исходной фосфорной кислоты, взятой в качестве растворителя (32% P_2O_5).

2. При переменном составе растворителя (32, 40 и 51% P_2O_5), но постоянной температуре (изотерма 40° С). Таким образом, исследование было ограничено пятью лучами кристаллизации.

Для исследования употреблялись реактивный монокальцийфосфат, трижды перекристаллизованная фосфорная кислота и дистиллированная вода. Оптическая проверка приготовленных растворов показала, что они дают лишь слабо выраженный конус Тиндаля, однако, оптически пустыми их никак назвать нельзя.

Частичная дезактивация пылинок достигалась предварительным 5—10-минутным прогреванием жидкостей.

Прогретый раствор вливался в цилиндрический стеклянный сосуд, быстро опускался в термостат и плотно закрывался резиновой пробкой с мешалкой, число оборотов которой поддерживалось постоянным. По достижении температуры термостата отбиралась первая проба, а после помутнения (с помощью пипетки с фильтром) — следующие. Анализ проб производился на CaO и P_2O_5 . Продолжительность скрытого периода определялась графически по кривым кинетики и отвечала всюду уменьшению исходной концентрации на 0,2 г CaO в 100 г раствора.

Воспроизводимость параллельных опытов по координате времени порядка ± 10 —20%, на такой же порядок величин указывает в своей работе Товборг-Иенсен¹⁰. Во многих случаях в целях усреднения ставились три параллельных опыта.

В табл. 2 содержатся результаты измерений продолжительности скрытых периодов и соответствующих пересыщений, а на рис. 3

Таблица 2
Скрытый период кристаллизации и пересыщение для пяти лучей кристаллизации в тройной системе

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

C (% CaO)	C/C_0	$\tau_{\text{мин}}$
20°—32% P_2O_5 ; $C_0 = 3,05$		
4,80	1,575	14
4,65	1,525	28
4,48	1,470	43
4,30	1,410	80
4,19	1,375	144
4,08	1,340	270
4,00	1,310	300

40°—32% P_2O_5 ; $C_0 = 3,66$

4,80	1,315	21,5
4,55	1,245	45
4,44	1,215	83
4,35	1,190	185
4,20	1,150	400

60°—32% P_2O_5 ; $C_0 = 3,95$

4,95	1,25	18
4,74	1,20	49
4,61	1,17	58
4,39	1,11	535

40°—41% P_2O_5 ; $C_0 = 2,25$

3,19	1,415	24
3,10	1,38	35
2,95	1,315	140
2,88	1,28	160
2,70	1,20	570

40°—51% P_2O_5 ; $C_0 = 0,915$

1,55	1,695	25
1,42	1,55	85
1,39	1,52	134
1,34	1,465	174
1,30	1,42	350
1,20	1,31	400

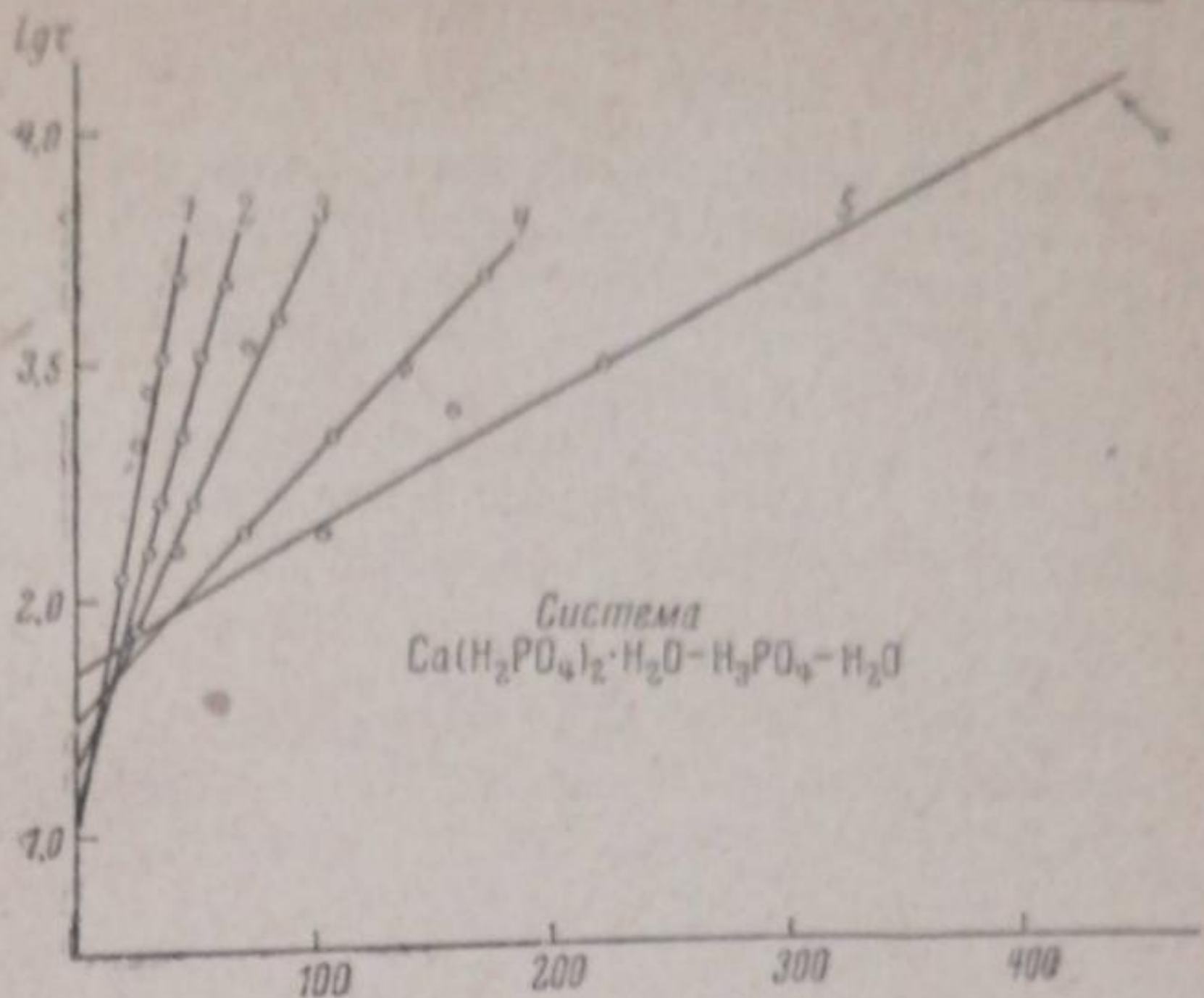


Рис. 3. Зависимость $\lg \tau$ от $\frac{1}{\lg^2 \frac{C}{C_0}}$ для пяти лучей кристаллизации в системе $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

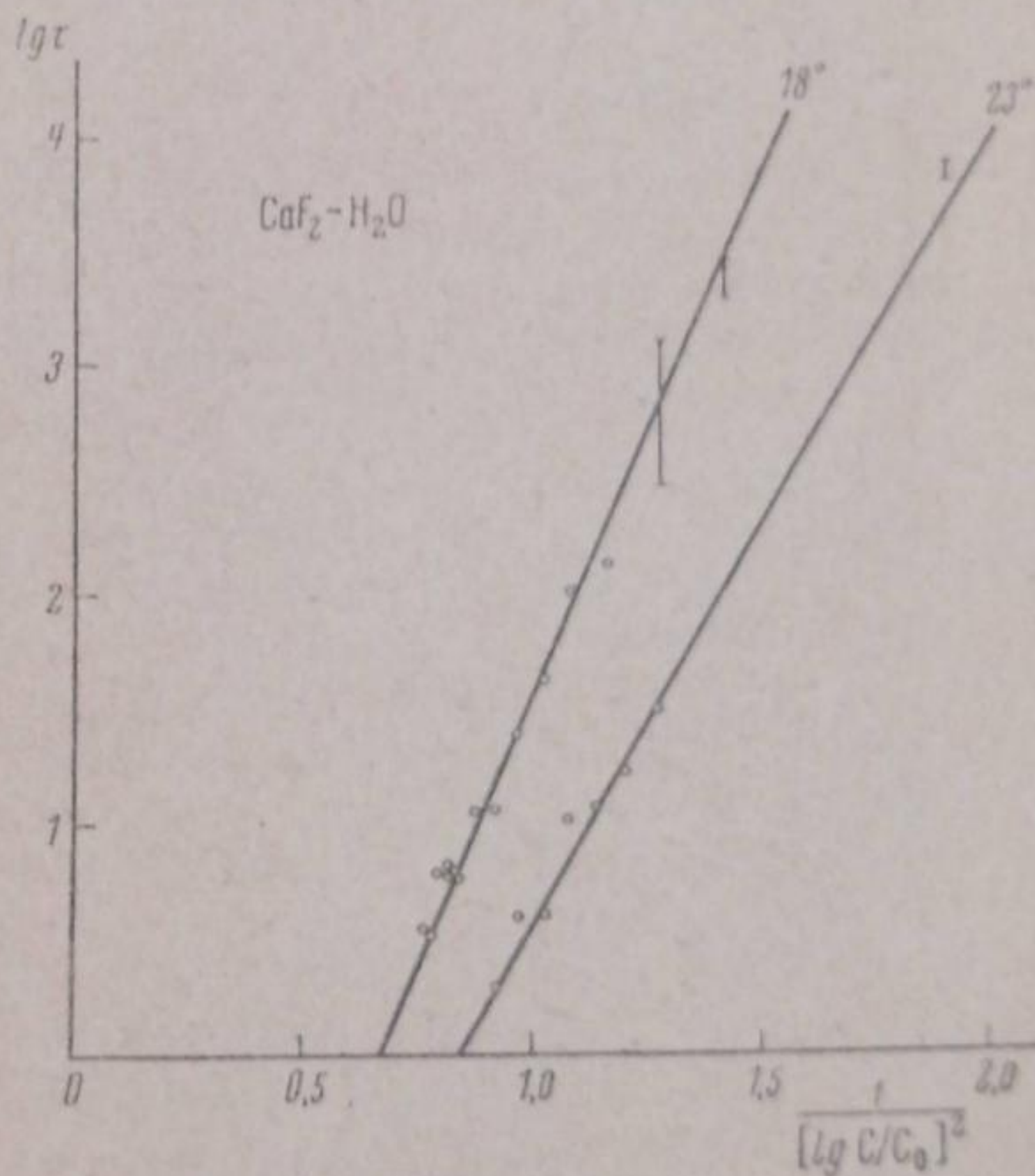


Рис. 4. CaF_2 из водных растворов при 18 и 23°. Проверка уравнения (12) по данным Товборг-Иенсена¹⁹

графическая проверка по упрощенному уравнению (12). Здесь, как видно из рисунка, для каждого луча кристаллизации зависимость $\lg \tau$ от $\frac{1}{\lg^2 \frac{C}{C_0}}$ с достаточным приближением линейна.

Роль вязкости в кинетике зарождения кристаллов из раствора

Согласно уравнению (12), тангенс угла наклона прямых рис. 4 должен быть обратно пропорционален кубу абсолютных температур. Однако это не отвечает экспериментальным фактам.

В то время как величина $\frac{1}{T^3}$ в нашем случае меняется на 10—20%, тангенс угла наклона прямых в интервале температур от 20 до 60°C меняется в 2 раза. Еще более резко это бросается в глаза при рассмотрении разреза по концентрациям. Здесь температура постоянна, и казалось бы не должно быть места для различного угла наклона прямых.

В поисках решения вопроса мы столкнулись с необходимостью введения вязкости среды в экспоненциальный член уравнения кинетики. Известно, какое решающее значение имеет вязкость при возникновении зародышей в переохлажденных жидкостях. Очевидно, что и в пересыщенных растворах ее влияние должно проявляться достаточно четко. Для выяснения вопроса мы ограничились определением абсолютных вязкостей насыщенных растворов.

Результаты получились следующие:

Содержание свободной фосфорной кислоты в растворителе (% P ₂ O ₅)	32	40,2	50,5	32	32	32
t° С	40	40	40	20	40	60
η (в миллипуазах)	50,4	69,6	120	80	50,4	41,6

Сопоставляя полученные графическим путем тангенсы угла наклона прямых с величинами вязкостей и абсолютных температур, можно обнаружить следующую закономерность:

$$\operatorname{tg} \varphi = K \frac{\eta^2}{T^3}. \quad (15)$$

Насколько хорошо эта функция вязкости и температуры удовлетворяет экспериментальным данным, видно из табл. 3, в которой показано, как введение вязкости приводит к одной константе для всех лучей кристаллизации нашей системы (табл. 3).

Таблица 3

Тангенсы угла наклона прямых (рис. 3), вязкости и абсолютные температуры

Концентрация фосфорной к-ты в растворителе (% P ₂ O ₅)	T	η	η ² /T ³	tg φ · const	Частное (константа) · 10 ³
51	313	120	46,8 · 10 ⁻³	58,5	0,80
40	313	69,6	15,8 · 10 ⁻³	19,2	0,83
32	313	50,4	8,04 · 10 ⁻³	10,75	0,75
32	293	80,0	25,4 · 10 ⁻³	32,2	0,79
32	333	41,6	4,44 · 10 ⁻³	5,56	0,80
Среднее					0,79

Оказалось, что найденная зависимость от вязкости среды является общей закономерностью и может быть прослежена в ряде других случаев кристаллизации из растворов.

Так, например, аналогичную обработку допускает система FePO₄·2H₂O—H₃PO₄—H₂O, изученная в нашей лаборатории Е. В. Бруцкус¹⁵.

Покажем еще на одном примере правильность выведенной закономерности. В работе Товборг-Иенсена¹⁰ содержатся данные по кинетике кристаллизации CaF₂ из чистых водных растворов.

Система $\text{CaF}_2\text{—H}_2\text{O}$ чрезвычайно благоприятна для проверки основных положений кинетики. Дело в том, что растворимость CaF_2 по абсолютной величине сравнительно мала, она равна $0,193 \cdot 10^{-3}$ моль/л для 18° и очень мало изменяется с повышением температуры, достигая значения $0,214 \cdot 10^{-3}$ моль/л лишь при 40° (данные Кольрауша). Благодаря очень малой концентрации исследованных растворов, их вязкость можно со значительной точностью принять равной вязкости воды при той же температуре.

Число центров конденсации при достаточном пересыщении очень велико, так что спонтанность процесса здесь несомненна.

Мы попытались обработать некоторые данные Йенсена с помощью уравнения (12).

Результаты вычислений приведены в табл. 4 и на рис. 4. Следует отметить точность получаемого результата. Большинство точек ложится на две прямые линии, отвечающие двум температурам: 18 и 23°C . Столь же хорошо оправдывается зависимость между $\text{tg } \varphi$ и величинами η^2/T^3 :

T	$\eta_{\text{вода}}$	η^2/T^3	$\text{tg } \varphi \cdot \text{const}$	Частное (константа)
291	10,60	$45,6 \cdot 10^{-6}$	4,59	$9,95 \cdot 10^{-6}$
296	9,38	$33,6 \cdot 11^{-6}$	3,35	$10,02 \cdot 10^{-6}$
Среднее .				$9,98 \cdot 10^{-6}$

Таким образом, можно считать экспериментально доказанной (на трех принципиально отличных друг от друга системах) необходимость введения вязкости в экспоненциальный член уравнения кинетики.

Какой физический смысл появления этой величины в экспоненциальном члене уравнения, сейчас трудно сказать. Можно думать, что в случае вязких сред процесс флуктуации приводит к местному снижению концентрации в области, примыкающей к зародышу, причем выравнивание концентраций путем диффузии идет медленно. Если это так, то размер равновесного зародыша будет определяться не общей объемной концентрацией, а меньшей, отвечающей слою, примыкающему к зародышу. Последнее равносильно требованию увеличения размеров равновесных кристалликов и, следовательно, уменьшению скорости их образования¹⁾.

О скрытом периоде превращения фаз

Насыщенный раствор метастабильной твердой фазы можно рассматривать, как пересыщенный по отношению к более стабильной и менее растворимой.

Пересыщение здесь определяется отношением растворимостей исчезающей и возникающей фазы. Превращение фаз в таких системах протекает аналогично процессу кристаллизации из пересыщенных растворов и связано с наличием скрытого периода.

¹⁾ Эта мысль принадлежит С. Т. Конобеевскому.

Таблица 4

Скрытые периоды кристаллизации и пересыщение для системы $\text{CaF}_2\text{—H}_2\text{O}$

C	$\frac{C}{C_0}$	$\lg \tau$
-----	-----------------	------------

Луч 18° ; $C_0 = 0,193$ моль/л

2,70	14,0	0,60
2,62	13,6	0,57
2,52	13,1	0,83
2,48	12,7	0,85
2,43	12,6	0,81
2,39	12,4	0,82
2,34	12,15	0,80
2,24	11,6	1,08
2,11	10,9	1,08
1,99	10,3	1,40
1,87	9,68	1,61
1,74	9,02	1,97
1,61	8,35	2,08
1,47	7,61	2,31
1,47	7,61	2,41—3,04
1,33	6,9	2,63—3,16
1,33	6,9	3,20—3,38

Луч 23° ; $C_0 = 0,197$ моль/л

2,10	10,66	0,30
2,00	10,30	0,60
1,90	9,65	0,60
1,80	9,13	1,00
1,70	8,62	1,04
1,60	8,12	1,18
1,50	7,62	1,43
1,05	5,33	3,64—3,70

Характер кривых скорости превращения фаз несколько отличен от кривых кристаллизации. Последнее легко понять, если учесть, что старая фаза постепенно растворяется и тем самым поддерживает пересыщение долгое время на достаточно стабильном уровне. Однако в пределах скрытого периода количественные закономерности не отличаются от описанных выше. В связи с практическими задачами галургии они будут рассмотрены в специальной статье.

Вычисление удельной поверхностной энергии кристаллов по скрытым периодам кристаллизации и превращения фаз

После введения вязкости в экспоненциальный член уравнения кинетики, неопределенной величиной остается лишь удельная поверхностная энергия кристалла и параметр A , зависящий от его геометрической формы. В сущности говоря, величина σ при упрощенной трактовке представляет собой величину, усредненную по всем граням. Параметр A может быть соответственно учтен путем измерения линейных размеров кристалла и условного пересчета величины поверхности к стандартной поверхности куба. Здесь мы этого делать не будем и ограничимся приближенными решениями.

Чтобы элиминировать свободные члены в уравнениях (11) и (12), целесообразно пользоваться методом определения разностей значений $\lg \tau$ при соответственных значениях остальных переменных так, как это в качестве примера сделано в уравнении (14). При этом возможна вариация по η и T , по значениям $\frac{1}{\lg \frac{C}{C_0}}$ или по всем переменным одно-

временно. Возможен также и графический расчет по тангенсам угла наклона прямых приведенных выше графиков. В простейшем случае (12) преобразование дает:

$$A^{1/3} \sigma \approx \frac{T (\lg \tau_1 - \lg \tau_2)^{1/3}}{\left[\left(\frac{\eta_1}{\lg \frac{C_1}{C_0}} \right)^2 - \left(\frac{\eta_2}{\lg \frac{C_2}{C_0}} \right)^2 \right]^{1/3}} \left(\frac{\rho}{M} \right)^{2/3} \quad (16)$$

Пользуясь одним из указанных приемов, мы вычислили относительные значения структурной константы $A^{1/3} \cdot \sigma$ для всех тех кристаллов, для которых в нашем распоряжении имелись достаточные данные. Сюда вошли и результаты по скорости превращения фаз в системе $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, обработка которых произведена с любезного согласия авторов¹⁹. Окончательный результат всех расчетов, приведенных в табл. 5, должен быть сопоставлен с другим независимым определением удельной поверхностной энергии.

Приближенное представление о σ дает, как известно, «хрупкая твердость» кристаллов¹⁷, однако, не по шкале Мооса, не имеющей физического смысла, а в абсолютных значениях; так, как они даны определениями Ауэрбаха по методу Герца.

Ферсман¹⁸ предложил шкалу для перехода от значений твердости по Моосу к абсолютным величинам; эта шкала и принята нами за основу при сопоставлении опытных данных. Как видно из табл. 5, относительные значения удельной поверхностной энергии, полученные из данных кинетики и умноженные на эмпирический коэффициент 12, в общем и целом совпадают с диапазоном абсолютной шкалы твердостей.

Таким образом, еще раз подтверждается применимость скрытого периода кристаллизации в качестве критерия скорости возникнове-

Таблица 5

Средняя удельная поверхностная энергия кристаллов по данным кинетики и твердость по Герцу—Ауэрбаху

Соли	Твердость по Мосу	$A^{1/3} \bar{\delta}$	$A^{1/3} \bar{\delta} \cdot 12$	Диапазон твердостей по Герцу—Ауэрбаху—Ферсману	Характер процесса	Чьи экспериментальные данные
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	0,20	2,4	1—10	Кристаллизация	М. Чепелевецкий и С. Рубинова
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5—2	0,60	7,2	5—15	Превращение фаз	А. Белопольский и А. Таперова
CaCO_3	3	5	60	65—90	Кристаллизация	М. Чепелевецкий, С. Рубинова (фото-нефелометрия)
CaSO_4	3	5,4	65	65—90	Превращение фаз	А. Белопольский и А. Таперова
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,5	7,9	95	80—100	Кристаллизация	Е. Бруцкус
BaSO_4	3,5	8,45	101	80—100	То же	М. Чепелевецкий и С. Рубинова (фото-нефелометрия)
CaF_2	4	11,0	132	90—125	»	Товборг-Иенсен (по электропроводности)

ния зародышей в пересыщенных растворах и намечается новый метод определения удельной поверхностной энергии кристаллов по данным кинетики.

Москва
Научный институт по удобрениям
и инсектофунгисидам
Лаборатория кристаллохимии

Поступило в редакцию
13 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

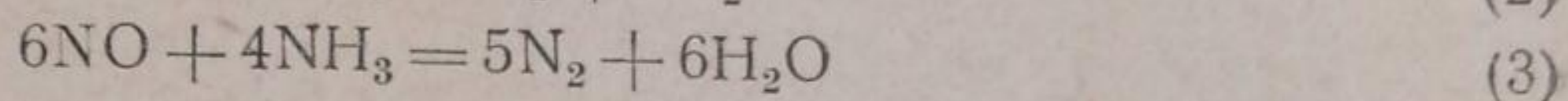
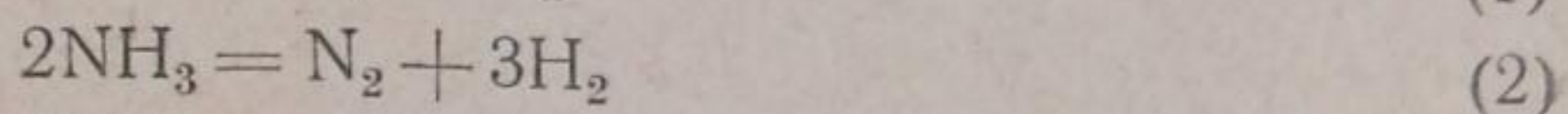
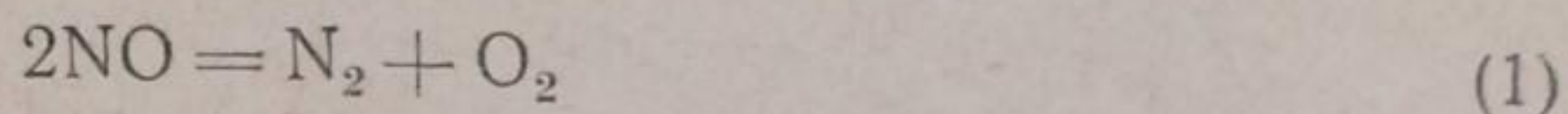
1. M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem., **119**, 277, 1926.
2. L. Farkas, Z. physik. Chem., **125**, 236, 1927.
3. R. Kaischew u. U. Stranski, Z. physik. Chem., Abt. B. **26**, 317, 1934.
4. R. Becker u. W. Döring, Ann. d. Physik., **6/7**, **24**, 719, 1936.
5. M. Volmer u. H. Flood, Z. physik. Chem., A **170**, 273, 1934.
6. Hinshelwood and Hartley, Phil. Mag., **43**, 78, 1927.
7. Meyer und Pfaff, Z. anorg. Chem., **217**, 357, 1934.
8. Billman und Kitt, Cbl. 1568, 1933.
9. Richards, J. Chem. Soc., **54**, 479, 1933.
10. A. Tovborg-Jensen, Z. physik. Chem., A **180**, 93, 1937.
11. H. Bassett, Z. anorg. Chem., **53**, 34, 49, 1907; **59**, 1, 1908; J. Am. Chem. Soc., **111**, 620, 1917.
12. Поспелов и Красовский, РЖФХО, ч. физич., 623, 1929.
13. С. Конобеевский, Изв. АН, Отд. естеств. и мат. наук, 1209, 1937.
14. С. Конобеевский и В. Тарасова, Sov. Phys., **5**, 848, 1934; **10**, 427, 1936.
15. Е. Бруцкус, Скорость кристаллизации фосфата железа из пересыщенных растворов (в печати).
16. Б. Михальчук и Е. Бруцкус, Заводск. лаборатория, **6**, 161, 1937.
17. В. Кузнецов, Физика твердого тела, **1**, 1937.
18. А. Ферсман, Геохимия, **3**, 1937.
19. А. Белопольский и А. Таперова, Физико-химический анализ в области сернокислотной переработки фосфатов. Сообщения 4 и 5 (в печати).

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ МЕЖДУ АММИАКОМ И ОКИСЬЮ АЗОТА
НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВОЙ НИТИ

Е. А. Михайлова

Химическая реакция между газообразными аммиаком и окисью азота на поверхности платины является побочной реакцией при процессе контактного окисления аммиака, приводящей к потере связанного азота.

Существует предположение, что процент выхода окиси азота уменьшается вследствие протекания на поверхности платиновой сетки наряду с основной реакцией следующих трех химических реакций:



Кинетика первых двух реакций более или менее изучена¹⁻⁵. Кинетика последней реакции³ почти совсем неизучена.

Б. Нейман и Розе⁶, изучая каталитическое окисление аммиака в азотную кислоту, пришли к выводу, что главным источником образования свободного азота является реакция (3), которая, по их мнению, уже возможна при температурах, при которых начинается превращение аммиака в окись азота. Избыток аммиака в газовой смеси (выше 14%) настолько способствует протеканию этой реакции, что окисление целиком проходит до свободного азота. Эти авторы ссылаются также на работу Рейндерса и Катса⁷, которые также считали, что появляющийся ниже оптимальной температуры окисления аммиака ($\sim 550^\circ\text{C}$) свободный азот следует отнести за счет реакции между аммиаком и окисью азота. Рейндерс и Катс⁷, а также Верхейм⁸, показали, что при больших скоростях газовой смеси аммиак проскакивает через платиновые сетки и реагирует с образовавшейся окисью азота.

Л. Андрусов⁹, исследовавший каталитическое окисление аммиака, попутно изучал проточным методом каталитическое действие платины на смесь окиси азота с аммиаком. Он считает, что реакция между обеими молекулами состоит в разложении на платине каждой молекулы в отдельности, потому что как молекула окиси азота, так и молекула аммиака начинают разлагаться уже около 500°C , т. е. при температуре, когда начинается реакция между обоими газами. Однако в смеси степень разложения обоих газов повышается по сравнению со степенью разложения каждого газа в отдельности. Доказательством этого механизма служит также образование водорода, обнаруженного, правда, при сравнительно высоких температурах, около 810°C . Как и другие авторы, этой реакцией он объясняет сильное падение выхода окиси азота при контактном окислении аммиака при высоких температурах (550°C) и с увеличением времени контактирования. Однако, исходя из своих предположений, Андрусов не может объяснить большие количества азота, образующиеся при низких температурах.

Реакция между аммиаком и окисью азота экзотермическая, с большим тепловым эффектом, равным 432,4 б. кал (вычислено по термохимическим таблицам Ф. Быховского и Россини)¹⁰. Следовательно, константа равновесия K_p этой реакции, определяемая, как отношение произведения концентрации исходных веществ к произведению концентрации продуктов, должна быть очень мала. Вычисленный с помощью приближенной формулы Нернста для температуры 500°C $\lg K_p = -123$, т. е. равновесие реакции смещено целиком в сторону образования азота и воды.

Экспериментальная часть

Метод исследования. Реакция между аммиаком и окисью азота исследовалась нами сначала статическим методом при давлениях нескольких сотен миллиметров Hg. Катализатором служила платиновая проволока, нагреваемая электрическим током. Вследствие большого теплового эффекта реакции часто происходили перегревы катализатора, приводившие к взрывам. После испытания ряда способов, которые не дали положительных результатов, был избран циркуляционный метод в замкнутой системе при давлениях порядка 1—2 см Hg.

Образующаяся во время реакции вода удалялась из сферы реакции поглощением ее окисью кальция или едким калием и частично вымораживалась в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. При этом начальное давление газов к концу реакции уменьшалось наполовину, согласно стехиометрическому уравнению (3).

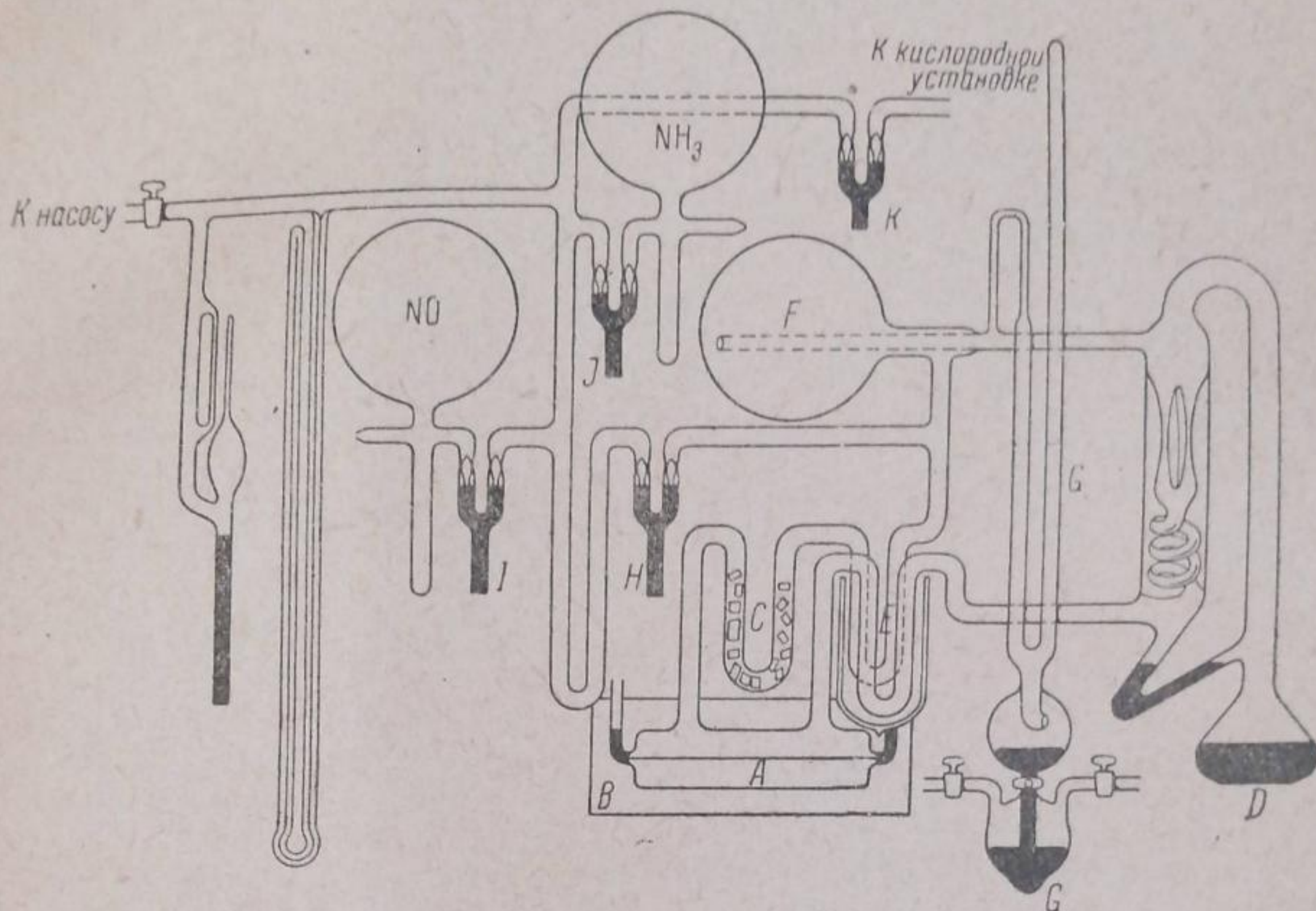


Рис. 1

Установка (рис. 1), в которой исследовалась реакция, состояла из реакционного цилиндрического сосуда *A* объемом 170 см³ с платиновой нитью диаметром 0,1 мм и длиной 17 см, служившей катализатором, натянутой по оси сосуда. Реакционный сосуд погружался в ванну *B* с проточной водопроводной водой (температура ее колебалась от 5 до 7°C). Образующаяся при реакции вода поглощалась едким кали, помещенным в U-образной трубке *C*. Едкий кали, как показали специально поставленные опыты, не поглощал окиси азота.

Циркуляция осуществлялась ртутно-конденсационным насосом *D* с тремя параллельными соплами, нагрев которого производился газовой горелкой. Пламя горелки поддерживалось постоянным, чтобы не менялось давление в реакционном пространстве.

Для улавливания паров ртути были впаяны параллельно две U-образные трубки *E*, постоянно хранившиеся в дюаровском стакане со смесью сухого льда и спирта ($t = -78^\circ\text{C}$); уровень смеси во время опыта поддерживался постоянным. Для уменьшения колебаний давления газов, возникающих при подсыпании сухого льда в этот стакан, к реакционному пространству была припаяна буферная колба *F* объемом в 0,5 л.

Изменение давления измерялось манометром *G*, наполненным в нижнем шарике ртутью, а в верхнем — фракцией турбинного масла марки *L*, перегонявшегося по методу молекулярной перегонки при давлении в 10^{-3} мм Hg в пределах температур от 170 до 185°C. Плотность этой фракции равнялась 0,909. Упругость ее пара при комнатной температуре — порядка 10^{-6} мм Hg. Объем всего реакционного пространства равнялся 800 см³.

В установке находились две запасные колбы с газами — окисью азота и аммиаком, ртутный капиллярный манометр, манометр Мак-Леода, электролизер для получения кислорода с очистительной системой и система ртутно-конденсационных насосов Лангмюра и насоса Геде для откачивания.

Вместо кранов употреблялись ртутные вентили Штокка¹¹ с поплавками *H*, *I*, *J*, *K*, так как смазка кранов сильно отравляла катализатор. Отдельные части установки были спаяны между собой.

Скорость циркуляции газа определялась по количеству тепла, отдаваемому воде, в дюаровском стакане циркулирующим газом. Для этого трубки *E* были погружены в дюаровский стакан с водой, температура которой была значительно ниже комнатной. Там же были помещены мешалка и термометр Бекмана. Наблюдения за изменением температуры воды до начала и во время циркуляции производились по термометру Бекмана. Из полученных данных было найдено, что скорость циркуляции газа при $p = 20,6$ мм Hg равна $1,4$ л/сек.

Катализатор нагревался электрическим током от батареи аккумуляторов; постоянство температуры поддерживалось включением платиновой нити в схему моста Уитстона, поддерживаемым в равновесии передвижением движка реостата, как в прежней нашей работе¹².

Температура определялась по сопротивлению. Вводилась поправка на холодные вводы.

Как уже было выше указано, образующаяся во время реакции вода поглощалась едким кали. Однако частично она перегонялась и конденсировалась в U-образных трубках *E*, охлаждаемых до -78°C . Перед опытом приходилось на несколько минут отставлять дюаровский стакан из-под *E* для того, чтобы откачать воду. При этом катализатор не успевал отравляться парами ртути.

Реакционное пространство наполнялось реагирующими газами следующим образом: после откачивания установки до вакуума 10^{-6} мм Hg оба газа вымораживались в отростках запасных колб жидким воздухом, открывались вентили *H* и *J* и после отнятия жидкого воздуха из-под аммиака последний набирался до нужного давления в реакционное пространство. Оба вентили закрывались, остаток аммиака откачивался и открывались полностью вентиль *I* и частично вентиль *H*, так что окись азота после отнятия жидкого воздуха из-под отростка пробулькивала сквозь небольшой столбик ртути вентилей *H*, что не давало возможности аммиаку обратно уходить из реакционного пространства.

Перед каждым наполнением уровень масла в левом колене манометра *G* устанавливался на нуль, и производился отсчет по правому колену.

Таблица 1

№ опыта	Общ. давление $p^{\circ}_{\text{мм}}$	$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NO}}}$	Обработки нити	Индукционный период	Δp за 30 мин. в мм
---------	---------------------------------------	---	----------------	---------------------	----------------------------

Нить № 5. Температура 618°K . Давление в миллиметрах Hg

10	460,2	0,67	Нить перед опытом прокаливалась в воздухе		26,1
11	487,5	0,60			28,3
12	463,4	0,66			21,5
13	458,1	0,67	Нить перед опытом прокаливалась в кислороде		9,4
14	446,6	0,68			7,3

Нить № 6. Температура 618°K . Перед каждым опытом, кроме № 18, нить прокаливалась в кислороде. Давление в миллиметрах Hg

15(1)	478,0	0,63	Перед опытом катализатор обезгажен		∞	0
16(2)	455,8	0,67			10 мин.	8
17(3)	444,4	0,68			7 »	7,9
18(4)	457,8	0,66			0 »	14,8
19(5)	445,2	0,67			21 »	5,6
20(6)	422,4	0,75			8 »	6,4
21(7)	457,2	0,65			7 »	6,0

Нить № 7. Температура 593°K . Нить перед каждым опытом обезгаживалась. Давление в миллиметрах масла

33	276,0	0,63	Между опытами 34 и 39 установка была наполнена воздухом, потом кислородом		0	44,0
34	285,4	0,63			0	57,1
39	269,8	0,66			6 мин.	13,8
40	272,8	0,60			0	31,2
41	254,8	0,69			0	45,8
43	264,2	0,67	Между опытами 44 и 45 реакционный сосуд наполнялся кислородом		0	52,4
44	255,8	0,70			0	54,2
45	246,6	0,67			0,5 мин.	13,8

¹²⁾ Цифры в скобках — номера опытов на данной нити.

Получение и очистка реагирующих газов. В запасную колбу, предварительно эвакуированную, аммиак набирался из небольшой бомбы, на дно которой помещался металлический натрий для осушки его. Так как к аммиаку мог быть примешан водород (в результате осушки натрием), то он несколько раз вымораживался в отростке колбы, а оставшиеся газы откачивались.

Окись азота получалась по способу Нойеса¹³: собиралась в газометре над водой, а потом перепускалась в запасную колбу через U-образные трубки, охлаждаемые смесью сухого льда с ацетоном. Она также очищалась вымораживанием и откачкой.

Кислород получался электролизом 25% раствора едкого калия и очищался по способу, описанному в работе Б. Брунса и А. Н. Фрумкина¹⁴.

Обработка катализатора. Платиновая нить в начале исследования прокаливалась перед каждым опытом в воздухе при 1000°C в течение одного часа. Замена воздуха кислородом в 3 раза снижала начальные скорости реакции (опыты № 10, 11, 12, 13 и 14, табл. 1). Кроме того, в начале реакции наблюдался индукционный период, который не наблюдался после того, как перед самым опытом катализатор был прокален в вакууме, т. е. обезгажен (опыты № 17, 18). Таким образом, обработка катализатора перед опытом, на которой мы остановились, состояла в обезгаживании его в течение 40 мин. при $t = 900^\circ\text{C}$ при постоянном эвакуировании, так что давление от 10^{-3} мм снижалось до 10^{-5} мм Hg. Впуск воздуха или кислорода снова сильно снижал активность нити (опыты № 34, 39, 40, 41, 43, 44 и 45).

Измерения давления производились по масляному манометру G через каждые 3 или 5 мин. без прерывания реакции.

Результаты опытов

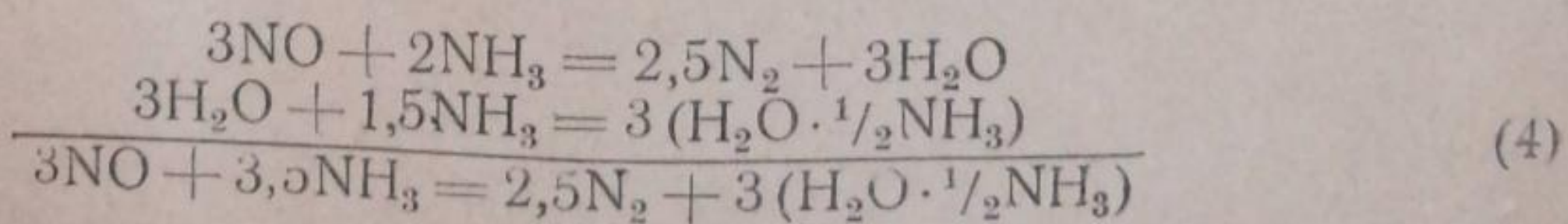
Реакция между окисью азота и аммиаком на поверхности платиновой проволоки заметна уже при температуре 498°K . Удобной для измерения температурой является 521°K , при которой и было произведено большинство опытов.

Реакция протекает по стехиометрическому уравнению $3\text{NO} + 2\text{NH}_3 = 2,5\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, если нет избытка аммиака, т. е. она оканчивается при стехиометрических количествах, когда давление смеси снизится в два раза (табл. 2).

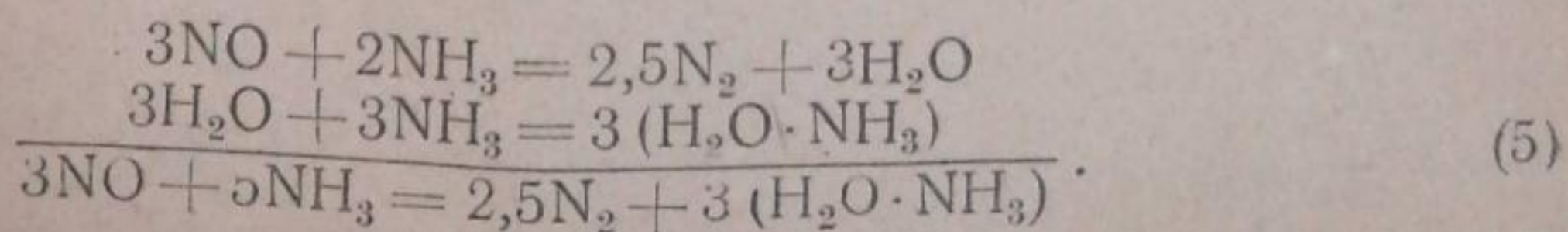
Таблица 2

№ опыта	$T^\circ\text{K}$	$p^\circ_{\text{м.м. масла}}$	p_{NH_3}	p_{NO}	$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NO}}}$	$\frac{p^\circ}{2}$ (выч.)	$\frac{p^\circ}{2}$ (набл.)
84	537	285,8	114,8	171,0	0,67	142,9	141,8
91	537	202,8	83,4	119,4	0,70	101,4	108,5
103	521	217,2	87,3	129,9	0,67	108,6	105,3
123	531,6	228,7	87,15	134,5	0,65	110,9	109,9

При избытке аммиака реакция идет сложнее, так как наряду с основной реакцией протекает реакция образования аммиакатов состава $\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$ или $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ в трубке, где вымораживается вода. Другими словами, химический процесс может происходить по следующим двум путям:



либо



Исследуемая реакция при небольшом избытке аммиака протекает в основном по уравнению (4), а при большом избытке аммиака по уравнению (5) (табл. 3).

Таблица 3

№ опыта	$T^{\circ}\text{K}$	p° мм масла	p_{NH_3}	p_{NO}	$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NO}}}$	$p^{\circ}-p$ (выч.) мм	$p^{\circ}-p$ (набл.)	Примечание
101	521,0	282,3	160,1	122,2	1,31	162,9	158,9	Реакция шла по ур-нию (4)
102	521,0	275,9	158,8	117,1	1,36	155,9	153,1	
147	521,0	282,2	161,7	120,5	1,34	160,5	155,0	
149	521,0	292,1	231,5	60,6	3,82	111,3	104,5	Реакция шла по ур-нию (5)
150	521,0	330,2	273,1	57,1	4,78	104,7	107,4	

Кроме основного процесса, протекающего на платиновой нити, наблюдалась реакция между обоими газами в циркуляционном насосе. Причиной, вызывавшей эту реакцию, повидимому, были электрические разряды паров ртути в узких соплах насоса, где наблюдалось свечение. Реакция эта протекала очень медленно и была измерена в специальном опыте. Так, при общем давлении смеси, равном 255,0 мм масла, состоящей из 103,2 мм аммиака и 151,8 мм окиси азота ($\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NO}}} = 0,68$), за 5 час. 30 мин. реакция прошла на 10,5% ($p^{\circ} - p = 26,8$ мм), а за 1 час всего на 3,5%. Катализатор при этом имел температуру водопроводной воды. Эта дополнительная реакция заставила отсчитывать падение давления во время хода реакции, что несколько снизило точность отсчетов.

Воспроизводимость опытов была более или менее удовлетворительная и может быть иллюстрирована табл. 4.

Таблица 4

№ опыта	$T^{\circ}\text{K}$	Общее давление p° мм масла	p_{NH_3}	p_{NO}	$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NO}}}$	Падение давления за 30 мин.
93	510,4	212,8	88,5	124,3	0,71	12,3
96	510,4	198,2	80,4	117,8	0,68	10,0
99	510,4	210,3	84,4	125,9	0,67	16,2
127	510,4	210,6	84,6	126,0	0,67	15,1
103	521,0	217,2	87,3	129,9	0,67	24,1
108	521,0	216,9	87,2	129,7	0,67	21,6
115	521,0	218,4	87,9	130,5	0,675	24,5
126	521,0	205,2	84,0	121,2	0,69	26,4
135	521,0	211,0	86,2	124,8	0,69	27,4
141	521,0	181,6	74,4	107,2	0,69	25,7

Кажущийся порядок реакции был определен по зависимости между общим начальным давлением газовой смеси p° и временем превращения на одну четверть ($\tau_{\frac{1}{4}}$). При эквивалентном составе смеси он оказался близким к нулевому, так как $\tau_{\frac{1}{4}}$ приблизительно прямо пропорционально общему начальному давлению (табл. 5).

Таблица 5
Температура 521,0° К

№ опыта	p° мм масла	p_{NH_3}	p_{NO}	$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NO}}}$	Отношение начальных давлений	$\tau_{\frac{1}{4}}$	Отношение $\tau_{\frac{1}{4}}$
118	152,6	63,8	88,8	0,72	1,4	25,0	1,4
115	218,4	87,9	130,5	0,68	1,9	34,0	1,7
119	114,5	44,9	69,6	0,64	3,8	20,0	4,2
116	439,3	166,5	272,8	0,61	2,0	84,8	2,3
108	216,9	87,2	129,7	0,67	1,8	37,5	2,0
117	392,5	161,9	230,6	0,70		79,5	

Однако константы, вычисленные по уравнению

$$\frac{dp_{N_2}}{dt} = \frac{kp_1}{p_2} \quad (6)$$

при составах, отличных от эквивалентного, не были постоянны, и было замечено, что избыток аммиака ускоряет реакцию. Кроме того, характер хода реакции при избытке одного из реагирующих газов не соответствовал этому уравнению, хорошо изученному И. Лангмюром¹⁵ в его работе по сгоранию окиси углерода. Индексом p_1 мы будем обозначать давление аммиака, а индексом p_2 — давление окиси азота.

Скорость реакции оказалась зависящей не от давления обоих реагирующих газов, а от отношения давлений и достигала максимума при некотором отношении обоих газов, что представлено на рис. 2, где по оси абсцисс отложены

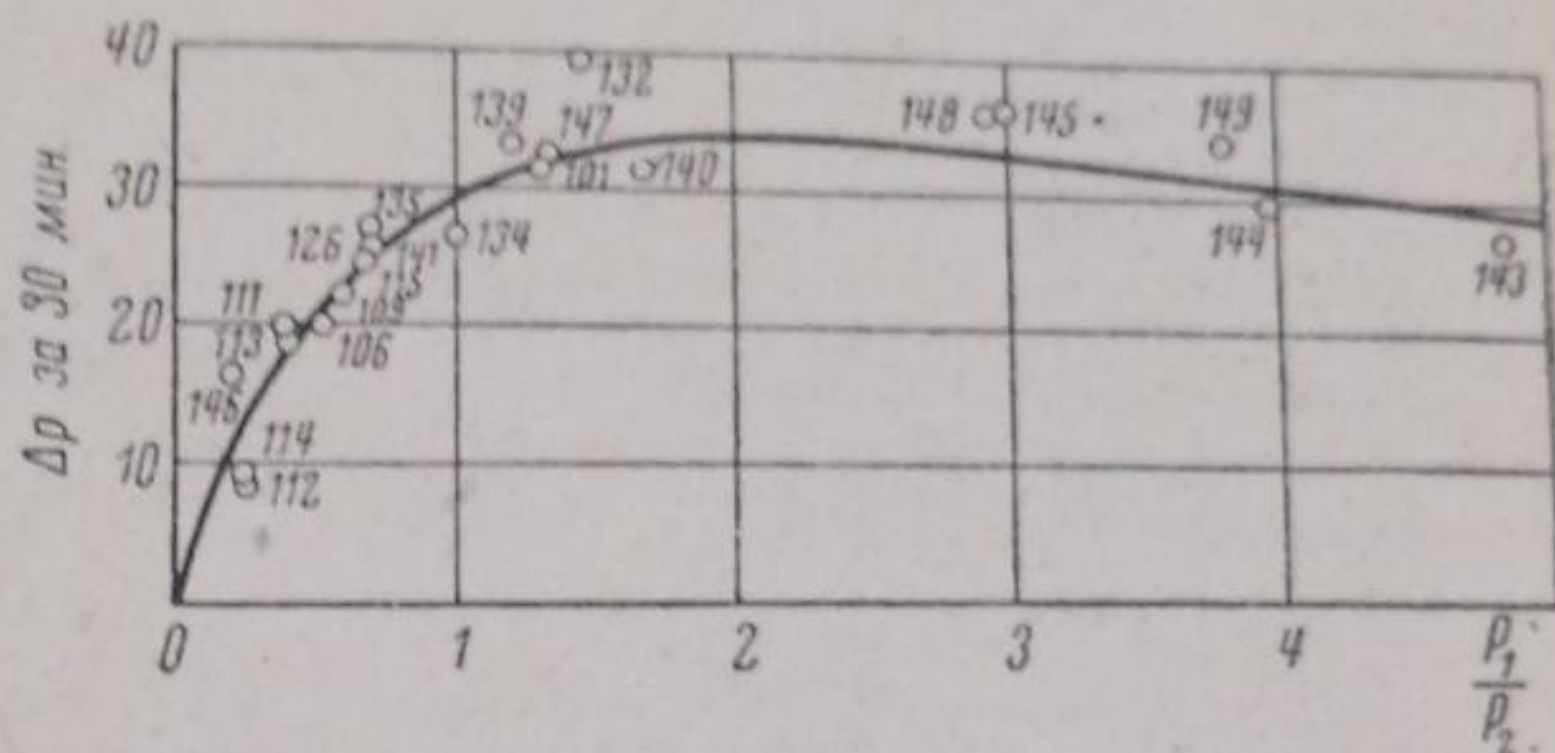


Рис. 2

отношения $\frac{p_1}{p_2}$, а по оси ординат уменьшения давления газовой смеси за первые 30 мин. Точки, обведенные кружком, обозначают отдельные опыты (см. также табл. 9).

Далее, при эквивалентных количествах обоих газов скорость реакции в течение по крайней мере первых 40—50 мин. является постоянной (табл. 6).

Таблица 6
Pt-нить № 7. Температура 521° К. Давление в миллиметрах масла

№ опыта	108	115	126	135
p^0 . . .	216,9	218,4	205,2	211,0
p_{NH_3} . .	87,2	87,9	84,0	86,2
p_{NO} . . .	129,7	130,5	121,2	124,8
$\frac{p_{NH_3}}{p_{NO}}$. .	0,67	0,67	0,69	0,69

$t_{мин}$	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t_{мин}$	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t_{мин}$	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$t_{мин}$	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0	216,9		0	218,4		0	205,2		0	211,0	
3	214,6	0,77	3	215,9	0,83	5	200,7	0,90	5	205,7	1,06
6	212,6	0,72	6	212,9	0,91	10	196,0	0,92	10	200,3	1,07
9	210,7	0,69	9	210,2	0,91	15	191,6	0,90	15	195,3	1,05
13	207,9	0,69	13	206,9	0,89	20	186,5	0,94	20	191,3	0,99
16	205,2	0,69	15	205,2	0,88	25	183,0	0,90	25	195,7	0,95
20	202,6	0,73	20	201,9	0,86	30	178,8	0,88	30	183,6	0,91
26	198,1	0,71	25	197,9	0,82	35	175,1	0,86	35	179,1	0,90
37	190,7	0,72	30	193,9	0,81	40	171,7	0,82	40	175,0	0,89
41	187,5	0,71	37	189,0	0,80	45	168,7	0,81	45	171,0	0,89
50	182,9	0,72	40	186,6	0,80	50	165,5	0,80	50	167,3	0,87
60	178,2	0,68	50	179,2	0,80	60	159,6	0,80	60	160,8	0,84
70	173,8	0,65	60	174,2	0,79	70	155,3	0,76	70	154,5	0,80
80	170,4	0,62	70	168,2	0,74	80	150,9	0,71			
90	166,4	0,58	85	160,4	0,72	90	146,3	0,68			
100	162,1	0,56	90	158,3	0,70			0,65			
		0,55			0,67						

Кажущаяся энергия активации определена по времени превращения на одну четверть ($\tau_{\frac{1}{4}}$) эквивалентных газовых смесей при температурах 499,8°; 510,4°; 521,0 и 531,6°К и при начальных давлениях смеси около 200 мм масла (табл. 7). На рис. 3 по оси ординат отложены $\lg \tau_{\frac{1}{4}}$, а по оси абсцисс $\frac{1}{T}$. Из наклона прямой

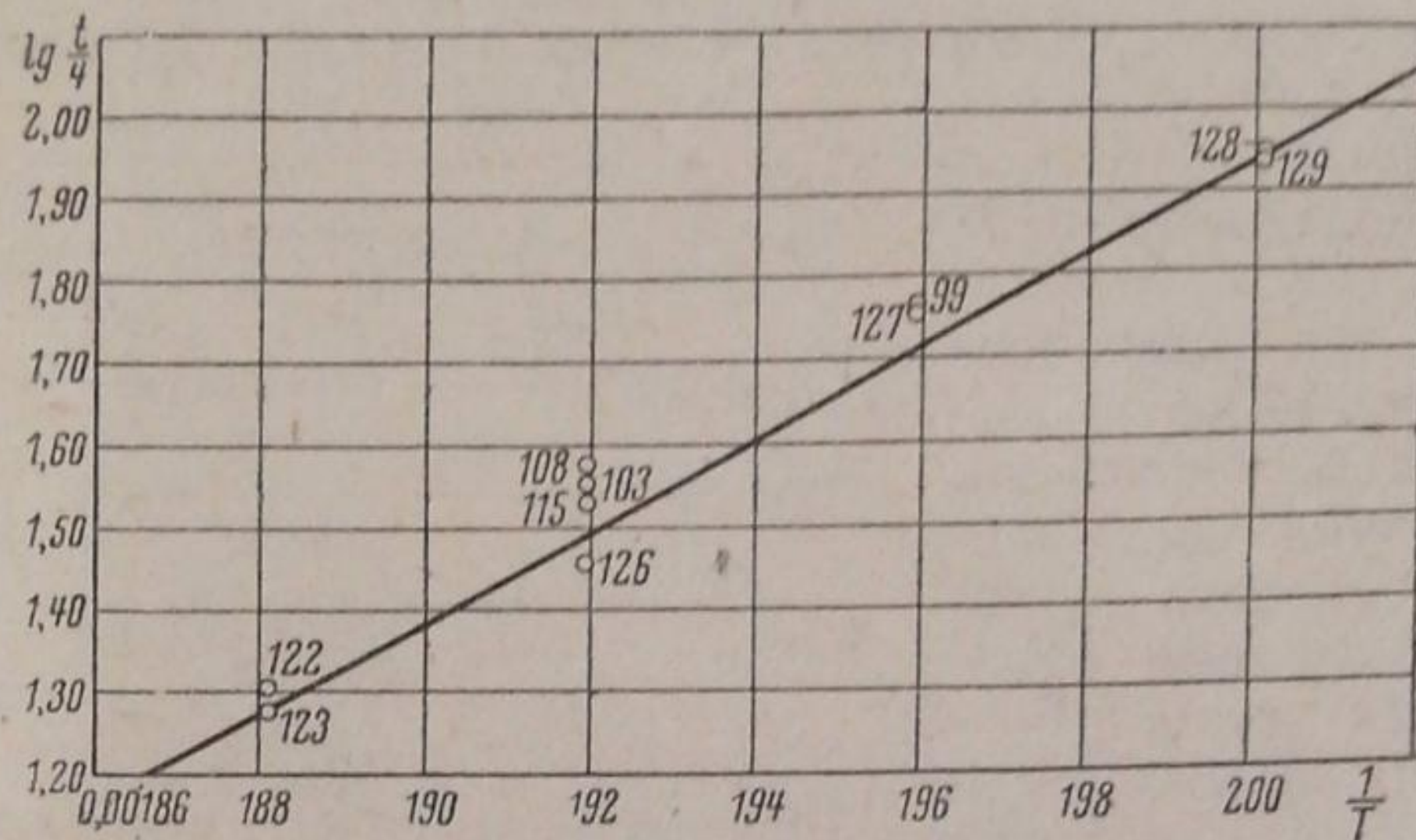


Рис. 3

Таблица 7

№ опыта	p°	$T^\circ\text{К}$	$\tau_{\frac{1}{4}}$ (в мин.)
128	208,0	499,8	87,8
129	201,8	499,8	85,0
127	210,6	510,4	56,5
99	210,3	510,4	58,0
103	217,2	521,0	36,0
108	216,9	521,0	37,5
115	218,4	521,0	34,0
126	205,2	521,0	29,0
122	205,4	531,6	20,5
123	221,7	531,6	19,0

найдено, что $A = 24,8$ б. кал. Нами был исследован лишь небольшой интервал температур, так как при более низких температурах реакция почти не шла, а при более высоких она протекала в течение нескольких секунд.

Обсуждение результатов

Исходя из теории Лангмюра о механизме протекания гетерогенных химических реакций на гладких поверхностях металлов и на основании его закона действия поверхностей¹⁵, скорость гетерогенной реакции ω определяется уравнением

$$\omega = K \theta_1^{n_1} \theta_2^{n_2} \dots \theta_0^{\Delta n}, \quad (7)$$

где K — константа реакции, θ_1 , θ_2 — доли поверхности, занятые адсорбированными молекулами, θ_0 — доля свободной поверхности, Δn — разность между числом образовавшихся и исходных молекул. (Множитель $\theta_0^{\Delta n}$ входит в уравнение только в том случае, если реакция происходит с увеличением числа молекул.)

Полученные нами экспериментальные результаты по кинетике реакции между окисью азота и аммиаком позволяют сделать следующее предположение о механизме этой реакции.

Оба реагирующих газа в пределах температур от 500 до 530°K хорошо адсорбируются на поверхности платины, когда последняя свободна от адсорбированного кислорода (теплоты адсорбции аммиака и окиси азота на платине неизвестны).

Согласно современным представлениям в отсутствие кислорода происходит активированная адсорбция аммиака на платине, причем последний распадается на атомы водорода и группу NH или NH₂.

Продукты реакции азот и вода, как известно, практически не адсорбируются на платине при этих температурах. Поверхность катализатора почти полностью покрыта обоими реагирующими газами, так что θ_0 практически равно нулю. Реакция происходит между молекулами, адсорбированными на соседних участках. Мы предполагаем, что адсорбционное равновесие наступает скорее, чем протекает химическая реакция, так что скорость реакции ω определяется вероятностью того, что молекулы окиси азота и аммиака адсорбируются рядом на соседних участках, т. е. скорость должна равняться произведению долей поверхности, занятых окисью азота и аммиаком:

$$\omega = K \theta_{\text{NH}_3} \theta_{\text{NO}}. \quad (8)$$

Мы предполагаем, что они адсорбируются приблизительно с одинаковой силой. Доли поверхности, занятые окисью азота и аммиаком, определяются уравнением изотермы Лангмюра для смеси газов, а именно:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \frac{a_1 p_1}{1 + a_1 p_1 + a_2 p_2} \\ \theta_2 &= \frac{a_2 p_2}{1 + a_1 p_1 + a_2 p_2} \end{aligned} \quad (9)$$

(индекс 1 относится к аммиаку, а индекс 2 — к окиси азота). Подставляя ур-ние (9) в ур-ние (8), получим выражение для скорости реакции:

$$\omega = \frac{K_1 p_1 p_2}{(1 + a_1 p_1 + a_2 p_2)^2}, \quad (10)$$

где $K_1 = K \cdot a_1 \cdot a_2$.

Допуская сильную адсорбцию обоих газов, можно пренебречь единицей в знаменателе, и ур-ние (10) примет следующий вид:

$$\omega = \frac{K_1 p_1 p_2}{(a_1 p_1 + a_2 p_2)^2}. \quad (11)$$

Разделим числитель и знаменатель правой части ур-ния (11) на K_1 и введем следующие обозначения: $\frac{a_1}{\sqrt{K_1}} = \alpha$ и $\frac{a_2}{\sqrt{K_1}} = \beta$. Тогда

$$\omega = \frac{p_1 p_2}{(\alpha p_1 + \beta p_2)^2}. \quad (12)$$

Это уравнение показывает, что скорость реакции проходит через максимум как при изменении давления окиси азота и при постоянном давлении аммиака, так и при изменении давления аммиака при постоянном давлении окиси азота. При этом в обоих случаях максимум скорости будет при

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (13)$$

Эти выводы согласуются с экспериментальными результатами. Далее, если числитель и знаменатель правой части ур-ния (12) разделить на (p_2^2) , то мы получим:

$$\omega = \frac{\frac{p_1}{p_2}}{\left(\alpha \frac{p_1}{p_2} + \beta\right)^2}. \quad (14)$$

Уравнение (14) показывает, что скорость реакции зависит не от абсолютных величин давлений исходных газов, а лишь от их соотношения. Для эквивалентных смесей, когда $\frac{p_1}{p_2} = \frac{2}{3}$, скорость должна быть постоянной.

Для облегчения сравнения с опытом преобразуем уравнение (14) так, чтобы в него входили начальные давления реагирующих газов и давление смеси газов в каждый данный момент. Обозначим через p_1^0 начальное парциальное давление аммиака, p_2^0 — начальное парциальное давление окиси азота, p^0 — начальное давление обоих газов, p_{N_2} — давление образовавшегося азота, p — общее давление газов в каждый данный момент. Тогда

$$\begin{aligned} p^0 &= p_1^0 + p_2^0 \\ p &= p_1 + p_2 + p_{N_2} \\ p^0 - p &= p_{N_2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Последнее уравнение показывает, что падение общего давления равно давлению образовавшегося азота.

При эквивалентных количествах

$$p_2 = \frac{3}{2} p_1.$$

Тогда из уравнений (15) мы получаем, что

$$p = p_1 + p_2 + p^0 - p,$$

откуда

$$\begin{aligned} p_1 &= 0,8 \left(p - \frac{p^0}{2} \right), \\ p_2 &= 1,2 \left(p - \frac{p^0}{2} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (12), мы получим уравнение для скорости реакции при эквивалентном составе газовой смеси:

$$\frac{dp_{N_2}}{dt} = \frac{0,96}{(0,8\alpha + 1,2\beta)^2}, \quad (17)$$

которое легко интегрируется и из которого видно, что давление образовавшегося азота должно быть прямо пропорциональным времени протекания реакции.

При неэквивалентном составе исходной газовой смеси убыль парциального давления аммиака

$$\Delta p_1 = 0,8 \Delta p,$$

где Δp — убыль общего давления газовой смеси, окиси азота $\Delta p_2 = 1,2 \Delta p$, а количество образовавшегося азота

$$\Delta p_{N_2} = -\Delta p = p^0 - p.$$

Парциальные давления аммиака и окиси азота в каждый данный момент будут выражаться следующим образом:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_1^0 - 0,8 (p^0 - p), \\ p_2 &= p_2^0 - 1,2 (p^0 - p). \end{aligned} \quad (18)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} a &= p_1^0 - 0,8 p^0, \\ b &= p_2^0 - 1,2 p^0. \end{aligned}$$

Тогда уравнения (18) примут следующий вид:

$$\begin{aligned} p_1 &= a + 0,8 p, \\ p_2 &= b + 1,2 p. \end{aligned} \quad (19)$$

Подставляя выражение (19) в ур-ние (12), получим, что скорость реакции при неэквивалентных количествах равняется:

$$\frac{dp_{N_2}}{dt} = \frac{(a + 0,8p)(b + 1,2p)}{\{\alpha(a + 0,8p) + \beta(b + 1,2p)\}^2} \quad (20)$$

Интегрирование последнего уравнения приводит к следующему выражению:

$$t = \left(\frac{2}{3} \alpha^2 + 2\alpha\beta + \frac{8}{2} \beta^2 \right) (p - p^0) + \frac{\alpha^2}{1,2} \left(p_1^0 - \frac{3}{2} p_2^0 \right) \ln \frac{b + 1,2p}{p_2^0} + \\ + \frac{\beta^2}{0,8} \left(p_2^0 - \frac{3}{2} p_1^0 \right) \ln \frac{a + 0,8p}{p_1^0} \quad (21)$$

Вычисление констант α и β по ур-нию (21) представляет большие трудности. Обе константы были вычислены с помощью уравнения для скорости реакции в дифференциальной формуле (14) следующим образом. Из количеств азота образовавшихся за 30 мин. в 23 опытах при разном составе реагирующих газов, были вычислены $\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta p}{30_{\text{мин}}}$. Подставив величины для $\frac{p_1}{p_2}$ и для $\frac{dp}{dt}$ в ур-ние (14), переписанное в виде

$$\alpha \frac{p_1}{p_2} + \beta = \sqrt{\frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{1}{\frac{dp}{dt}}} \quad (22)$$

по способу наименьших квадратов были вычислены обе константы. Они оказались равными

$$\alpha = 0,317 \\ \beta = 0,697.$$

С помощью этих констант были вычислены $\frac{dp}{dt}$ и Δp за 30 мин. для различных соотношений реагирующих газов (табл. 8) и нанесены

Таблица 8
Данные вычислены по ур-нию (14)
и из $\alpha = 0,317$ и $\beta = 0,697$

$\frac{p_{NH_3}}{p_{NO}}$	$\frac{dp}{dt}$	Δp за 30 мин.
0,2	0,346	10,38
0,5	0,683	20,49
1,0	0,973	29,18
1,5	1,091	32,73
2,0	1,129	33,87
2,5	1,127	33,60
3,0	1,105	33,14
4,0	1,036	31,08
5,0	0,960	28,8

на рис. 2. Скорости, найденные в опытах, довольно близко ложатся к теоретически вычисленной кривой. Максимум кривой лежит при $\frac{p_1}{p_2} \cong 2,2$.

Кроме того, с помощью ур-ния (14) были вычислены изменения давления Δp за 30 мин. для тех составов газовой смеси, которые были изучены и сравнены с наблюдаемыми (табл. 9). Хотя в неко-

торых случаях мы имеем довольно сильные расхождения, однако, общий ход изменений величины Δp совпадает с теоретически вычисленным.

Выведенное дифференциальное уравнение для скорости реакции довольно хорошо отражает изменение скорости реакции в течение отдельных опытов, правда, только для тех случаев, когда в исходной смеси были взяты избыток окиси азота или эквивалентные

Таблица 9
Pt-нить № 7. Температура 521°K

№ опыта	$p^{\circ}_{\text{м.м. масла}}$	$p^{\circ}_{\text{NH}_3}$	p°_{NO}	$\frac{p^{\circ}_{\text{NH}_3}}{p^{\circ}_{\text{NO}}}$	Δp за 30 мин.	
					набл.	выч.
112	430,6	87,3	343,3	0,25	8,4	12,6
114	441,0	86,5	354,5	0,24	9,4	12,2
146	293,3	47,85	245,5	0,20	16,2	10,2
113	332,1	88,0	244,1	0,38	19,1	17,1
111	296,7	82,9	213,8	0,39	19,8	17,4
106	246,0	82,4	163,6	0,51	19,9	20,7
109	272,0	101,0	170,9	0,59	21,7	22,6
115	212,4	87,9	130,5	0,68	24,5	24,4
141	181,6	74,4	107,2	0,69	25,7	24,8
126	205,2	84,0	121,2	0,69	26,4	24,8
135	211,0	86,2	124,8	0,69	27,4	24,7
134	255,1	128,5	126,6	1,01	26,3	29,3
139	281,9	153,8	128,1	1,19	33,0	30,9
101	282,3	160,1	122,2	1,31	31,6	31,8
147	282,2	161,7	120,5	1,34	32,8	32,0
132	294,9	175,1	119,8	1,46	39,6	32,6
140	360,7	225,9	134,9	1,68	31,5	33,3
148	285,2	212,7	72,5	2,94	36,2	33,2
140	252,5	189,1	63,4	2,99	36,5	33,2
149	292,1	231,5	60,6	3,82	34,1	31,5
144	293,6	234,3	59,3	3,96	29,4	31,2
143	479,4	397,2	82,2	4,83	27,0	29,2

количества (опыты № 111, 125, 126). Подсчет t по формуле (21) дает близкие значения с наблюдаемыми (табл. 10). При избытке аммиака, как я уже указывала, картина кинетики искажается образованием аммиакатов.

Протекание реакции с большой скоростью при низкой температуре и ее значительный температурный коэффициент указывают на неправильность предположения Андрусова о механизме этой реакции.

Таблица 10
 $\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NO}}} = 0,39$; опыт № 111;
 $T = 521^{\circ}\text{K}$

$t_{\text{мин}}$ (набл.)	$t_{\text{мин}}$ (выч.)
3	2,55
6	6,6
9	10,2
12	13,9
16	17,2
20	23,2
25	27,5
30	33,9
35	36,9
40	40,2
50	48,0
60	57,2

Кроме того, низкая температура, при которой протекает реакция, должна была бы повлечь за собой сгорание аммиака до азота в процессе окисления аммиака. Однако образования больших количеств азота в производстве окисления аммиака не наблюдается, очевидно, вследствие сильной адсорбции кислорода поверхностью платины, которая, как показали наши опыты, парализует хотя бы на некоторое время реакцию между окисью азота и аммиаком.

На основании полученных кинетических данных был произведен подсчет $\tau_{\frac{1}{4}}$ при 1000°K (температуре, обычно применяемой в производстве для окисления аммиака). Из табл. 7 видно, что $\tau_{\frac{1}{4}}$ при 500°K для реак-

ции между NH_3 и NO равно 86 мин., или $5,16 \cdot 10^3$ сек. Тогда при кажущейся энергии активации $A = 24,8 \text{ б.кал}$ $\tau_{\frac{1}{4}}$ для 1000°K , которое мы обозначим $\tau'_{\frac{1}{4}}$, может быть подсчитано так:

$$\lg \frac{\tau_{\frac{1}{4}}}{\tau'_{\frac{1}{4}}} = \frac{24800}{4,57} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{1000} \right) = 5,43$$

или

$$\frac{\tau_{\frac{1}{4}}}{\tau'_{\frac{1}{4}}} = 2,7 \cdot 10^5.$$

Отсюда мы находим, что $\tau'_{\frac{1}{4}} = \frac{5,16 \cdot 10^3}{2,71 \cdot 10^5} = 2 \cdot 10^{-2}$ сек., т. е. при 1000°K

и при $p = 2 \text{ см Hg}$, время превращения на одну четверть равно 0,02 сек. Для давлений аммиака $\sim 7 \text{ см Hg}$ при обычно употребляемой в производстве газовой смеси для окисления аммиака (около 10% NH_3) $\tau_{\frac{1}{4}}$ будет в 3,5 раза больше, так как реакция протекает по нулевому порядку, т. е. $\tau_{\frac{1}{4}} = 1 \cdot 10^{-1}$ сек. Однако время соприкосновения с катализатором в условиях нашей статической системы и проточной системы в производстве разное. Время соприкосновения в наших условиях определяется отношением поверхности платиновой нити S ко всему объему реагирующей газовой смеси, т. е. объему реакционного пространства V . Это отношение равно:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi (0,01)^2 \cdot 17}{4 \cdot 800} = \frac{13 \cdot 10^{-4}}{800} = 1,6 \cdot 10^{-6}.$$

В проточной системе время соприкосновения с катализатором будет определяться отношением поверхности платиновых сеток S к свободному объему сеток. (Порядок величины свободного объема V определяется равенством $V \approx S \cdot d$, где d — диаметр нити сетки.) Следовательно, при $d = 0,01 \text{ см}$

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{d} = 100.$$

Сравнение величин $\frac{S}{V}$ для обоих случаев показывает, что $\tau_{\frac{1}{4}}$ для реакции между аммиаком и окисью азота в условиях производственного окисления аммиака должно равняться:

$$\tau_{\frac{1}{4}} = \frac{0,1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-6}}{100} = 10^{-9} \text{ сек.},$$

т. е. что реакция эта должна протекать мгновенно. Однако на практике мы не наблюдаем образования больших количеств азота, несмотря на то, что время соприкосновения с сеткой является величиной порядка 10^{-3} сек. Это объясняется тормозящим влиянием кислорода на реакцию между аммиаком и окисью азота. При окислении аммиака почти вся поверхность платины покрыта адсорбированным кислородом, препятствующим протеканию реакции между аммиаком и окисью азота. Небольшие количества свободного азота, которые образуются при обычных условиях окисления аммиака, возможно, получаются вследствие протекания в некоторой степени изученной нами реакции.

Наконец, мы можем указать на то, что сделанное нами наблюдение об отравляющем действии кислорода на изученную реакцию находится в согласии с новейшими представлениями Боденштейна (16) о механизме реакции окисления аммиака, который предполагает, что поверхность платины покрывается адсорбированными атомами кислорода, с которыми реагируют налетающие из газовой фазы молекулы аммиака, образуя молекулы гидроксиламина.

В наших опытах кислород, адсорбированный в виде атомов на поверхности платины при прокаливании последней в атмосфере кислорода или воздуха при $\sim 1000^\circ\text{C}$, не давал возможности адсорбироваться молекулам аммиака и окиси азота. Только по прошествии некоторого времени в результате реакции адсорбированного кислорода с аммиаком поверхность платины очищается от кислорода, и реакция протекает с нормальной скоростью.

Выводы

1. Реакция $2\text{NH}_3 + 3\text{NO} = 2,5\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ является побочной при окислении аммиака на платиновой сетке и ведет к потере связанного азота.

2. При эквивалентном составе газовой смеси или при избытке окиси азота реакция протекает по стехиометрическому уравнению (при избытке же аммиака происходит при вымораживании воды дополнительная реакция образования аммиакатов состава $\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$ и $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$).

3. Скорость реакции зависит не от давления обоих газов, а от отношения давлений и достигает максимума при некотором соотношении давлений обоих газов. При эквивалентном составе газов она постоянна в течение первых 50 мин.

4. Полученные кинетические данные привели к следующим предположениям о механизме реакции. Оба реагирующих газа при указанных выше температурах хорошо адсорбируются на поверхности платины, почти полностью покрывая ее. Реакция протекает между молекулами, адсорбированными на соседних участках. Продукты реакции не адсорбируются вовсе. Исходя из этих предположений, было выведено следующее уравнение для скорости реакции:

$$\frac{dp_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{NO}}}{(\alpha p_{\text{NH}_3} + \beta p_{\text{NO}})^2}$$

Это уравнение отражает наблюдающийся максимум для скорости реакции, в зависимости от соотношения взятых исходных газов, постоянство скорости ее при эквивалентном составе смеси и ход реакции в течение отдельных опытов в отсутствие избытка аммиака.

5. Кажущаяся энергия активации равна 24,8 б. кал.

6. С помощью полученных кинетических данных вычислено, что время превращения реакции на одну четверть $\tau_{\frac{1}{4}}$ для обычных производственных условий процесса контактного окисления аммиака, т. е. 1000°C и 10% NH_3 ($p \cong 7 \text{ см Hg}$), $\tau_{\frac{1}{4}} = 10^{-9}$ сек., т. е., что реакция между аммиаком и окисью азота в этих условиях должна была бы протекать моментально. На практике мы получаем большие выходы связанного азота. Изученная нами реакция тормозится вследствие адсорбции кислорода на поверхности платины. Сильная адсорбция кислорода на платине, почти полностью исключая адсорбцию аммиака и окиси азота, подтверждается недавней работой Боденштейна о механизме окисления аммиака на платине.

Выражаю глубокую благодарность Я. К. Сыркину за совет заняться этим исследованием, М. И. Темкину за ценные указания и помощь в работе и Л. А. Березниковой за помощь, которую она оказала в измерениях.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория химической кинетики

Поступило в редакцию
17 сентября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Jellinek, *Zeit. anorg. Chem.*, **49**, 229, **50**, 100, 1906.
2. Hinshelwood a. Green, *J. Chem. Soc. (London)*, 1709, 1926.
3. Bachmann u. G. B. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **33**, 447, 1929.
4. Hinshelwood u. Burk, *J. Chem., Soc.*, **127**, 1114, 1925.
5. G. M. Schwab, *Z. physik. Chem.*, **128**, 161, 1927.
6. B. Neumann u. G. Rose, *Z. angew. Chem.*, **33**, 41, 1920.
7. Reinders u. Cats, *Chem. Weekblatt*, **9**, 47, 1912.
8. Wherheim, *Dissertation, Darmstadt*, 1910.
9. L. Andrussow, *Z. angew. Chem.*, **39**, 321, 1926; L. Andrussow, *ibid.* **40**, 166, 1927.
10. F. K. Bichowsky a. F. Rossini, «*The Thermochemistry of the Chemical Substances*», 1936.
11. Alfred Stock, *Z. Elektrochem.*, **23**, 33, 1917.
12. Temkina a. Michailova, *Acta Physicochimica URSS*, **2**, 9, 1935.
13. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2170, 1925.
14. B. Bruns u. A. Frumkin, *Z. physik. Chem.*, **141**, 146, 1929.
15. I. Langmuir, *Trans. Farad. Soc.*, **17**, 621, 1921—1922.
16. M. Bodenstein, *Trans. Electrochem. Soc.*, **71**, 353, 1937.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ РАСПАД АММИАКА, АДсорБИРОВАННОГО НА КРИСТАЛЛАХ CuSO_4 и MgO

В. Белосельский

Целью настоящей работы являлось изучение типов адсорбции, обусловленных электростатической поляризацией, но различающихся по своему механизму (адсорбция газа на поверхности твердого тела и адсорбция газа с его внедрением внутрь кристаллической решетки). Была исследована адсорбция аммиака на кристаллах CuSO_4 и MgO . Изменение энергетического состояния адсорбированных молекул обнаруживалось по смещению длинноволновой границы фотохимического распада аммиака и по смещению максимума эффективности распада.

Методика эксперимента

Схема установки, в которой велись опыты, изображена на рис. 1. Здесь *A* означает кварцевый баллончик, в который насыпается мелко раздробленный адсорбер (например, безводный медный купорос). Баллончик можно вращать на шлифе. *D* — колба, содержащая смесь хлористого аммония и натронной извести, нужную для получения аммиака. Сосуд *C*, поставленный на шлиф, служил для определения продуктов распада.

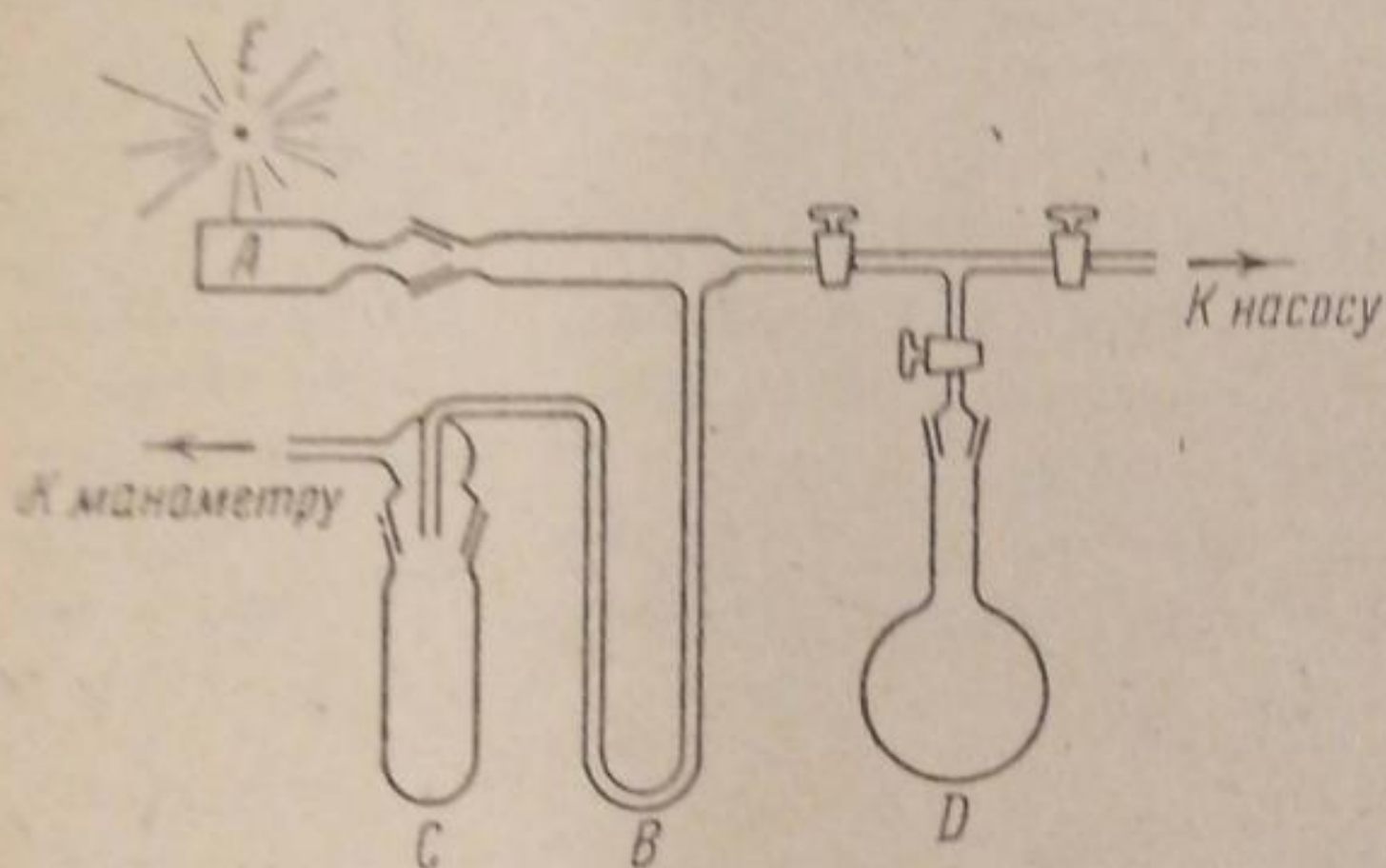


Рис. 1. Схема установки

После того как безводный CuSO_4 был насыпан в баллончик *A*, установка откачивалась ртутным одноступенчатым диффузионным насосом до давления порядка 10^{-5} мм Hg. Затем откачка прекращалась и подогревалась колба *D*. Аммиак, выделявшийся при нагревании из смеси, проникал в баллончик и адсорбировался на CuSO_4 . В течение 10–12 мин. грязновато-белый порошок безводного CuSO_4 окрашивался в яркий фиолетовый цвет, характерный для аммиакатов меди. После этого газообразный аммиак вымораживался погружением колена *B* в дьюар с жидким воздухом, и установка снова включалась на откачку. По достижении достаточного вакуума (10^{-5} — 10^{-4} мм Hg), снималась кривая хода фотораспада адсорбированного аммиака по возрастанию давления со временем. Газообразный аммиак, как уже было сказано, предварительно вымораживался жидким воздухом в коленах *B*, а поэтому мог распадаться только аммиак, адсорбированный на CuSO_4 . Фоторазложение производилось при помощи искры *E* между электродами из различных металлов. Газообразный аммиак распадается на NH_2 и H под действием волн ультрафиолетовой части спектра от $\lambda = 2200 \text{ \AA}$ и до $\lambda = 1850 \text{ \AA}$ с максимумом при $\lambda \cong 1900 \text{ \AA}$. Поэтому в качестве электродов были взяты следующие металлы: алюминий, дающий интенсивную группу линий: $\lambda \cong 1990 \text{ \AA}$, 1935 \AA , 1860 \AA ; кадмий, дающий линии: $\lambda = 2313 \text{ \AA}$, 2280 \AA , 2240 \AA , 2195 \AA , 2144 \AA ; цинк, дающий линии: $\lambda = 2139 \text{ \AA}$, 2100 \AA , 2060 \AA , 2026 \AA . Кроме того, применялись электроды из железа. В ультрафиолетовой части спектра искра железа дает две сравнительно интенсивных группы большого числа линий, лежащие примерно между 2100 – 2150 \AA и 2400 – 2600 \AA .

Для того, чтобы можно было выделить нужные длины волн, применялся целый ряд фильтров: кальцит, задерживающий линию $\lambda = 2139 \text{ \AA}$, ослабляющий линию $\lambda = 2144 \text{ \AA}$ и пропускающий линии от $\lambda = 2265 \text{ \AA}$; тонкие стекла, задерживающие линии короче $\lambda = 3150 \text{ \AA}$; желатина, задерживающая линии короче 2442 \AA ; увиолевое стекло, задерживающее длины волн короче $\lambda = 2760 \text{ \AA}$. Таким образом, комбинируя

искры от различных электродов с различными фильтрами, можно было выделять достаточно узкие области спектра, воздействующие на аммиакат. Ход кривой фотораспада со временем снимался отдельно для каждой искры и обнаруживался по увеличению давления газообразных продуктов распада в установке. Адсорбированный NH_3 распадается под действием света на NH_2 и H . Радикал NH_2 не может долго существовать в свободном состоянии; по видимому, он остается внедренным внутри решетки. Атомарный водород быстро рекомбинирует в H_2 , который, проходя через колено B , погруженное в жидкий воздух, и создает повышение давления в манометре. Манометр применялся типа Мак-Леода, с длинным капилляром, что давало возможность делать весьма точные отсчеты. Через каждые 2—3 измерения делалась проверка на натекание установки, и, если таковое обнаруживалось, то опыт забраковывался и лишь после установления постоянного вакуума начинался сначала.

Так как железная искра дает слишком много тепла, поэтому, во избежание нагревания баллончика, было устроено специальное охлаждение его: баллончик на концах обертывался станиолем и медной проволокой, длинные концы которых опускались в сосуд с жидким воздухом. Опыты с фокусированием света искры при помощи кварцевой линзы на поверхность адсорбера положительных результатов не дали.

Исследование фотораспада аммиака, адсорбированного на MgO , проводилось аналогичным образом. В этом случае, однако, окись магния своего цвета не меняла, так как образование аммиаката не должно было иметь места, о чем упоминалось выше.

Кроме того, на этой же установке была снята кривая распада газообразного аммиака. Из кривых повышения давления со временем вычислялась средняя скорость

повышения давления в единицу времени $\left(\frac{dp}{dt}\right)$, и, таким образом, данные, полученные от различных искр, можно было сравнивать. Вследствие малых размеров кварцевого баллончика можно было пренебречь фотораспадом, происходящим за счет аммиака, адсорбированного на стенках баллончика.

Определение продуктов распада производилось особо. На дно сосуда C насыпалась окись меди, установка тщательно откачивалась, и колено B погружалось в жидкий воздух. Перед искрой ставились фильтры, задерживающие область волн, действующих на NH_3 в газовой фазе, и баллончик A с аммиакатом освещался в течение нескольких часов. После этого сосуд C слегка подогревался, и водород, отщепленный от аммиаката, восстанавливал черную окись меди в металлическую медь.

Результаты опыта

При освещении Al искрой аммиакат распадается чрезвычайно быстро (через 1—2 мин. уже заметно бледнеет) с выделением в газовую фазу водорода. По активности искры металлов стоят в такой последовательности: $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn}$, т. е. в той же последовательности, в какой они стоят и для аммиака в газовой фазе.

Длины волн видимой части спектра железной искры неактивны (фильтром служило зеркальное стекло). Ультрафиолетовая часть спектра железной искры, пропускаемая тонким стеклом, а также кальцитовым фильтром, активна. Кадмий с кальцитовым фильтром влияния не оказывает. Al с кальцитовым фильтром или совсем не действует, или, если действует, то очень слабо (в пределах ошибок опыта). Часть спектра железной дуги, пропускаемая желатиновыми фильтрами и увиолевым стеклом, активнее, чем те части спектра, которые пропускаются кальцитом и стеклом обыкновенным.

Таким образом, можно определить, что на аммиакат не действуют следующие линии: 2313 Å, 2280 Å, 2265 Å ($\text{Cd} + \text{кальцит}$); видимые лучи ($\text{Fe} + \text{зеркальное стекло}$); $\lambda > 3300$ ($\text{Fe} + \text{стекло}$).

Действуют линии: 1850 Å, 1935 Å, 1990 Å (Al без фильтра); 2051 Å (Zn без фильтров); область спектра от 2400 до 2600 Å ($\text{Fe} + \text{кальцит}$); область спектра от 2000 до 2150 Å (Fe без кальцита); область спектра с $\lambda > 2242$ Å ($\text{Fe} + \text{желатина}$); область спектра с $\lambda > \sim 2760$ Å ($\text{Fe} + \text{увиолевое стекло}$); область спектра с $\lambda > \sim 3200$ Å ($\text{Fe} + \text{стекло}$).

Ход распада аммиаката, т. е. повышение давления со временем, изображено на рис. 2.

Данные, полученные для различных искр, приведены на рис. 3. На кривых, построенных по этим данным, видны два максимума: в области от 1800 до 2200 Å и в области от 2350 до 3300 Å. Первый мак-

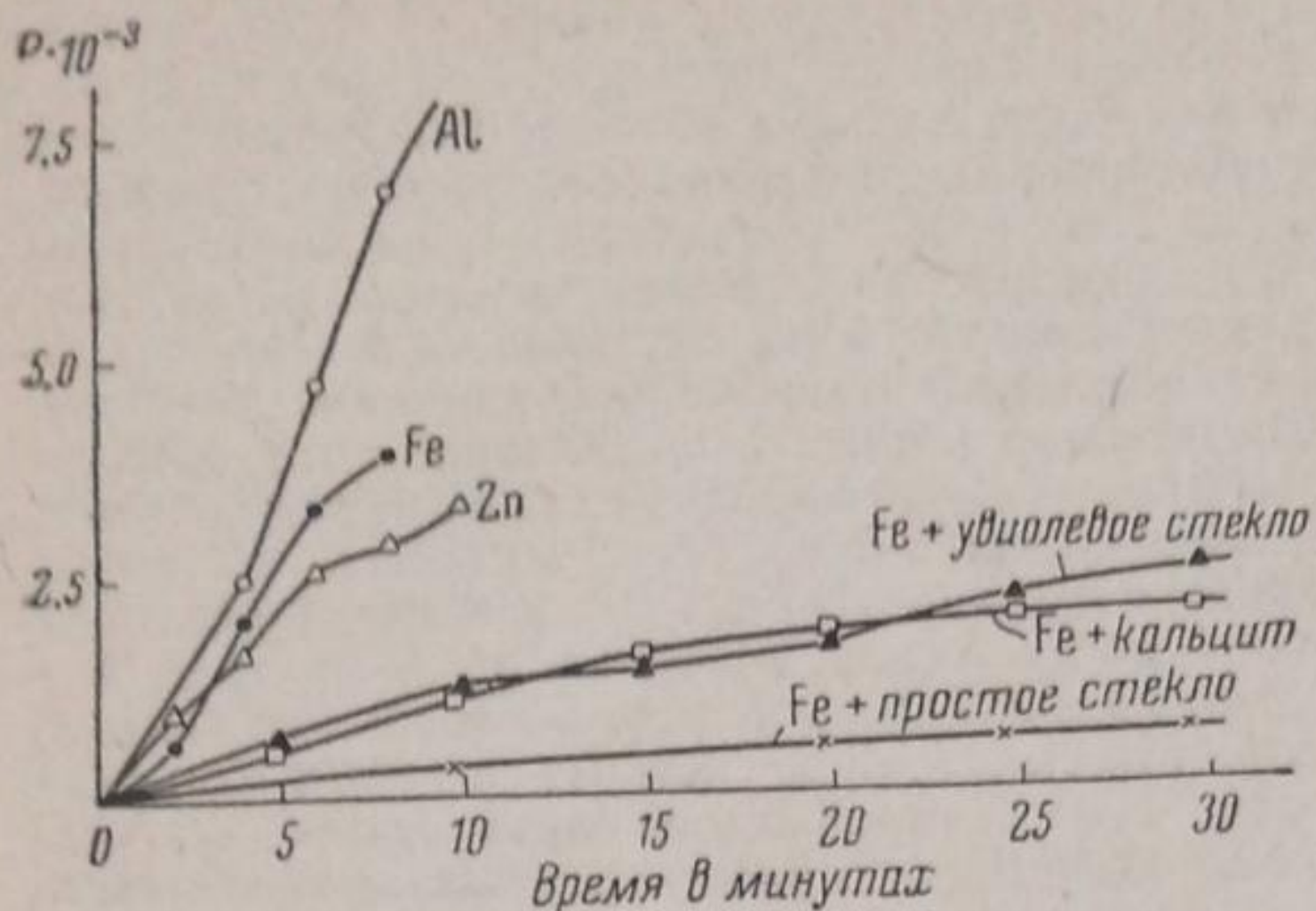


Рис. 2. Ход распада аммиаката меди $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ под действием света искр алюминия, железа и цинка. К искрам ставились различные фильтры. На рисунке начала всех кривых сведены в одну точку

симум как по своему положению (область от 1800 до 2200 Å, характерная для распада газообразного аммиака), так и по форме совпадает с кривой, полученной Ландсбергом и Предводителевым¹⁾ для газообразного NH_3 .

Для аммиака, адсорбированного на MgO , была получена аналогичная кривая: 1-й максимум в области 1800—2200 Å и 2-й максимум в области 2350—2900 Å (спектр $Fe +$ стекло уже не действует); 2-й максимум промерялся несколько раз. Результаты всех измерений совпали. Наблюдаемые $\frac{dp}{dt}$ приведены в табл. 1.

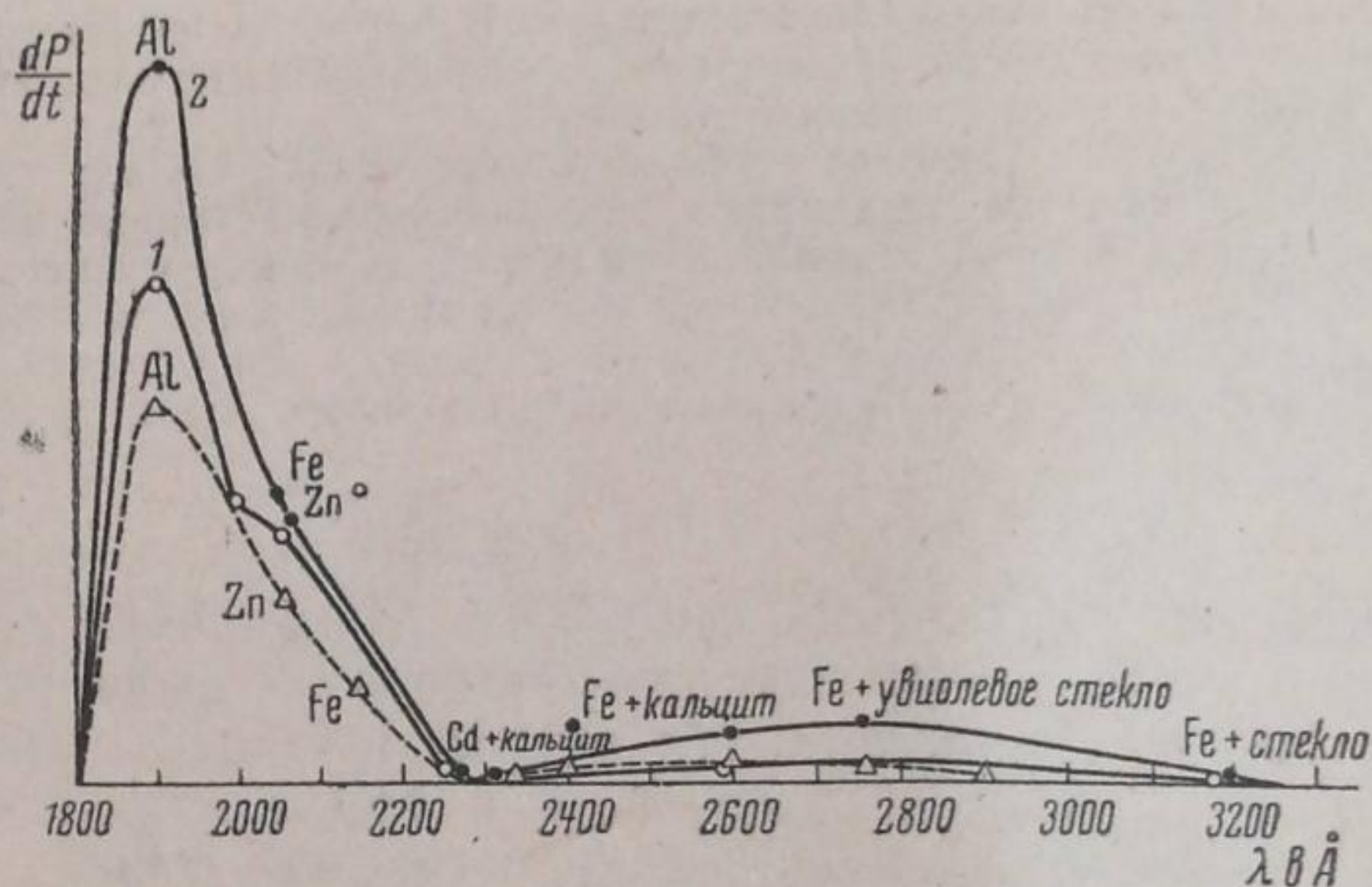


Рис. 3. График изменения давления продуктов фотораспада аммиака, адсорбированного на $CuSO_4$ и на MgO , в зависимости от длины волны света: 1 — кривая распада $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ по данным нескольких опытов; 2 — кривая распада $Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$, снятая в течение одного опыта; пунктирная кривая — ход распада аммиака, адсорбированного на MgO

Таблица 1

Ход распада аммиака, адсорбированного на MgO

Электроды и фильтры	$\frac{dp}{dt}$ в $\frac{мм\ Hg}{мин}$	Ошибка наблюдения Δ
Al	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$0,79 \cdot 10^{-4}$
Zn	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$\sim 0,8 \cdot 10^{-4}$
Fe	$0,66 \cdot 10^{-4}$	$0,24 \cdot 10^{-4}$
Fe + желатина	$0,22 \cdot 10^{-4}$	$0,02 \cdot 10^{-4}$
Fe + кальцит	$0,16 \cdot 10^{-4}$	$0,02 \cdot 10^{-4}$
Fe + ультрафиолетовое стекло	$0,10 \cdot 10^{-4}$	$\sim 0,09 \cdot 10^{-4}$
Cd + кальцит	0	—

¹⁾ Landsberg, u. Predvoditelev, Z. Physik., 31, 544, 1925.

Сравнение кривых фотораспада аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и фотораспада аммиака, адсорбированного на MgO , дано на рис 4. Таким образом, кривые для случая сильной «химической» адсорбции и для случая более слабой (повидимому, активированной) адсорбции имеют один и тот же вид, отличаясь друг от друга лишь высотой максимумов и протяженностью границы фотораспада в область длинных волн. Необходимо особенно отметить тот факт, что кривая строилась по повышению давления водорода, а потому возможно

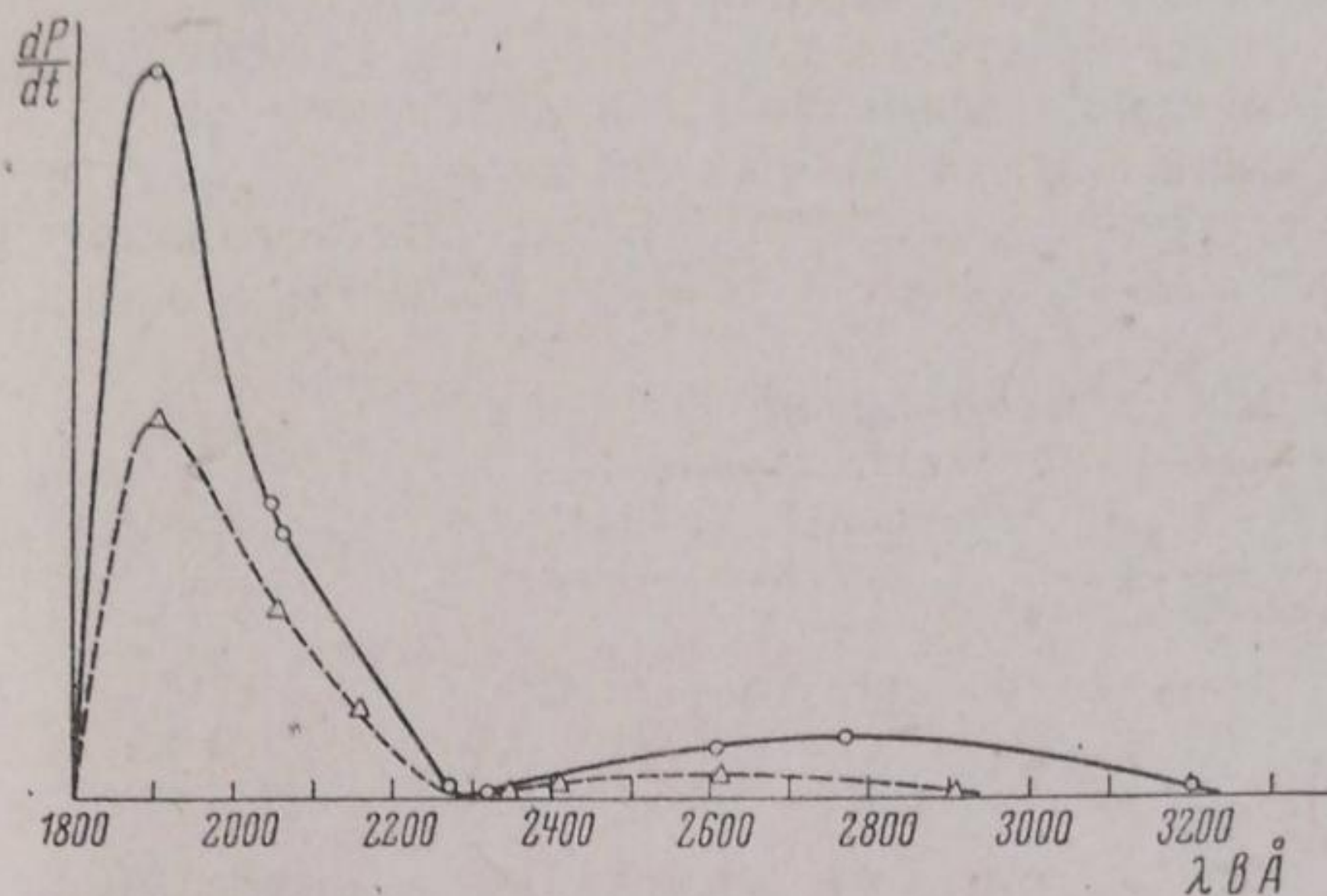


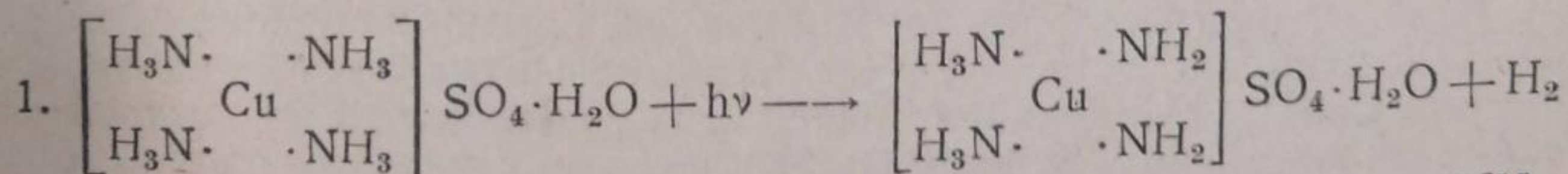
Рис. 4. Сравнение кривых фотораспада аммиаката меди (сплошная линия) и фотораспада аммиака, адсорбированного на MgO (пунктирная кривая). Обе кривые имеют по два максимума

существование других максимумов поглощения света, которые, однако, к распаду не приводят (например, максимумы, соответствующие состоянию возбуждения). Спектры поглощения света самим аммиакатом неизвестны. Аммикат, как показывает его фиолетовый цвет, должен поглощать желтую или красную часть спектра. Однако эта область длин волн оказалась неэффективной.

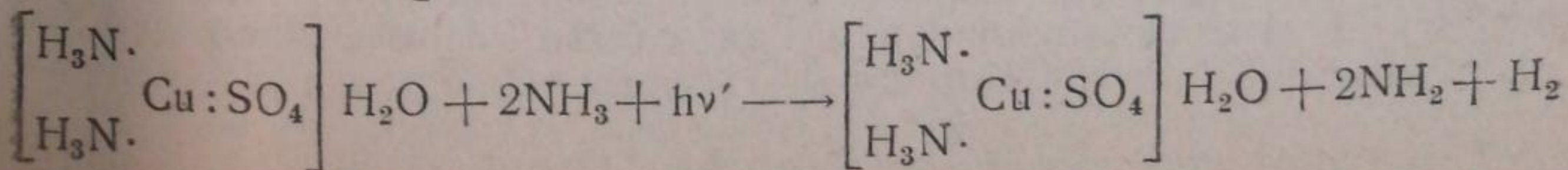
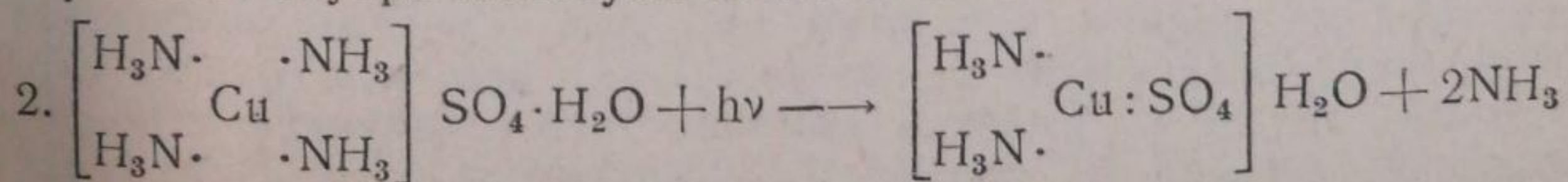
Обсуждение результатов

Как уже упоминалось, кривые для сильного и более слабого типа адсорбции носят одинаковый характер. Постараемся объяснить сначала существование максимумов на кривой распада аммиаката $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

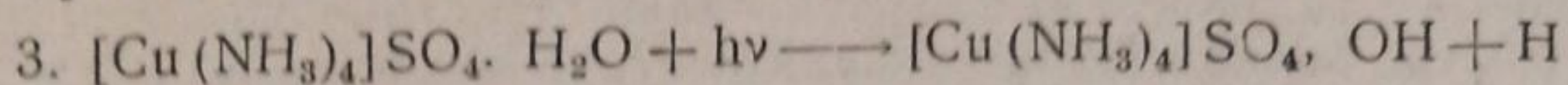
Под действием ультрафиолетового света внедренный в кристаллическую решетку аммиак распадается, выделяя в газовую фазу водород. Выделение водорода возможно за счет реакции следующего типа:



При этом внутри молекулы остается сильно полярная группа NH_2 .



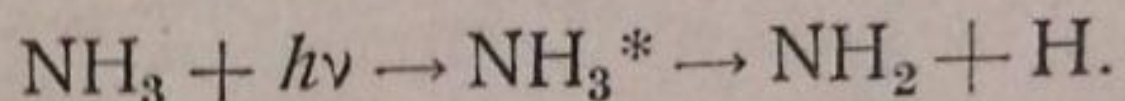
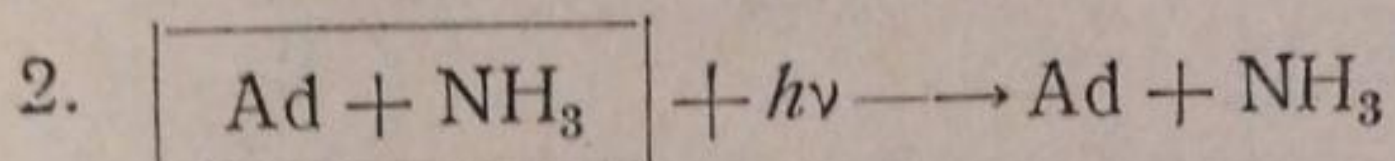
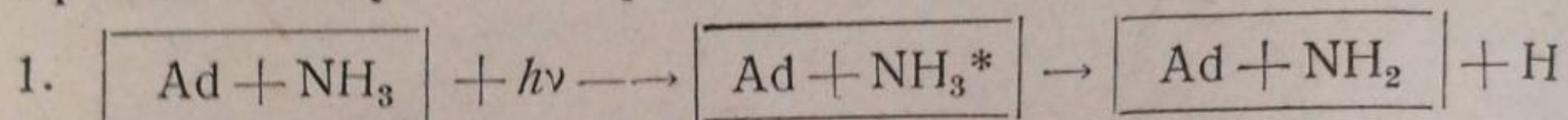
Этот случай не очень вероятен, так как газообразный NH_3 должен вымерзнуть в колоне *B* (рис. 1).



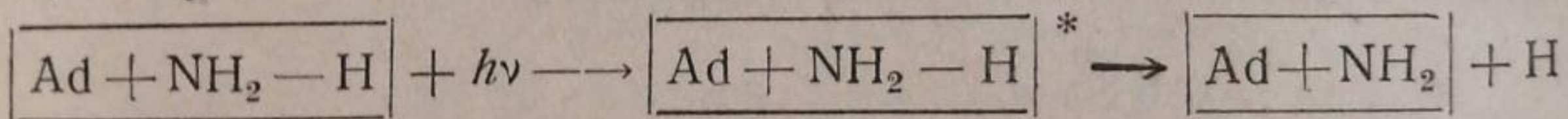
Последний процесс тоже мало вероятен, так как вода расщепляется в далеком ультрафиолете (в Шумановской области). Остаются первый или второй тип реакций. Спектр поглощения указывает на возможность следующих процессов.

Под действием $h\nu$ расщепляется прежде всего аммиак, слабо связанный с поверхностью адсорбера. Так как связи слабые, то расщепление происходит примерно под действием тех же квантов, которые расщепляют и газообразный аммиак (потому что при слабой адсорбции электронные оболочки молекулы искажаются очень мало, и поглощение лежит почти в той же области, что и для свободной молекулы).

При этом могут идти процессы:



Второй процесс, как уже указывалось, мало вероятен, так как освобожденный аммиак должен вымерзнуть. Поэтому можно предполагать, что наличие большого максимума, лежащего в области 1800—2200 Å, может быть объяснено присутствием слоя молекул аммиака, слабо адсорбированных на CuSO_4 . Второй максимум обязан более прочной связи с адсорбером и ослаблению связей внутри молекулы. Здесь уже не может быть сначала отрыва молекулы от поверхности, а затем ее распада. Распад с выделением в газовую фазу свободного водорода произойдет в состоянии адсорбции, так как связь «адсорбер— NH_2 » делается прочнее, чем связь « NH_2 —H». Процесс будет идти так:



Здесь в момент возбуждения рвется связь в молекуле, но зато усиливается связь с адсорбером (в возбужденном состоянии связь становится сильнее с адсорбером, чем с водородом). Поэтому распад происходит при меньших энергиях, и максимум, а также красная граница сдвигаются в сторону «красных» квантов. Водород же отщепляется.

Потенциальные кривые, соответствующие этим двум толкованиям максимумов, приведены на рис. 5 и 6.

Для случая адсорбции на MgO первый большой максимум может быть истолкован точно так же, как первый максимум при адсорбции на CuSO_4 . Наличие 2-го максимума указывает на существование более сильной, чем Ван-дер-Ваальсова, электрической связи между молекулой аммиака и адсорбером (MgO). Но эти силы не должны быть теми же силами, которыми молекула аммиака удерживается внутри кристаллической решетки CuSO_4 , так как окись магния не должна давать с аммиаком комплексного соединения и никакого внедрения здесь не должно быть. Возможно, что эти силы следует отнести за счет активированной адсорбции. Аналогичное явление описывает Теренин¹⁾. Он приводит кривые поглощения для молекул

¹⁾ А. Теренин, Ученые записки ЛГУ, № 17, 1937.

иода, адсорбированных на TiJ. Эти кривые имеют три максимума. 1-й максимум, очень мало отличающийся от максимума поглощения для газообразного J_2 , он объясняет слабой адсорбцией молекул J_2 на TiJ, мало искажающей электронные оболочки молекул. 2-й максимум, смещенный в красную сторону, указывает на более прочную связь с адсорбером, на сильное искажение электронных орбит молекулы J_2 в возбужденном состоянии (адсорбированной на TiJ). 3-й максимум, в инфракрасной области, может быть объяснен распадом адсорбированной молекулы без одновременного возбуждения электронных оболочек.

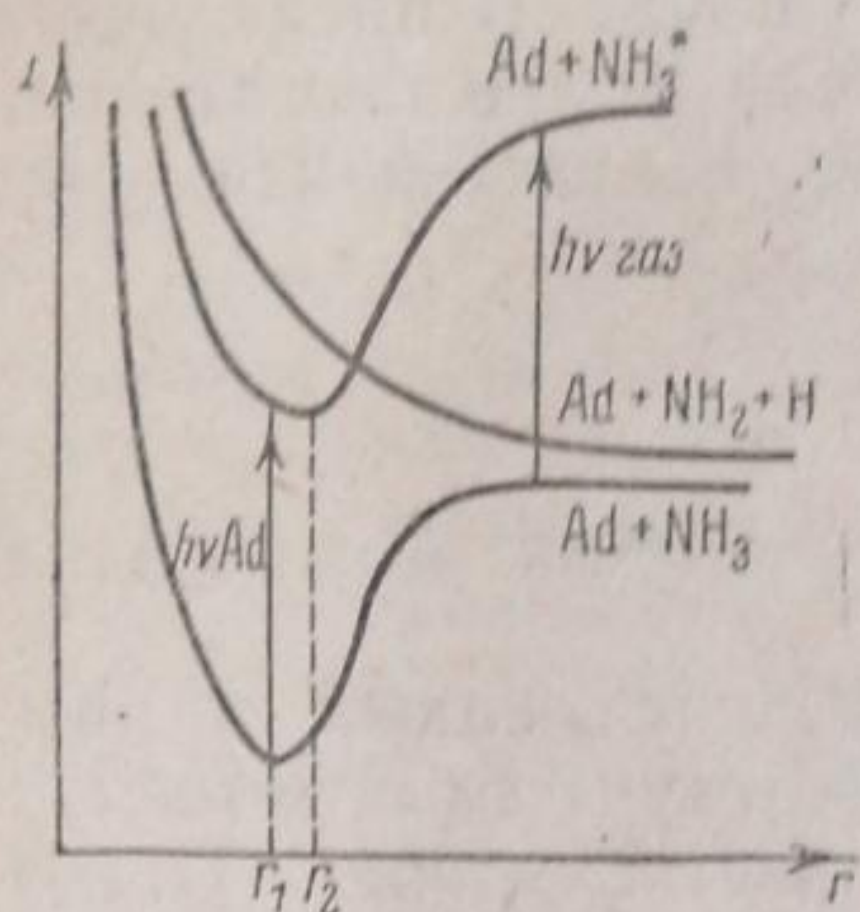


Рис. 5. Потенциальные кривые для случая фотораспада слабо адсорбированного NH_3 .

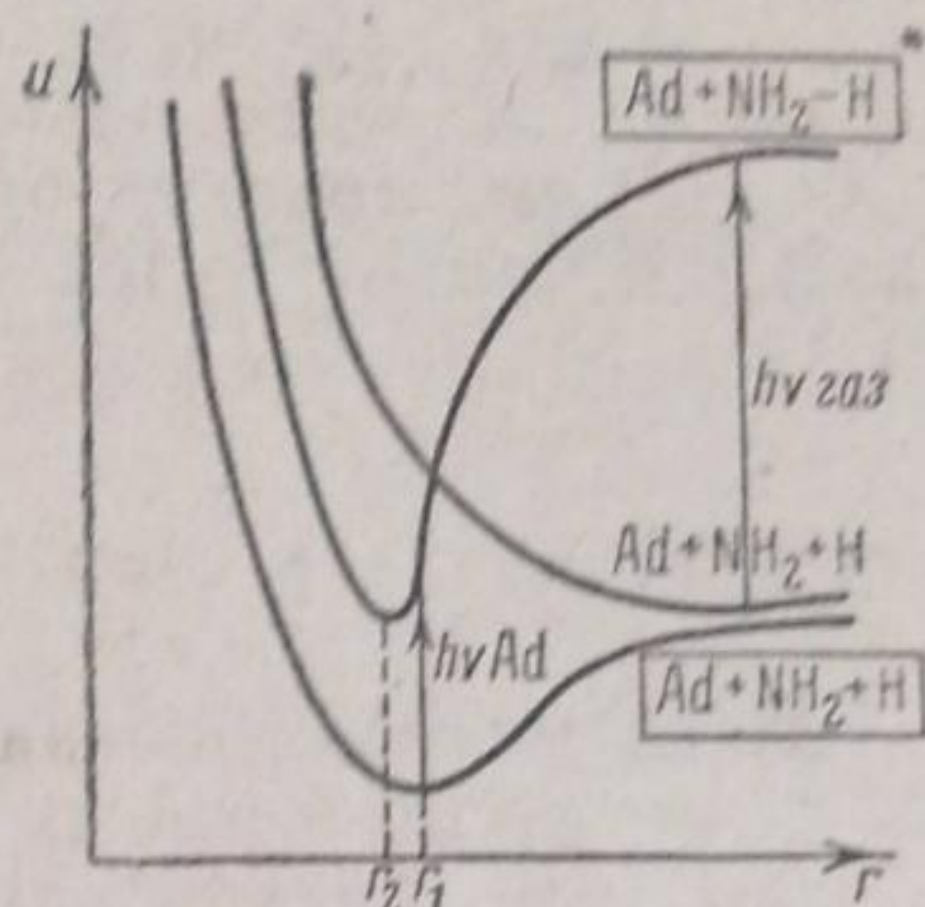


Рис. 6. Потенциальные кривые для случая сильно адсорбированного NH_3 .

В нашем случае адсорбции на MgO довольно большие энергии (~ 106 б. кал) указывают, что мы имеем дело с поверхностной хемосорбцией, происходящей, вероятно, за счет сильной поляризации молекулы аммиака.

Если предположить, что 2-й максимум на кривой для MgO обязан своим существованием активированной адсорбции, то нужно предположить также, что наряду с активированной адсорбцией существует и слабая когезионная адсорбция, на что указывает 1-й максимум. Потенциальные кривые для случая активированной адсорбции аммиака на MgO должны иметь вид, указанный на рис. 7. Можно представить, как это делает Теренин, что адсорбированная молекула при поглощении некоторой энергии активации распадается на адсорбированные же атомы. Аммиак, повидимому, должен диссоциировать на NH_2-H . Сечение по связи между NH_2 и адсорбером как раз и представлено на рис. 7.

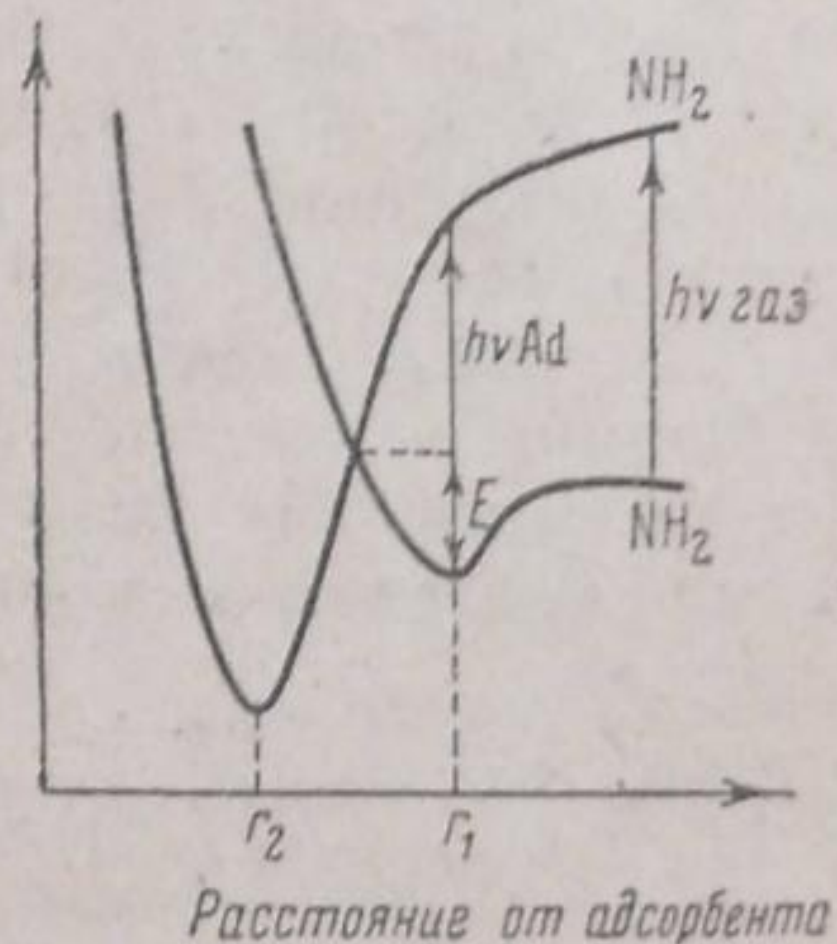


Рис. 7. Потенциальные кривые для случая активированной адсорбции NH_3 .

Как это видно из рис. 4, длинноволновая граница фотораспада слабо адсорбированного аммиака (как для случая адсорбции на $CuSO_4$, так и для случая адсорбции на MgO) лежит примерно около $\lambda \cong 2250 \text{ \AA}$. Энергия, соответствующая такой длине волны, равна ~ 124 б. кал. (5,4 V). Длинноволновая граница максимума, обусловленного объемной хемосорбцией (при адсорбции на $CuSO_4$), лежит около $\lambda = 3300 \text{ \AA}$, ~ 85 б. кал, или 3,7 V. Длинноволновая граница максимума, обусловленного активированной адсорбцией (адсорбция на MgO), находится при $\lambda \cong 2900 \text{ \AA}$ (~ 97 б. кал, или 4,2 V). В пер-

вом случае смещение красной границы фотораспада произошло на ~ 39 б. кал, во втором — на 27 б. кал. Отсюда видно, что в случае адсорбции NH_3 на CuSO_4 , т. е. в случае внедрения аммиака в кристаллическую решетку соли, связь « NH_2-H » ослабляется сильнее, чем при адсорбции NH_3 на решетке окисла, т. е. на MgO . Энергия этой связи (NH_2-H) во втором случае (для адсорбции на MgO) больше, чем в первом на 12 б. кал. Различная высота максимумов кривых для адсорбции на MgO и на CuSO_4 указывает на различное количество молекул, адсорбированных этими веществами¹⁾. В первом случае (MgO) молекул меньше, так как адсорбция идет только на поверхности. Соответственно этому, максимумы имеют меньшую высоту, чем для случая адсорбции на CuSO_4 . В последнем случае, вследствие расширения решетки и наличия более значительных сил, адсорбированных молекул будет больше. Высота максимумов соответствующей кривой будет больше.

Выводы

Из приведенного в этой работе исследования можно заключить, что:

1. Наряду с существованием молекул, внедренных в кристаллическую решетку соли ионного типа, существует слой молекул, слабо связанных с адсорбентом ван-дер-ваальсовыми силами. Точно также существует слой молекул, связанных с поверхностью адсорбера ван-дер-ваальсовыми силами, наряду с существованием активировано-адсорбированных (или поверхностно-хемосорбированных) молекул на решетке окисла.

2. Как хемосорбция, так и поверхностная адсорбция ослабляют связь в адсорбированной молекуле NH_3 , о чем свидетельствует сдвиг длинноволновой границы фотораспада в сторону длинных волн. Ослабление связи для молекулы аммиака тем больше, чем сильнее тип адсорбции.

3. Кристаллическая решетка соли сильнее взаимодействует с адсорбированной молекулой, чем решетка окисла.

4. Средняя энергия фотохимического распада адсорбированного на CuSO_4 аммиака, определенная по смещению максимума эффективности распада, равна ~ 99 б. кал. Максимум сместился на 51 б. кал по сравнению с газовой фазой (2,2 V). Средняя энергия адсорбированного на MgO аммиака, по таким же определениям, равна ~ 106 б. кал, Максимум оказался смещенным на 44 б. кал. (1,9 V) по сравнению с газовой фазой.

Выражаю глубокую благодарность Н. А. Прилежаевой за предоставление темы и консультацию.

Томск
Сибирский физико-технический институт
Лаборатория спектроскопии

Поступило в редакцию
29 сентября 1938 г.

¹⁾ Количества адсорбента брались примерно одинаковыми как в случае CuSO_4 , так и в случае MgO .

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНО ИЗГОТОВЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА АММИАКА

С. С. Гаухман и В. А. Ройтер

В настоящей работе проведено сравнительное изучение адсорбционных свойств и каталитической активности одинаковых по составу катализаторов синтеза аммиака, один из которых перед восстановлением был подвергнут сплавлению в вольтовой дуге, а второй восстанавливался непосредственно из смеси окислов железа и алюминия, полученных прокаливанием смеси нитратов этих металлов. Целью работы являлось выяснение роли сплавления окислов в формировании каталитической поверхности и сопоставление изменения сорбционной характеристики катализатора с изменением его каталитической активности.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовились из нитратов железа и алюминия, которые, насколько возможно, измельчались в ступке и тщательно смешивались в таких отношениях, чтобы в результате последующего разложения образовалось 98% Fe_2O_3 и 2% Al_2O_3 . Смесь нитратов разлагалась при 180—200° С до удаления влаги и окислов азота. При этом нитраты плавилась в собственной кристаллизационной воде, что обеспечивало равномерность распределения промотора. Полученные окислы растирались в агатовой ступке, а затем прокаливались в муфельной печи при 450° С в течение 5 час.

Часть такого порошка подвергалась прессовке в таблетки с последующим дроблением на зерна $d = 1-2$ мм, которые и загружались в установку для восстановления, часть же была сплавлена в вольтовой дуге между железными электродами при силе тока ~ 18 А.

Внешний вид излома переплавленного катализатора был аналогичен обычным техническим катализаторам.

В дальнейшем изложении плавный катализатор обозначается 1, неплавный — 1а.

Химический состав катализаторов

	1	1а	Потенциометр. титров.
Fe	71,9%	68,7%	Весов. опр.
$\Sigma Fe_2O_3 + Al_2O_3$	104,85%	100,45%	

Сумма окислов превышает 100%, вследствие того, что в процессе сплавления Fe_2O_3 переходит в Fe_3O_4 и соответственно повышается процентное содержание железа, а аналитическое определение снова переводит железо в Fe_2O_3 .

В установку для восстановления и адсорбционных измерений взяты:

Навеска плавного катализатора 1	16,0 г
» неплавного » 1а	10,3 »

Навески подобраны с таким расчетом, чтобы высота слоя катализатора была в обоих случаях одинаковой. Восстановление катализаторов производилось водородом, циркулирующим через сосуд с катализатором при температуре, повышающейся от 200 до 450° С. Законченным восстановление считалось, когда за 6 час. в ловушке, погруженной в жидкий кислород, конденсировалось не больше 0,3 мг H_2O .

Метод получения и очистки водорода, азота и аргона, применявшегося для калибровки вредного пространства, описан в предыдущей работе¹.

Аппаратура и методика измерений

Для восстановления катализатора, измерения адсорбции и кинетики синтеза NH_3 были применены такие же установка и методика измерений, как в предыдущем ис-

следовании¹⁾. Изменение заключалось лишь в том, что был параллельно присоединен еще один цилиндр и, таким образом, получена возможность одновременно проводить работу с обоими изучаемыми объектами.

Эвакуация катализаторов перед адсорбционными опытами продолжалась $3\frac{1}{2}$ —4 часа при 425°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ Адсорбция водорода

Снятые при -184°C изотермы адсорбции водорода представлены на рис. 1¹⁾. Равновесия при этих температурах устанавливаются быстро; количества водорода, адсорбированного катализатором 1, примерно втрое выше, чем наблюдаемые Бентоном и Уайтом² для железа, восстановленного из плавленного $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$, и хорошо совпадают с наблюдаемыми Эмметом и Гаркнессом³ для дважды промотированного катализатора № 931.

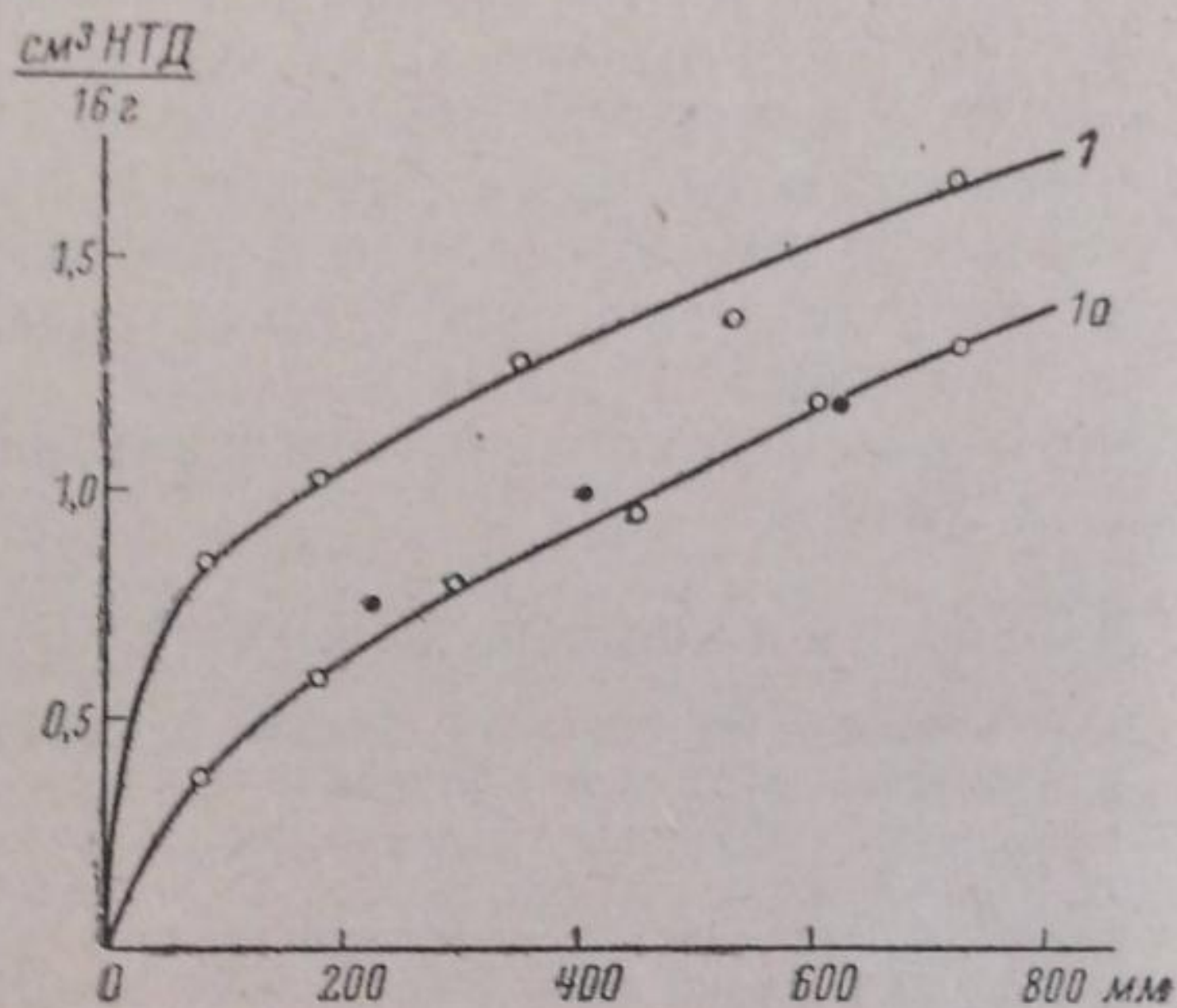


Рис. 1. Изотермы адсорбции водорода при $t = -184^\circ\text{C}$

Адсорбция водорода на неплавленом катализаторе на 20% меньше, чем на плавленом.

Так, на 1 г восстановленного железа катализатор № 973 адсорбирует $0,044\text{ см}^3$ водорода, № 931— $0,14\text{ см}^3$, № 1— $0,15\text{ см}^3$ и № 1a— $0,11\text{ см}^3$.

Кинетика адсорбции H_2 исследовалась в интервале температур от -90 до 300°C . Все измерения проведены при постоянном давлении 500 мм.

Результаты представлены на рис. 2, 3, 4.

Из этих данных очевидно, что на обоих катализаторах протекают два процесса сорбции с измеримыми скоростями: первый—в области температур от -90 до 0°C и второй—от 20 до 300°C .

Соотношение между этими двумя типами адсорбции видно также из изобар адсорбции (рис. 5), перечисленных из кинетических кривых. Адсорбированные объемы взяты для 100 мин.

Форма изобар для обоих катализаторов почти одинакова, наблюдается лишь некоторое смещение максимумов на изобаре для катализатора 1 в область более высоких температур.

Сопоставляя эти данные с изобарами адсорбции водорода, дважды промотированными катализаторами (ГИА № 340¹ и американским образцом № 931³), следует отметить, что имеющиеся между ними различия—исключительно количественного характера, поскольку

¹⁾ Все адсорбционные данные пересчитаны на одинаковые навески обоих катализаторов.

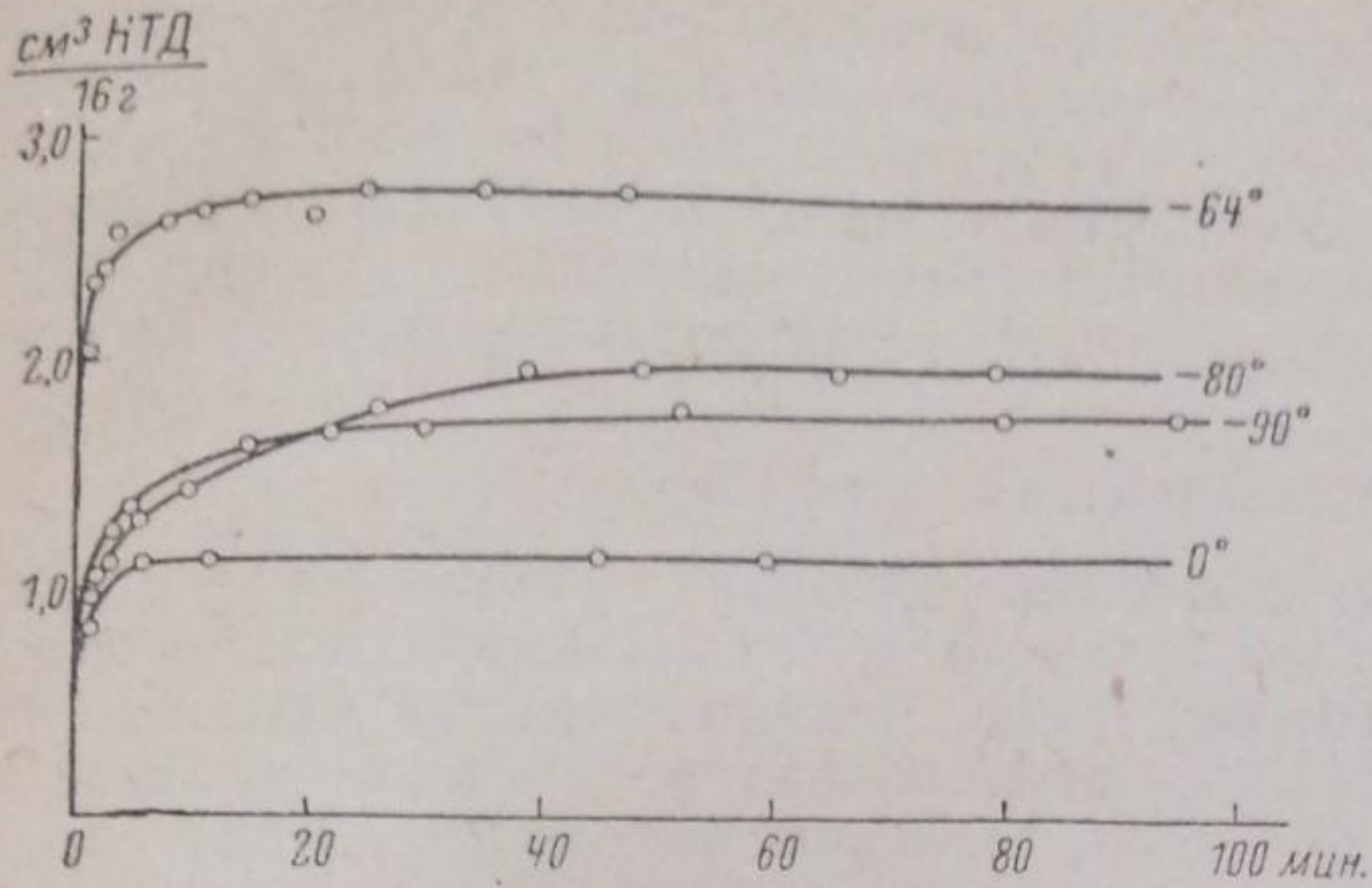


Рис. 2. Кинетика адсорбции водорода на катализаторе № 1; $p = 500$ мм

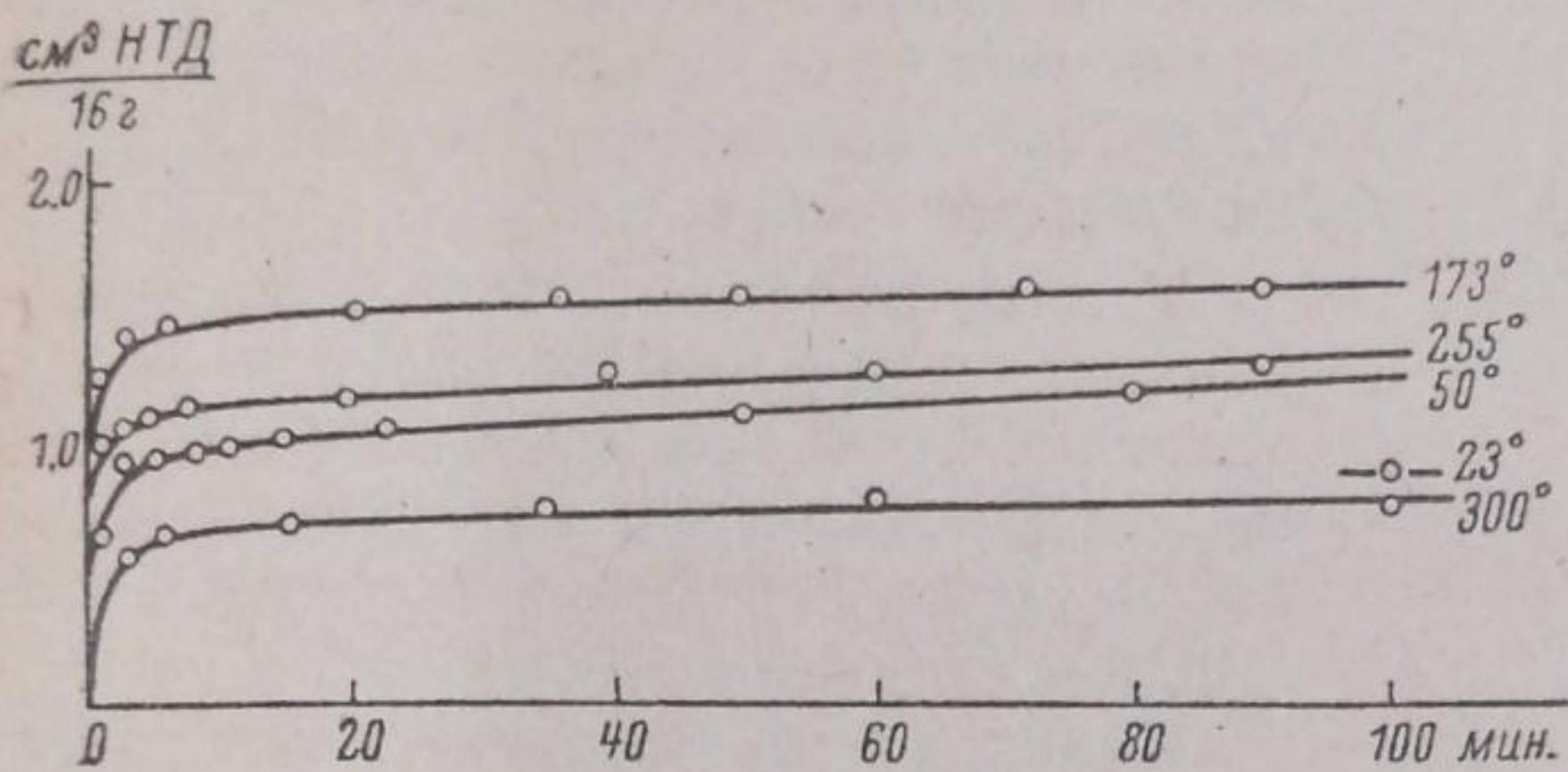


Рис. 3. Кинетика адсорбции водорода на катализаторе № 1; $p = 500$ мм

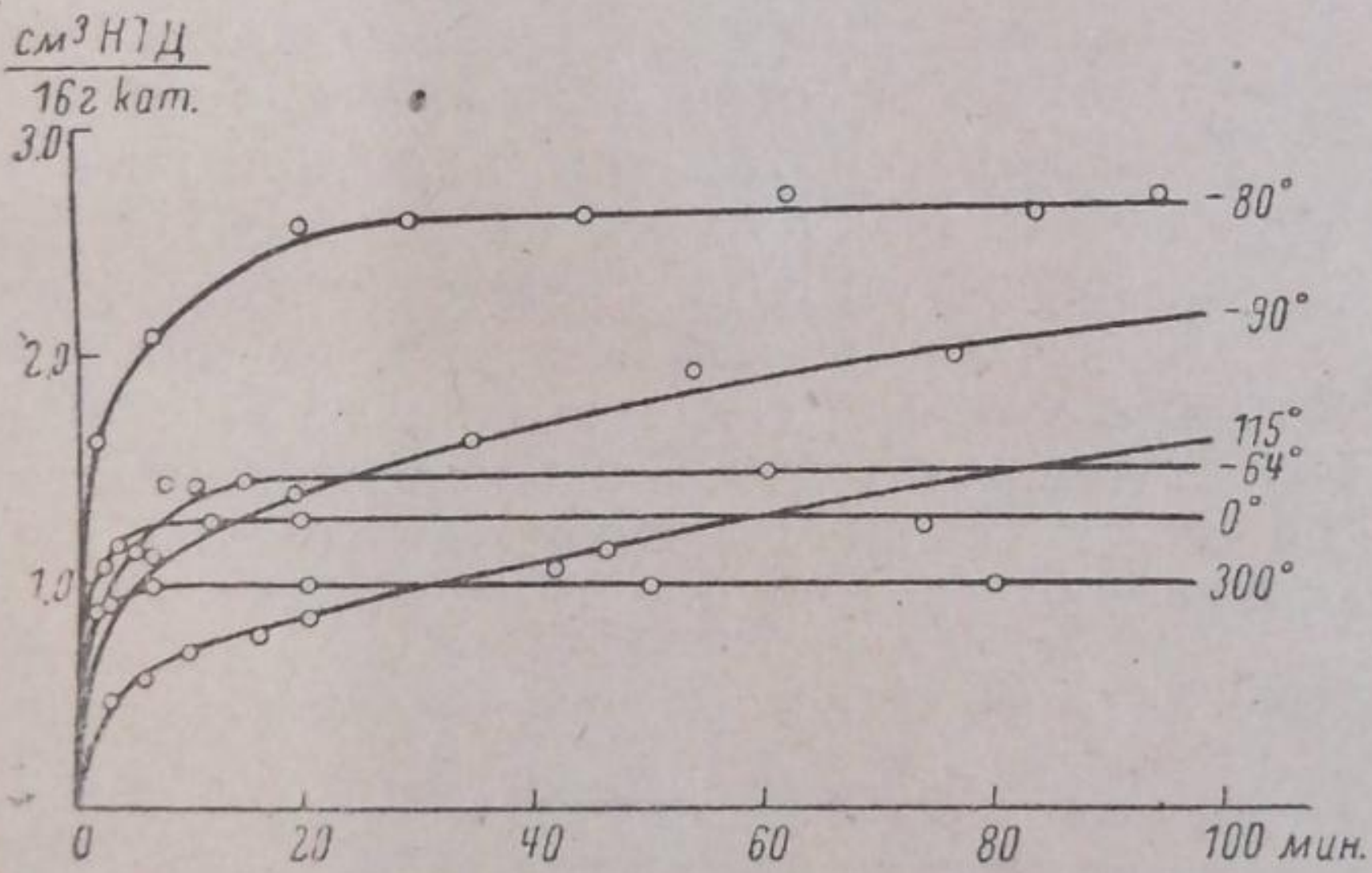


Рис. 4. Кинетика адсорбции водорода на катализаторе 1а; $p = 500$ мм

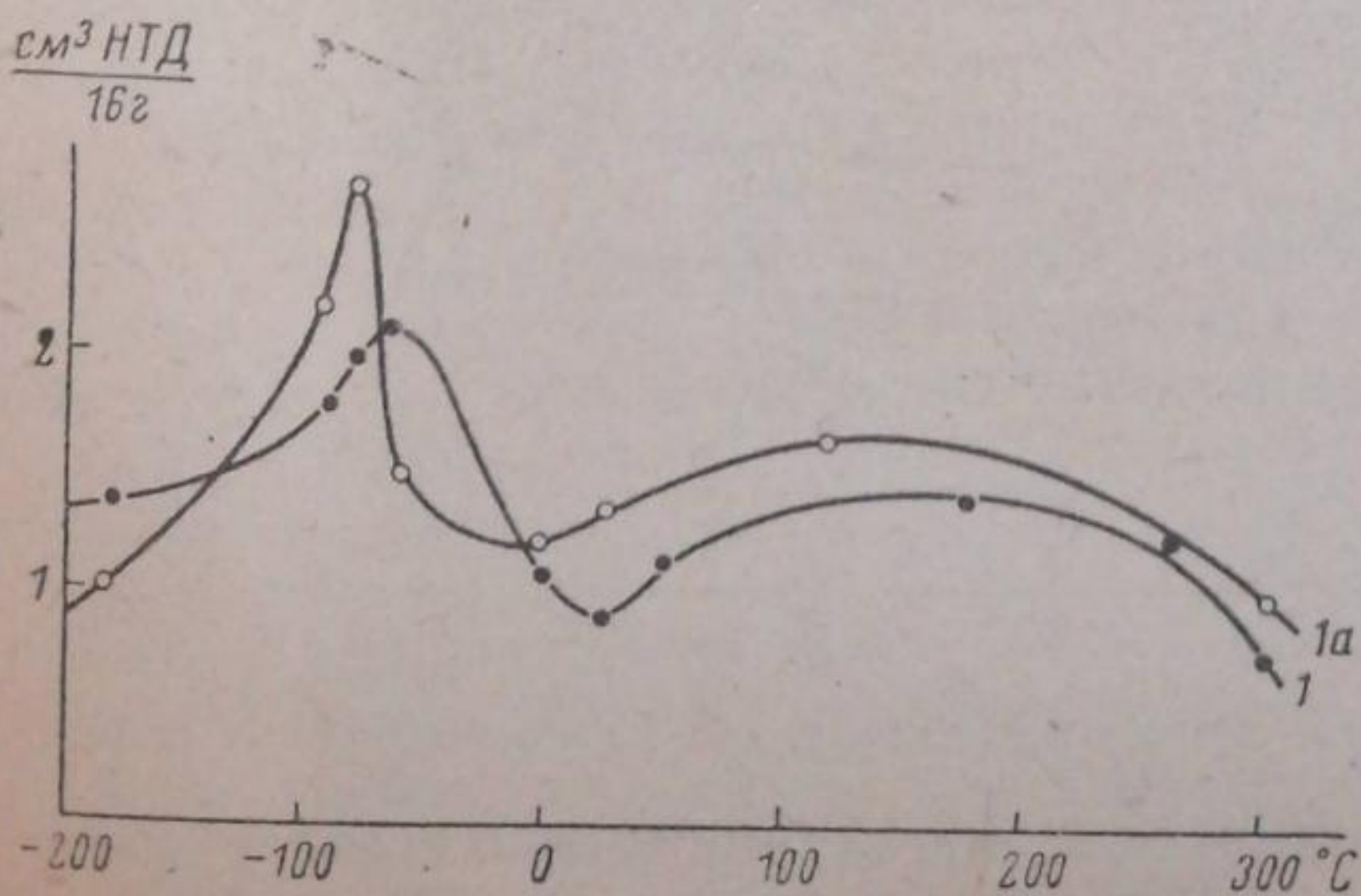


Рис. 5. Изобары адсорбции водорода; $p = 500$ мм

вообще адсорбция водорода на катализаторах такого типа значительно выше, чем наблюдаемая нами для катализаторов 1 и 1а. При этом снижение количества адсорбированного газа происходит не в одинаковой мере для обоих типов процессов. Максимумы, соответствующие адсорбции второго типа, снижены в значительно большей степени, чем соответствующие низкотемпературной адсорбции водорода.

Адсорбция азота

На рис. 6 приведены изотермы адсорбции азота при -184°C . Как и в случае адсорбции водорода, неплавленный катализатор адсорбирует меньшие объемы газа. Величины общей адсорбирующей поверхности катализаторов 1 и 1а, вычисленные по методу Эммета и Брунауэра⁴, составляют соответственно 2,9 и 2,3 м² на 1 г восстановленного катализатора, если принять значения плотности для сжиженного газа.

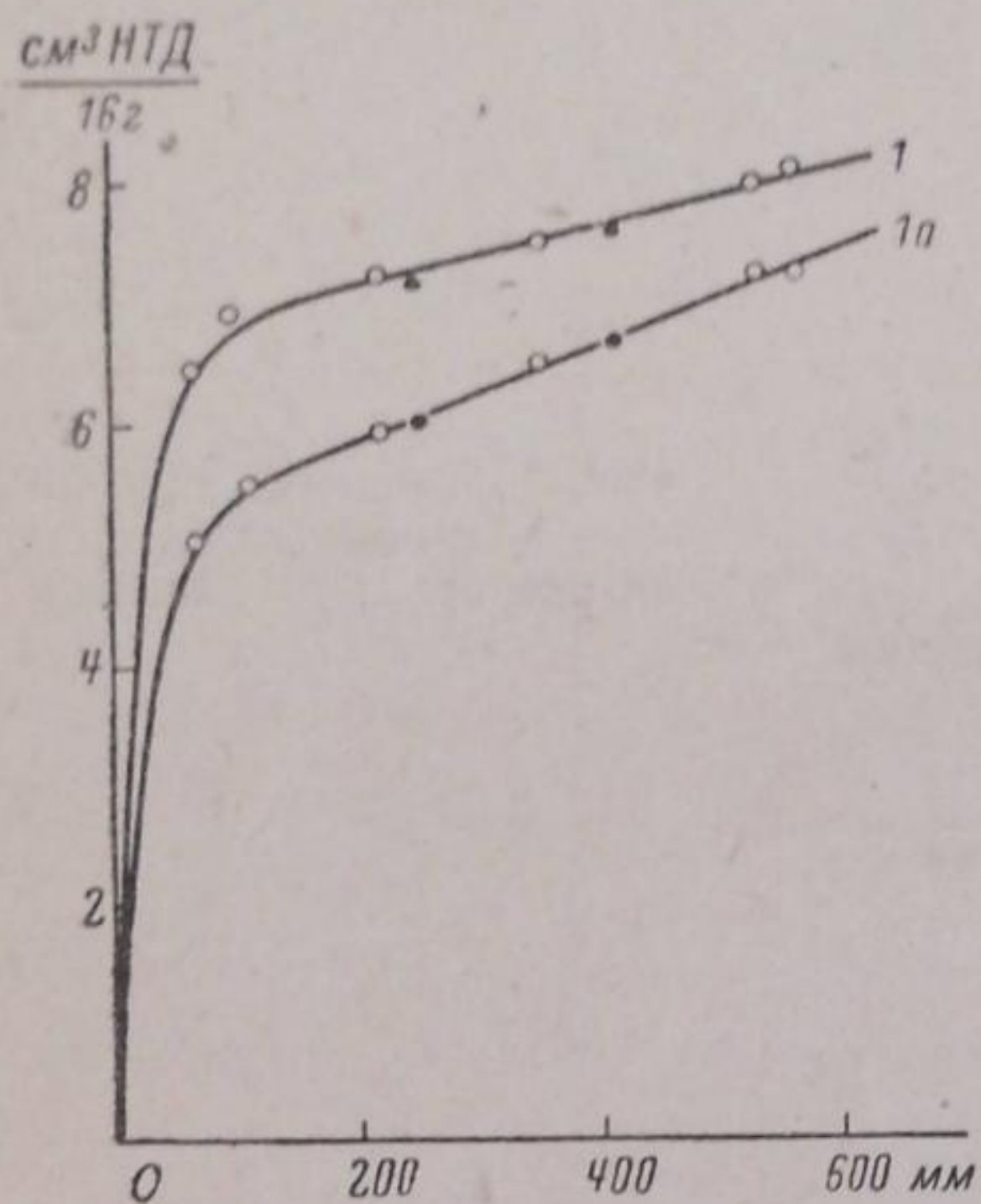


Рис. 6. Изотермы адсорбции азота при $t = -184^{\circ}\text{C}$

Таким образом, общая адсорбирующая поверхность плавленного катализатора оказалась больше, чем неплавленного, хотя естественнее было бы ожидать более развитой поверхности у последнего.

Кинетика сорбции азота была изучена в интервале температур от 250°C до 425°C , причем на неплавленном катализаторе адсорбция азота оказалась практически неизмеримой. Никакого протекания процесса во времени обнаружить не удалось, ни при впуске газа на свежееоткачанную поверхность катализатора, ни при последовательном переходе от низких температур к высоким и наоборот.

На плавленом катализаторе уже при $\sim 250^{\circ}\text{C}$ наблюдается медленно протекающая адсорбция азота, скорость которой заметно возрастает с повышением температуры (рис. 7).

На плавленом катализаторе уже при $\sim 250^{\circ}\text{C}$ наблюдается медленно протекающая адсорбция азота, скорость которой заметно возрастает с повышением температуры (рис. 7).

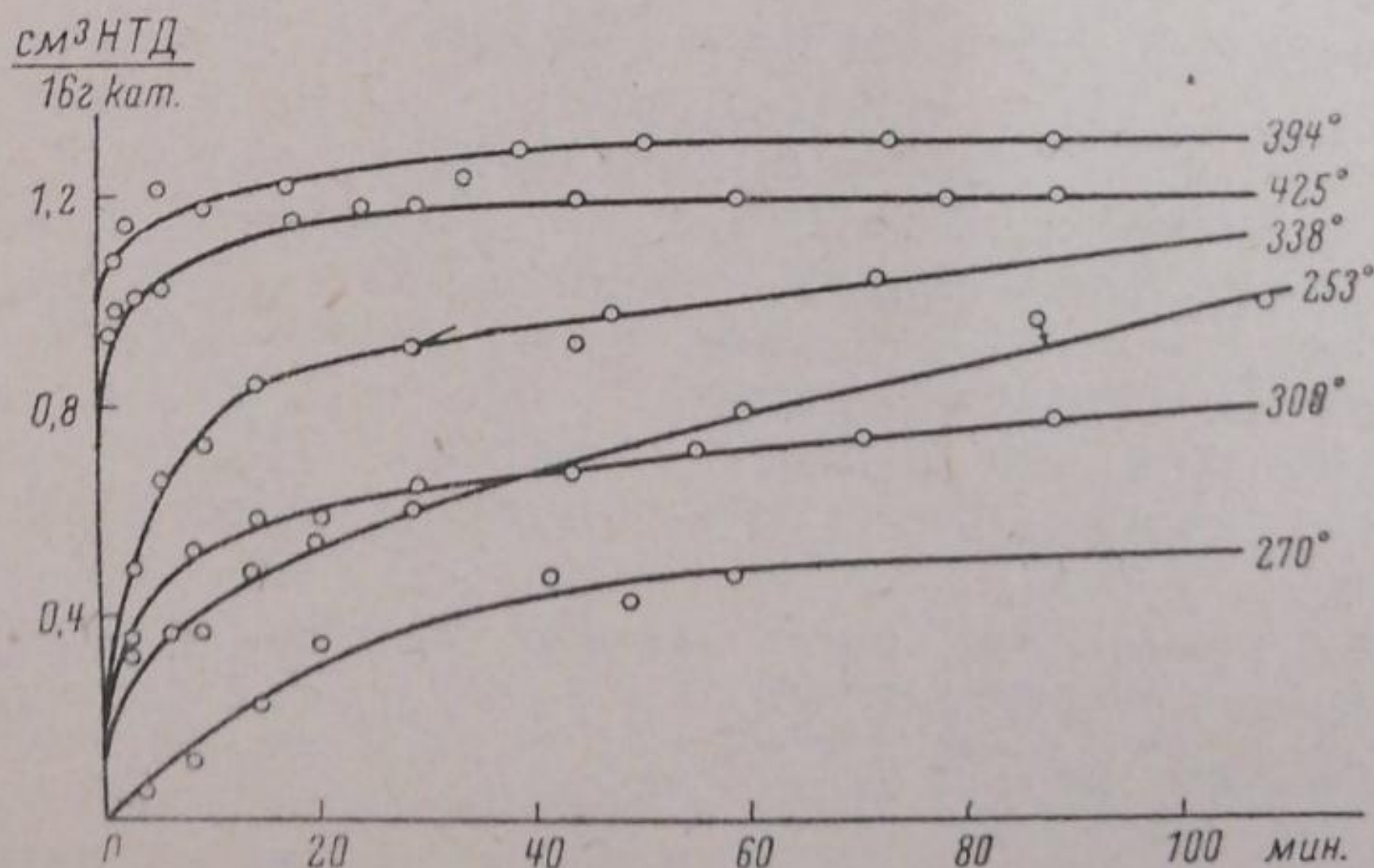


Рис. 7. Кинетика адсорбции азота на катализаторе № 1; $p = 500 \text{ мм}$

Правда, абсолютные количества адсорбированного азота в 4—5 раз меньше, чем на техническом катализаторе № 340, но общая

картина совершенно аналогична наблюдаемой нами в предыдущем исследовании на катализаторе № 340.

Энергия активации, вычисленная из кинетических данных при 300—338°С, растет по мере заполнения поверхности. При адсорбции 0,4; 0,5; 0,6 и 0,8 см³ азота энергия активации составляет соответственно 16 865, 19 150, 20 120 и 37 400 кал/моль.

Сравнение активности катализаторов 1 и 1а для синтеза аммиака

Активность катализаторов сравнивалась по количеству аммиака, образующегося за определенный промежуток времени при одинаковой температуре, давлении и скорости циркуляции азото-водородной смеси стехиометрического состава. При этом аммиак конденсировался в ловушке, охлаждаемой жидким кислородом, а затем, по удалении несконденсировавшихся газов, измерялось его давление в предварительно прокалброванном объеме. Циркуляция азото-водородной смеси в обоих циклах осуществлялась одним и тем же циркуляционным насосом, чем достигалось в максимально возможной степени равенство скоростей газового потока. Расхождения в скоростях циркуляции могли, таким образом, обуславливаться лишь различиями в сопротивлениях слоев самих катализаторов и капиллярных частей установки. Оба эти фактора вряд ли могли внести заметные искажения, поскольку оба цикла были сконструированы по возможности одинаковыми, и высоты слоев катализаторов также практически не отличались друг от друга. Изучена была зависимость скорости реакции образования аммиака от общего давления азото-водородной смеси при температурах 370—400°С.

Результаты приведены на рис. 8.

Как видно из рис. 8, плавный катализатор имеет значительно более высокую активность. Скорость реакции на плавном катализаторе оказалась настолько высокой в исследованной области температур, что, учитывая небольшие скорости циркуляции газовой смеси (750 см³/мин), нельзя гарантировать достаточного удаления от равновесия, поэтому вычисленное значение энергии активации синтеза $E = 7400$ кал/моль является недостаточно надежным.

Для синтеза на катализаторе 1а эта возможность полностью исключена.

Полученное значение $E \approx 10\,000$ кал/моль близко к величине, полученной нами на техническом железном катализаторе № 340¹, несмотря на резкое отличие в каталитической активности обоих катализаторов.

Обсуждение результатов

Сопоставляя полученные результаты, мы видим, что ни общая величина поверхности, ни характер адсорбции водорода у исследованных катализаторов не отличаются настолько, чтобы объяснить наблюдаемую разницу в каталитической активности обоих катали-

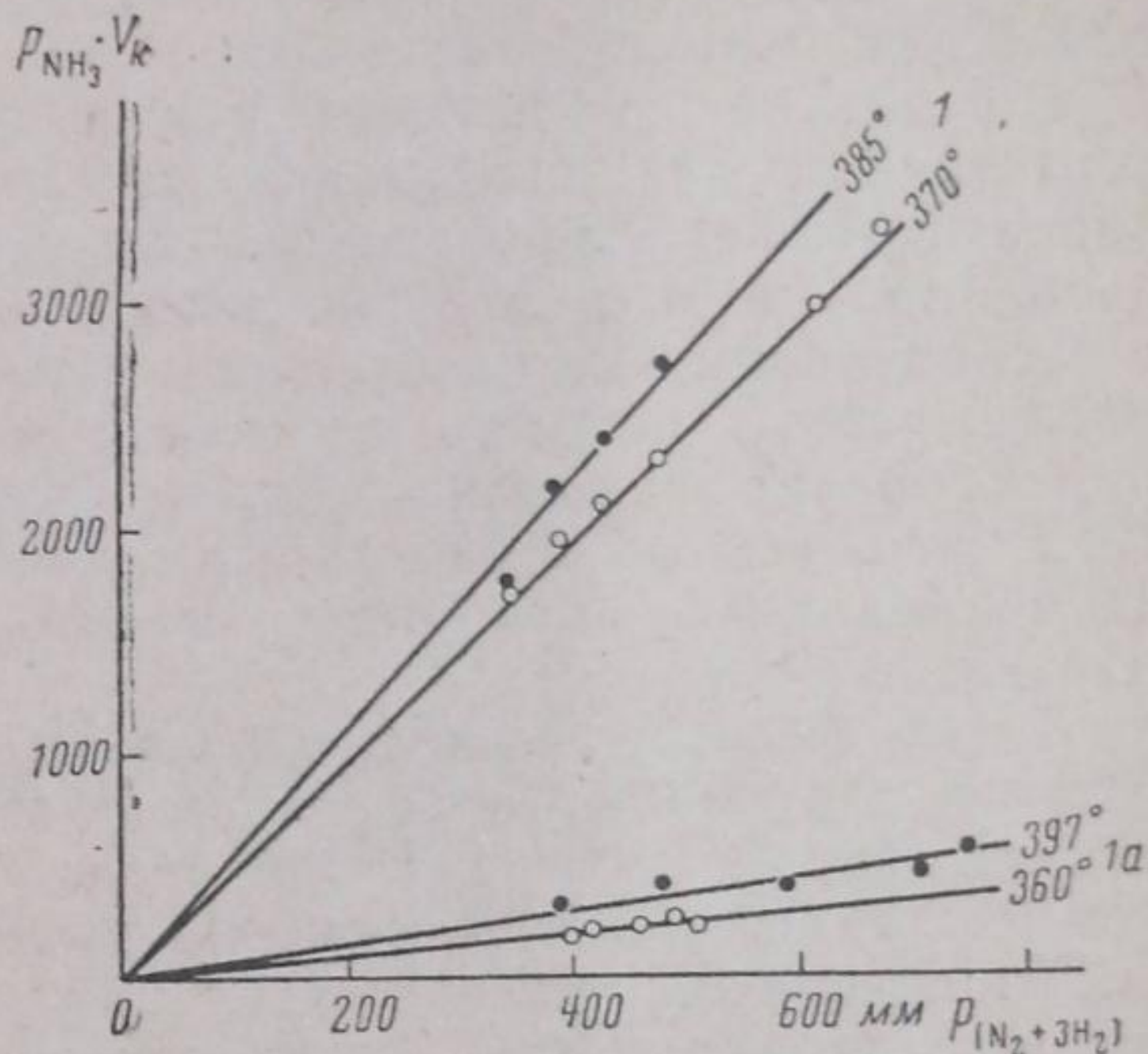


Рис. 8. Кинетика синтеза NH₃

заторов. Резкое отличие между катализаторами наблюдается в способности к адсорбции азота при высоких температурах.

Катализаторы, полученные из неплавленных окислов, являющиеся малоактивными катализаторами, в то же время практически не проявляют способности к активированной адсорбции азота. При сплавлении резко повышается каталитическая активность и одновременно появляется характерная картина активированной адсорбции азота.

Таким образом, два эти явления несомненно находятся в тесной связи друг с другом, хотя сопоставление энергии активации этих процессов, произведенное в предыдущей работе¹⁾ и подтвержденное данными настоящего исследования, говорят против предположения Эммета и Брунауэра⁵ о том, что процесс адсорбции азота является наиболее медленной стадией синтеза.

Остаются две возможности: либо активированная сорбция является обязательной стадией процесса синтеза, хотя и не самой медленной¹⁾, либо оба эти процесса, не являясь один следствием другого, требуют для своего протекания одинаковых условий состояния поверхности катализатора, и этим объясняется наблюдаемый параллелизм.

Для однозначного выбора между этими двумя предположениями материала пока недостаточно.

Не вполне уточненным также остается вопрос об условиях, достаточных для проявления катализатором способности к активированной адсорбции азота. Мы не обнаружили активированной адсорбции азота на всех исследованных нами образцах катализаторов, полученных из расплавленных окислов (железо — молибденовые катализаторы, непромотированное чистое железо, полученное из окиси после осаждения нитрата железа аммиаком¹⁾, катализатор 1а, исследованный в настоящей работе), и наблюдали характерную активированную адсорбцию на всех плавленых промотированных образцах.

Даже описанный под названием «чистого железа» плавленый катализатор № 973, фактически содержащий 0,15% Al_2O_3 , адсорбирует азот при 400—450°С, правда, в количествах гораздо меньших, чем катализатор с обычным содержанием промотора.

Достоверных данных об адсорбционной характеристике непромотированного железа, полученного восстановлением плавленого чистого окисла, нет, поэтому не может быть однозначно решен вопрос: следует ли появление способности к активированной сорбции азота отнести за счет особенностей структуры, возникающих при сплавлении окислов железа и алюминия или для этого достаточно было бы изменений в структуре самого железа, обусловленных вышеупомянутым способом приготовления. Что же касается адсорбции водорода, то, сравнивая данные Морозова⁶ по адсорбции H_2 на железе с данными ряда авторов, работавших на различных промотированных железных катализаторах, и с нашими данными, нужно отметить, что во всех случаях наблюдаются два типа активированной адсорбции, причем для чистого железа максимумы изобары сильно смещены в сторону более высоких температур. Наличие и состав промоторов и влияние метода изготовления сказываются не только на положении максимумов изобар, но и на абсолютной величине адсорбированных объемов газа. Тем не менее, очевидно, что наблюдаемая во всех случаях адсорбция водорода характерна для железа, как такового.

¹⁾ Измерения проведены в нашей лаборатории в 1935 г. и не были опубликованы.

Выводы

1. Исследована адсорбция азота и водорода в интервале температур от -184° до $+425^{\circ}\text{C}$ на двух железных катализаторах, промотированных Al_2O_3 , один из которых был подвергнут сплавлению в вольтовой дуге.

2. Наблюдено наличие трех типов адсорбции водорода: физическая адсорбция при 184°C и два типа активированной адсорбции, аналогично наблюдаемой на чистом железе и других промотированных катализаторах.

3. Измерена низкотемпературная адсорбция азота и вычислены величины поверхности сплавленного и несплавленного катализаторов, которые оказались близки друг к другу.

4. Установлено наличие активированной адсорбции азота на сплавленном катализаторе, протекающей при температурах от 250 до 425°C с измеримой скоростью, и отсутствие какой-либо практически измеримой сорбции азота на несплавленном катализаторе.

5. Измерена кинетика синтеза на катализаторах 1 и 1а и каталитические активности сопоставлены с адсорбционными характеристиками исследованных катализаторов.

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

Поступило в редакцию
13 сентября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Гаухман и В. А. Ройтер, Журнал физич. химии, **11**, 165, 1938.
2. Benton a. White, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1821, 1932.
3. P. H. Emmet a. Harkness, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1631, 1935.
4. P. H. Emmet a. S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1553, 1937.
5. P. H. Emmet, a. S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., **56**, 35, 1934.
6. Морозов, Журнал физич. химии, **6**, 561, 1935.
7. В. А. Ройтер, С. С. Гаухман, М. Г. Леперсон, Журнал физич. химии, **7**, 120, 1936.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ РЕД-ОКС КАТАЛИЗАТОРОВ I. МЕХАНИЗМ АКТИВИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗА МЕДЬЮ

Л. Кульберг и Е. Матенко

В литературе встречаются указания на то, что окисление органических соединений перекисью водорода каталитически ускоряется ионами двухвалентной меди¹.

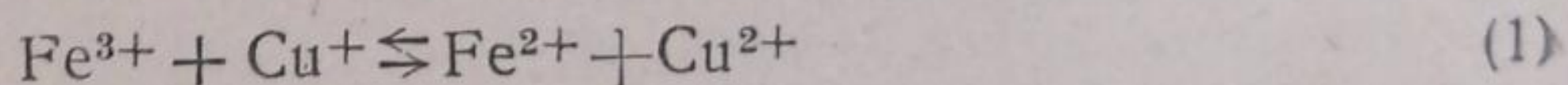
Исследования Л. Кульберга и Л. Матвеева² каталитического окисления аминов, фенолов и аминофенолов перекисью водорода в присутствии солей меди показали, что механизм катализа сводится к образованию комплекса меди и органической молекулы. В дальнейшем перекись водорода окисляет образовавшийся комплекс.

Рядом наблюдений установлено усиление каталитического действия на перекись водорода смеси железа и меди по сравнению с действием каждого из них в отдельности³.

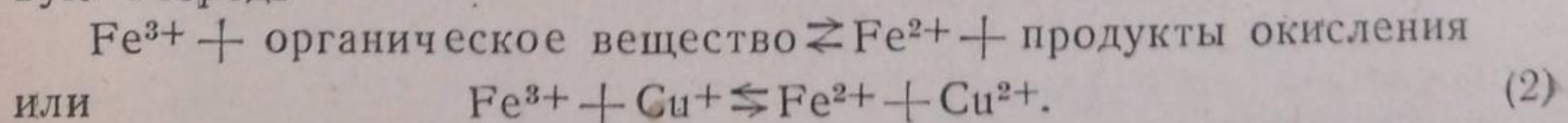
Механизм этого интересного явления до настоящего времени не изучен. В настоящей статье мы делаем попытку подойти к выяснению механизма такого комбинированного катализа.

Преобразования, происходящие с железом и медью в процессе их каталитического действия, можно представить следующими схемами: при переносе кислорода активная форма железа Fe^{2+} переходит в инактивную — Fe^{3+} . Регенерация активной формы железа, очевидно, сводится к окислению ионами трехвалентного железа органической молекулы, вследствие чего Fe^{2+} снова возвращается в сферу реакции; медь же сначала образует с органической молекулой самоокисляющийся комплекс, распадающийся с выделением Cu^+ , которая перекисью водорода тотчас же переводится в двухвалентную форму.

Таким образом, конечными продуктами при мобилизации кислорода железом является трехвалентное железо, а медью — одновалентная медь. Естественно предположить, что эти продукты тотчас после образования вступают во взаимодействие по уравнению:



регенерируя таким образом свои активные формы (двухвалентные железо и медь). Однако возникает вопрос, какая из двух термодинамически возможных реакций регенерации железа протекает в первую очередь:



Так как первая реакция молекулярная, она должна протекать медленнее второй реакции — ионной. С другой стороны, второй реакции должна способствовать значительная разница потенциалов между системами железа и меди ($E_{0Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,760$, $E_{0Cu^{2+}/Cu^+} = +0,160$). Таким образом, исходя из нашего предположения, мы должны считать, что меди принадлежит роль регенератора активной формы железа и активизация медью заключается в ускорении процесса возвращения активного железа в сферу реакции. Следует

предположить, что регенерационное действие меди будет находиться в обратной зависимости от стойкости комплексного иона, образующегося при взаимодействии меди с органическим веществом. Чем более склонен к самоокислению этот комплекс, тем быстрее идет его разрушение и тем скорее образующаяся при этом одновалентная медь реагирует с инактивной формой железа.

Если нам удастся показать, что при конкурирующих реакциях (1) и (2) в первую очередь протекает вторая, а также, что интенсивность окисления органической молекулы при совместном катализе железом и медью больше, чем железом и медью в отдельности, и что эта величина находится в зависимости от стойкости комплексного соединения органического вещества с медью, то предложенную нами схему механизма активизации железа медью при реакциях окисления органических систем перекисью водорода можно будет признать вероятной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрические исследования

Первоначально было изучено совместное окисление восстановленной органической ред-окс системы в смеси с солями одновалентной меди трехвалентным железом. Наблюдения велись следующим образом: смесь 5 см³ 1% раствора бензидинхлоргидрата и 5 см³, примерно 1/100 N раствора полухлористой меди в 10% соляной кислоте титровались 1/100 N раствором хлорного железа, причем изменения потенциалов фиксировались с помощью потенциометра с зеркальным гальванометром. Как видно из рис. 1, в первую очередь титруется медь, но уже 0,1 см³ раствора хлорного железа, прибавленного после точки эквивалентности, дает неустойчивый во времени потенциал, что указывает на начавшееся окисление бензидина.

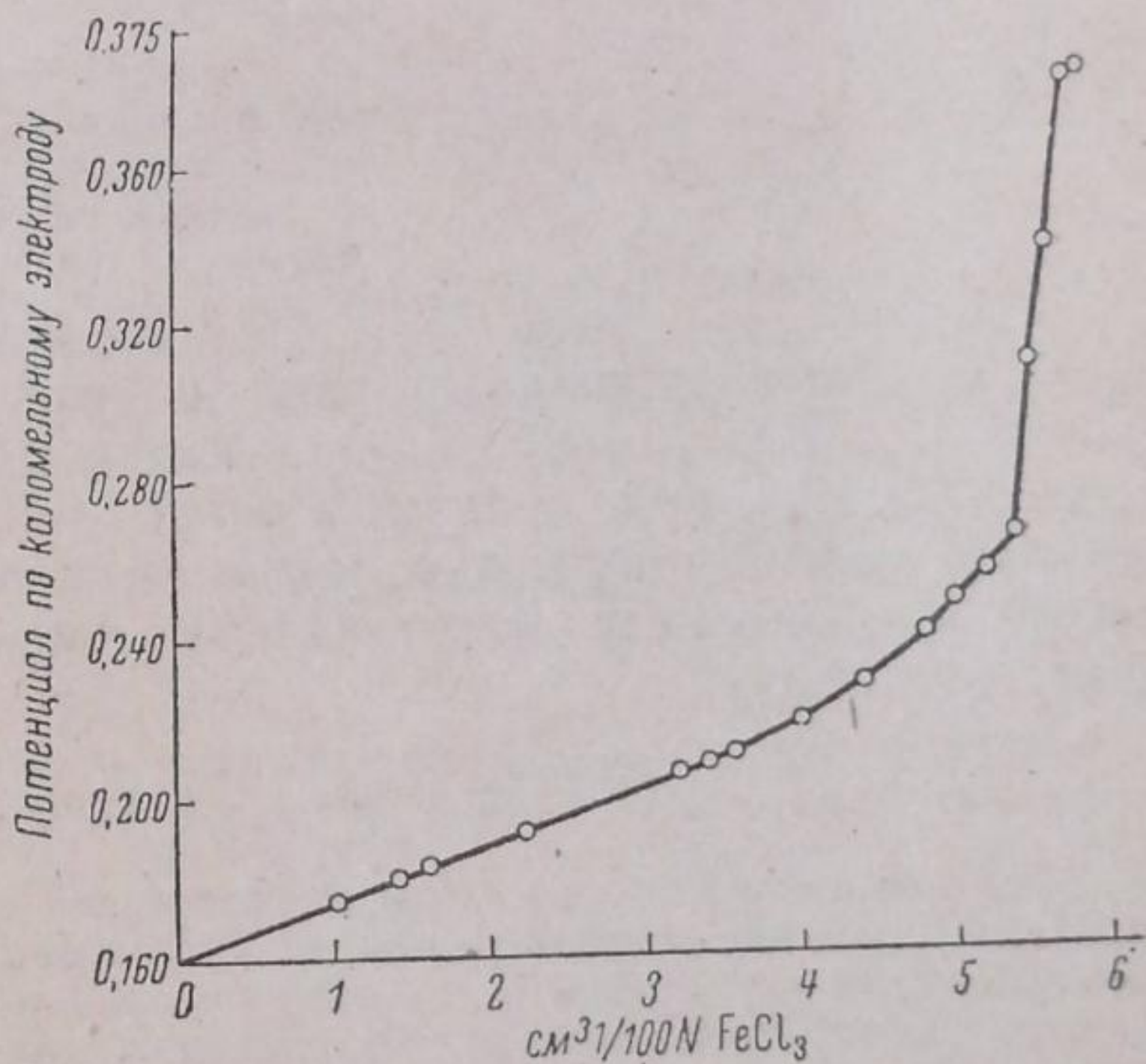


Рис. 1

Опыты с бензидином

В качестве объектов исследования были выбраны бензидин и *o*-толидин, которые образуют в определенных условиях комплексные соединения с медью общей формулы [Cu Am] Anⁿ.

Эти соединения способны самоокисляться, превращаясь в продукты окисления аминов и ион одновалентной меди; *o*-толидиновый комплекс значительно менее устойчив, чем бензидиновый. Третьим объектом исследования был выбран метафенилендиамин, образующий с медью неустойчивый комплекс.

Методика эксперимента

Основной раствор состоит из 3 см³ 1% раствора бензидинхлоргидрата в воде, 3 см³ 1% раствора перекиси водорода и 20 см³ ацетатного буфера со значением pH = 4. Из этого раствора берется по 3 см³ в большую центрифужную пробирку

туда же добавляют необходимое количество катализаторов. Через определенный промежуток времени непрореагировавший бензидин осаждается прибавлением смеси 1 см^3 этилового спирта и 1 см^3 $1/10 \text{ N}$ раствора серной кислоты. Через 20—30 мин. осадок центрифугируется в течение получаса (1500 об/мин.). Прозрачная жидкость над осадком сливается сифоном, осадок промывается 3% раствором сернистой кислоты с последующим центрифугированием (20 мин.), до полного удаления кислоты (для этого, обычно, бывает достаточно четырехкратное промывание), затем осадок количественно переносится в небольшую колбочку, прибавляют туда 2—3 капли раствора фенолфталеина и титруют $1/100 \text{ N}$ раствором едкого натра до явно розового окрашивания. При тщательной и аккуратной работе получаются совершенно воспроизводимые результаты.

$\text{pH} = 4$ было выбрано для работы в связи с тем, что названные диамины при этом значении pH дают продукты окисления максимальной устойчивости и показывают наиболее интенсивную окраску⁴.

Опыты с бензидином ставились следующим образом. Производились три серии экспериментов:

1. Катализатор железо (раствор соли Мора) в количестве 10 γ на каждый опыт.

2. Катализатор медь (раствор сернистой меди) в количестве 100 γ на каждый опыт. Меди бралось наименьшее количество, которое способно в изучаемых условиях окислять бензидин в присутствии H_2O_2 .

3. Катализатор железо плюс медь (10 γ железа и 100 γ меди на каждый опыт). Каждая серия состояла из семи опытов. Реакция прерывалась через 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мин., 7-й опыт контрольный, без катализаторов.

На рис. 2 представлены полученные результаты.

По оси абсцисс отложено время в минутах, по оси ординат K -опыт, представляющую разницу в куб. сантиметрах между количеством $1/100 \text{ N}$ NaOH , пошедшим на титрование, по отношению к количеству, идущему до начала реакции.

Возрастание величины (K -опыт) указывает на увеличение интенсивности окисления при применении в качестве катализатора смеси железа и меди по отношению к одному железу. Из кривых рис. 2 видно, что медь оказывает активирующее действие на железо, увеличивая количество окисляющегося бензидина за единицу времени.

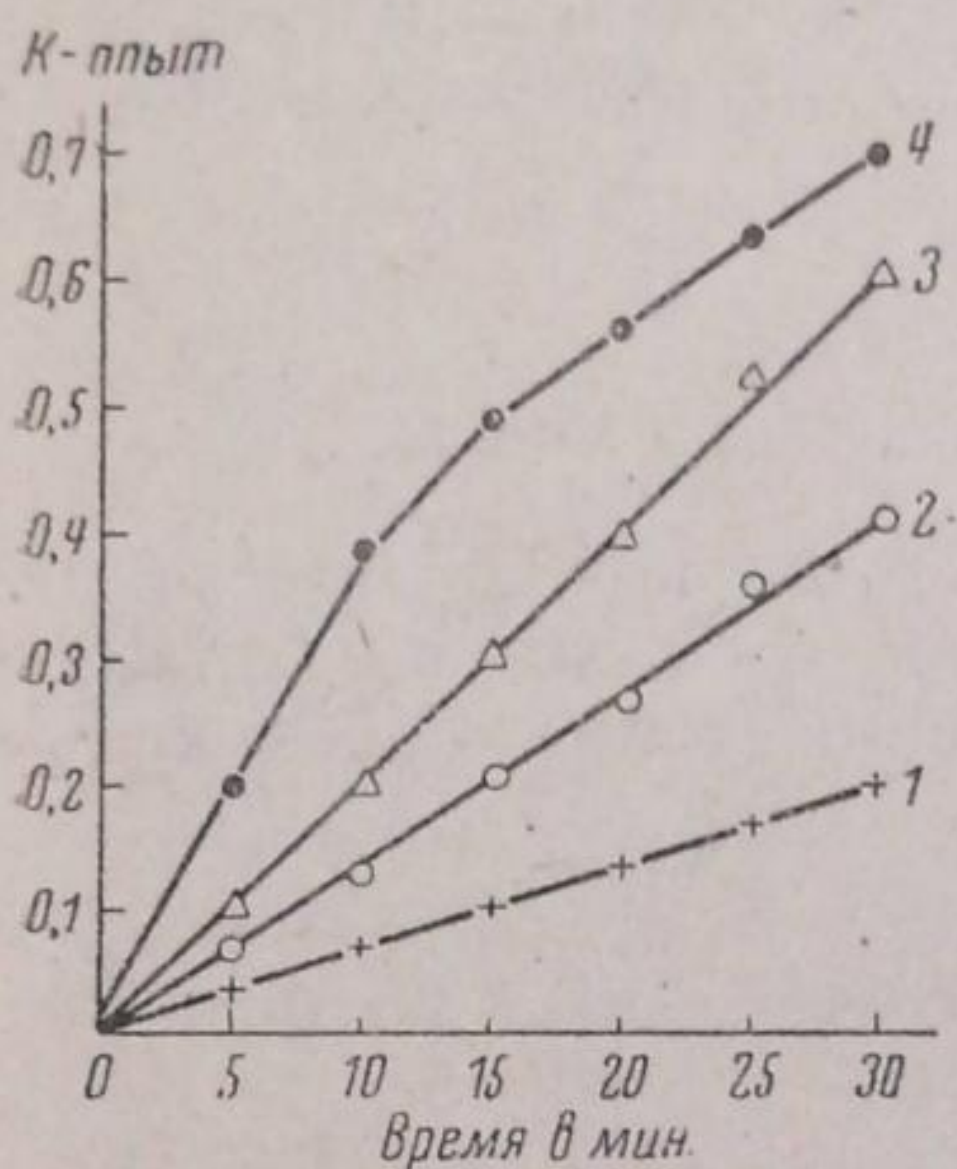


Рис. 2. 1 — Cu^{2+} ; 2 — Fe^{2+} ; 3 — $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ сумма; 4 — $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ эксперим.

Опыты с *o*-толидином

Так как продукты окисления толидина весьма устойчивы, то для контроля скорости реакции возможно применить колориметрический метод. Однако сделанная нами попытка использовать для этой цели колориметр Дюбоска не увенчалась успехом, так как цвет стандартного раствора, полученного нами окислением толидина солями меди в присутствии роданида, имел несколько другой оттенок, чем цвет продуктов окисления толидина перекисью водорода в присутствии катализатора.

Однако, если воспользоваться клиновым колориметром Аутен-Рита, поместив в клин стандартный раствор толидиновой сини, то в течение 10 мин. можно получить совершенно воспроизводимые данные, так как окраска, получающаяся в результате окисления *o*-толидина, может быть в этом промежутке времени сравнена со стандартом.

Методика опытов была следующая: реактивный раствор приготавливался смешением 3 см^3 1% раствора толидина в спирту, 3 см^3 1% раствора перекиси водорода и 47 см^3 ацетатного буфера с $\text{pH} = 4$. Для каждого опыта бралось 3 см^3 раствора, причем к ним добавлялся исследуемый катализатор (10 γ железа, 100 γ меди или 10 γ железа + 100 γ меди). В клин колориметра помещался стандартный раствор толидиновой сини, приготовленной следующим образом: 5 см^3 буфера с $\text{pH} = 4$, содержащего 50 γ меди, последовательно обрабатывались 1 см^3 1% раствора желатин, $0,2 \text{ см}^3$ 1% раствора *o*-толидина и 1 см^3 30% раствора роданида аммония. Полученный раствор толидиновой сини наливался в клин, причем клин доливался необходимым объемом буфера. Наблюдения каждой серии опытов велись в течение 10—15 мин. через минуту.

Средние результаты произведенных нами измерений представлены на рис. 3, на котором сравнена экспериментальная кривая для окис-

сления при катализе железом и медью с полученной сложением частных величин для меди и железа. Следует отметить, что интенсивность окисления смесью катализаторов в данном случае более значительна, чем при бензидине.

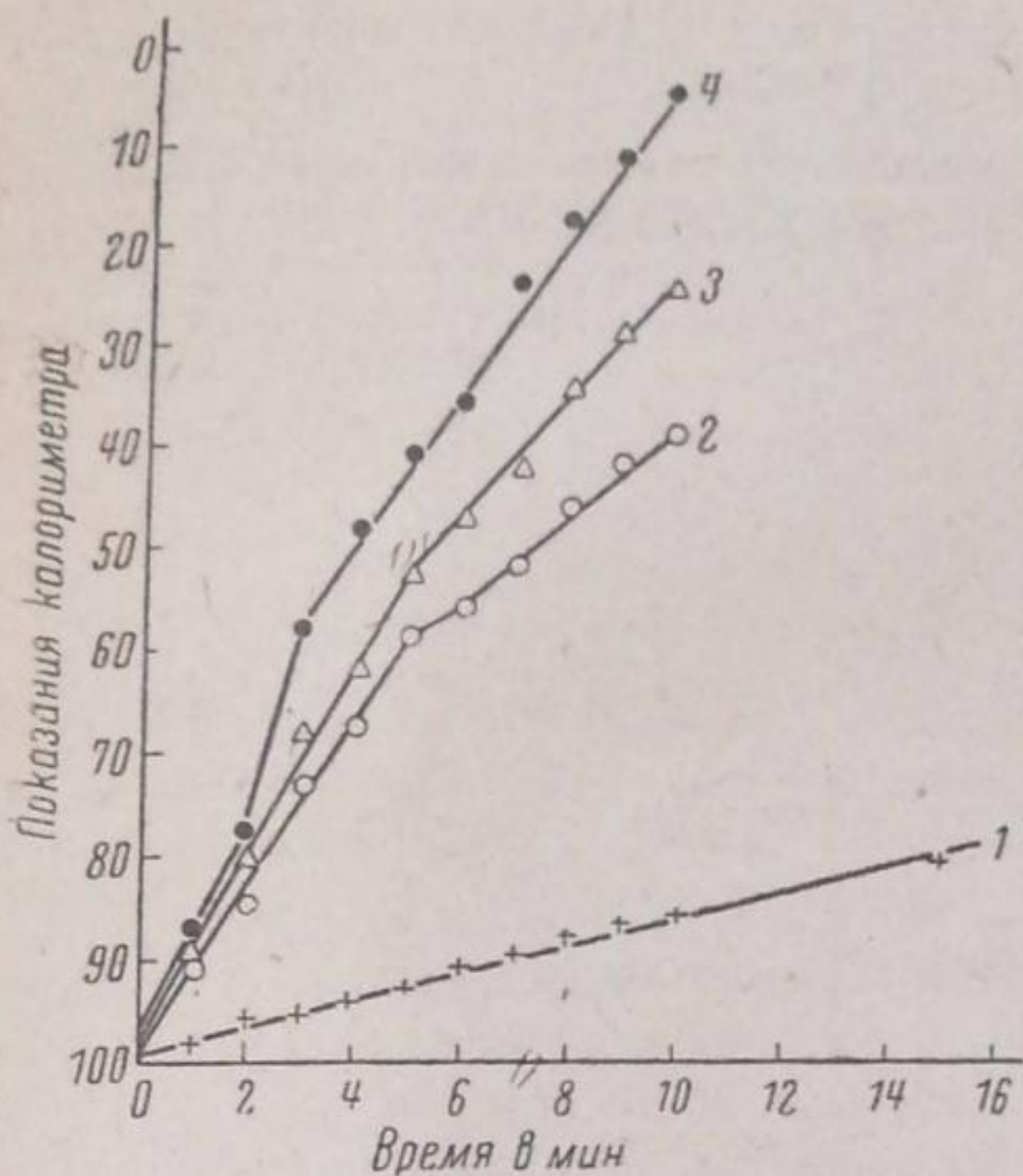


Рис. 3. 1 — Cu^{2+} ; 2 — Fe^{2+} ; 3 — $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ сумма; 4 — $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ эксперим.

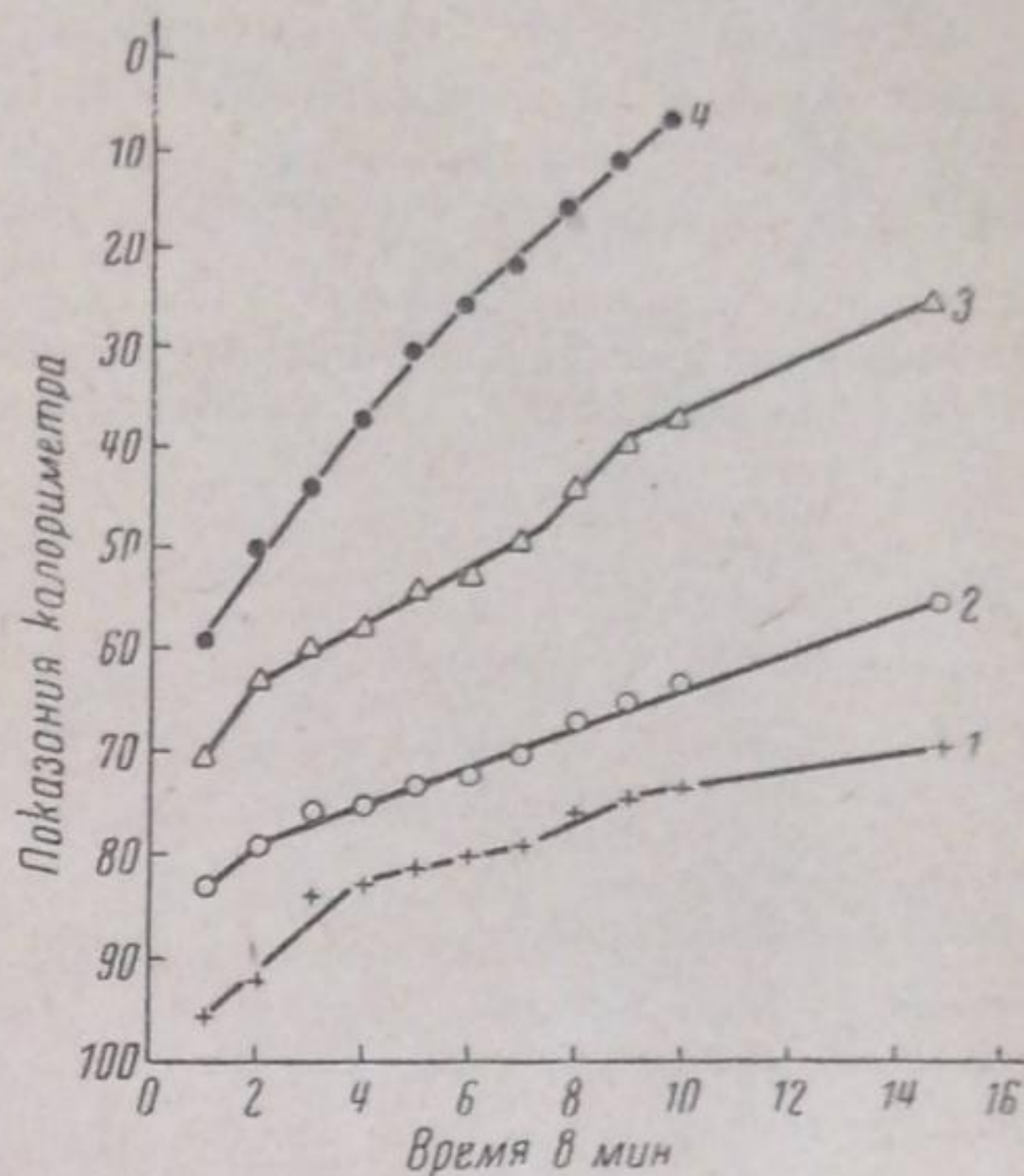


Рис. 4. 1 — Cu^{2+} ; 2 — Fe^{2+} ; 3 — $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ сумма; 4 — $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ эксперим.

Опыты с *m*-фенилендиамином

Фенилендиамины при окислении, по исследованиям Михаэлиса⁵, образуют яркоокрашенные семихиноидные соединения с одним осциллирующим электроном. В результате окисления *m*-фенилендиамина в присутствии катализаторов получаются растворы, окрашенные, в зависимости от степени окисления, в сиреневый, коричнево-розовый и бурокоричневый цвет.

Удобнее всего вести наблюдения за скоростью окисления в колориметре Аутен-Рита с особо приготовленным стандартом. При наблюдении не свыше 15 мин. можно получить совершенно воспроизводимые результаты.

В качестве раствора *m*-фенилендиамина служила смесь 3 см³ 1% раствора *m*-фенилендиаминхлоргидрата в 47 см³ ацетатного буфера с pH = 4 и 3 см³ 1% раствора перекиси водорода в 47 см³ того же буфера. Эти два раствора смешивались, причем бралось для опыта 1,5 см³ каждого из раствора и прибавлялось то же количество катализаторов, что и в работе с толидином. Наблюдения велись в течение 10—15 мин. через каждую минуту. В качестве стандартного раствора служил раствор окисленного *m*-фенилендиамина, приготовляемого следующим образом: 3 см³ 1% раствора *m*-фенилендиаминхлоргидрата смешивались с 3 см³ 1% раствора перекиси водорода и 10 см³ буфера с pH = 4 и 100 γ меди. Раствор нагревался и поддерживался в состоянии кипения 2—3 мин., затем охлажденный раствор после 1—2 час. стояния разбавлялся необходимым количеством буфера и помещался в клин колориметра.

На рис. 4 представлены полученные результаты. Из него видно, что в случае *m*-фенилендиамина совместное действие железа и меди еще более ярко выражено, чем в предыдущих опытах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Главным выводом исследования является то, что совместное каталитическое действие железа и меди больше, чем суммарная величина их действия. При этом тем более, чем менее стойко комплексное соединение, образующееся при взаимодействии меди с органи-

ческим веществом. Аналогичные результаты получены авторами также при наблюдении ряда других веществ в тех же условиях, пара-фенилендиамина, метиленовой сини, метилвиолета и т. д.

Таким образом, высказанные нами взгляды на природу активации железа медью находят полное подтверждение.

Следовательно, при комбинированном каталитическом действии смеси железа и меди при окислении органических соединений перекисью водорода, меди следует приписать функцию промотора, действие которого сводится к регенерации активной формы железа.

Киев

Научно-исследовательский институт питания
Химическая лаборатория клинко-эксперимен-
тального отдела

Поступило в редакцию
23 июня 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Gen. Phys., **10**, 289, 1926.
 2. Л. Кульберг и Л. Матвеев, Журнал общей химии (в печати).
 3. J. Am. Chem. Soc., **47**, 1299, 1925.
 4. Заводская лаборатория, **8-9**, 903-913, 1938.
-