

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКТОГИДРАТА ПЕРЕКИСИ НАТРИЯ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ, ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И ВОЗМОЖНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

В. П. Котов

Определена пикнометрически плотность кристаллов $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Установлена принадлежность кристаллов к моноклинной системе; лауэвский класс симметрии C_{2h} . Методом вращения найдены периоды идентичности кристаллической решетки $a = 13,49 \text{ \AA}$, $b = 6,45 \text{ \AA}$, $c = 11,49 \text{ \AA}$ и угол $\beta = 110^\circ 31'$. Объемноцентрированная элементарная ячейка содержит 4 молекулы $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Наиболее вероятные пространственные группы C_2^{2h} и C_s^4 .

Получение $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и определение плотности

Октогидрат перекиси натрия был впервые описан Гаркуртом¹, который получал кристаллы этого соединения медленным выпариванием водного раствора перекиси натрия при комнатной температуре в эксикаторе над серной кислотой. Состав получаемых Гаркуртом кристаллов соответствовал формуле $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы имели вид гексагональных пластинок. Шоне² указывает, что крупные кристаллы этого вещества могут быть получены приливанием абсолютного этилового спирта к смеси водных растворов NaOH и H_2O_2 . Однако полученные нами этим способом кристаллы имели недостаточные размеры и потому были неудобны для рентгеновского исследования. Эти кристаллы имеют форму тонких игл, концы которых срезаны под углами, весьма близкими к 60° (рис. 1). Более крупные кристаллы были получены способом Гаркурта из концентрированного водного раствора, приготовленного осторожным растворением перекиси натрия в воде при температуре около 5°C . Кристаллы, полученные этим способом, в соответствии с указанием Гаркурта, имеют форму гексагональных пластинок. Более детальное рассмотрение внешней формы кристаллов показало, что кристалл $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ представляет собой наклонную шестигранную призму, имеющую плоскость симметрии P (рис. 1). Других элементов симметрии во внешней форме кристалла не имеется, что свидетельствует о принадлежности его к моноклинной системе.

В соответствии с этим выбираем систему координат так, чтобы ось Y была направлена по нормали к плоскости симметрии P , и за оси X и Z принимаем соответственно линии пересечения плоскости P с основанием и боковой гранью призмы. Угол β по грубому гониометрическому измерению составляет приблизительно 110° . Точное определение угла β

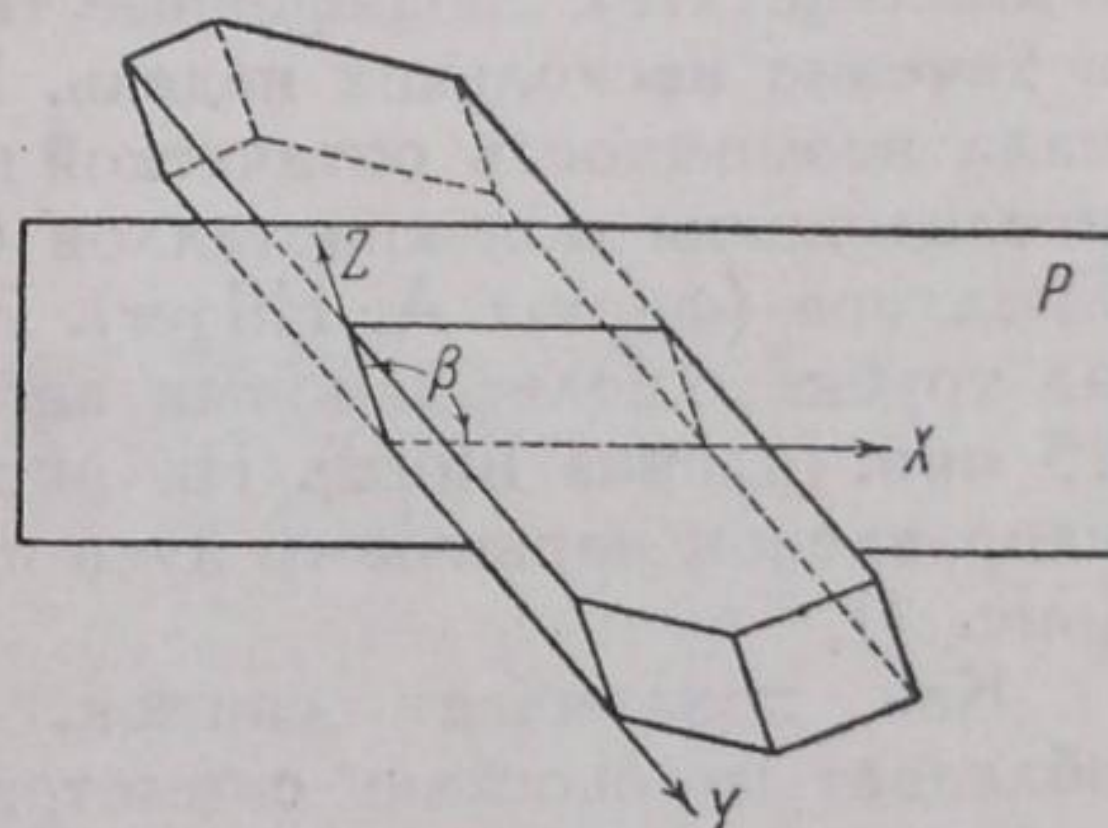


Рис. 1. Кристаллы $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. P — плоскость симметрии; X , Y и Z — оси координат. Угол $\beta \cong 110^\circ$.

на гониометре затруднительно в виду того, что на воздухе кристалл разлагается и грани его быстро тускнеют.

Кристаллы могут долгое время сохраняться в маточном растворе без доступа углекислоты. Химический состав полученного описанным способом октогидрата был проверен по содержанию в нем щелочи и активного кислорода. Содержание щелочи определялось титрованием растворенной в воде навески октогидрата децинормальным раствором соляной кислоты. Содержание активного кислорода определялось путем растворения навески вещества в воде в присутствии платиновой черни и измерения объема выделившегося кислорода с помощью газовой бюретки¹⁾.

Анализ дал следующие результаты (среднее из двух определений):

Содержание Na_2O — 27,89%, что в пересчете на $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ дает 99,93%.

Содержание активного кислорода — 72,1%, что в пересчете на $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ дает — 100,1%, т. е. содержание щелочи и активного кислорода в пределах ошибки анализа соответствует чистому октогидрату перекиси натрия.

Плотность октогидрата перекиси натрия была определена обычным способом в пикнометре емкостью 10 см³ с диаметром шейки 2,5 мм. В качестве пикнометрической жидкости был применен абсолютный спирт (уд. веса 0,7854 при 25° С). Для удаления из пикнометра пузырьков воздуха пикнометр с навеской вещества и 4—5 см³ спирта помещался в вакуумный эксикатор, который затем эвакуировался с помощью масляного насоса до прекращения выделения пузырьков.³ Окончательное наполнение пикнометра производилось в термостате при температуре $25^\circ \pm 0,01^\circ \text{C}$.

В результате двух определений было получено следующее значение для плотности октагидрата перекиси натрия при 25° С:

$$\sigma_{\text{пл}} = 1,61.$$

Определение лауэ-симметрии. Для рентгеновского исследования выбирались кристаллы, по возможности правильно ограненные, размером 1—2 мм. Так как на воздухе кристаллы быстро разрушаются (вследствие разложения), то они покрывались лаком (раствор целлулоида в амилацетате). Защищенные таким образом кристаллы могли сохраняться в течение нескольких недель. Необходимость лакировки, однако, исключала возможность оптической юстировки кристаллов. Для рентгеновского исследования монокристаллов была использована универсальная камера Мюллера (фирмы А. Hilger). Исследование по методу Лауэ проводилось на трубке с вольфрамовым анодом при 40 kV и 20 mA; экспозиция 10—15 мин. (пленка Ilford). На рис. 2 показана лауэграмма, полученная при направлении первичного луча приблизительно по нормали к плоскости XY (рис. 1).

Как показывает снимок, исследуемая кристаллическая решетка обладает плоскостью симметрии, параллельной плоскости XZ (рис. 1), или осью симметрии второго порядка, направленной по оси Y. В нижней части лауэграммы выделяется зональный эллипс, соответствующий призматической зоне (с осью Z) реального кристалла. При съемке кристалла по направлению оси Y была получена рентгенограмма (рис. 3), обладающая, как и следовало ожидать, центром симметрии. На основании этих снимков можно отнести исследуемый кристалл к двум классам лауэвской симметрии: C_{2h} или D_{3d} .

Многочисленные снимки, сделанные в различных направлениях, перпендикулярных оси Y, не обнаружили оси третьего порядка и тем самым исключили из рассмотрения класс D_{3d} . Таким образом можно считать однозначно установленной принадлежность кристаллов $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ к классу C_{2h} лауэвской симметрии в полном согласии с их внешней формой.

Определение периодов идентичности и элементарной ячейки. Для определения элементарной ячейки были сняты рентгенограммы вращения, для чего на камеру устанавливалась цилиндрическая кассета диаметром 97,7 мм. (Камера была тарирована по рентгено-

¹⁾ Методика определения содержания активного кислорода в перекисях была разработана С. И. Райхштейн в лаборатории неорганической химии Института им. Карпова.

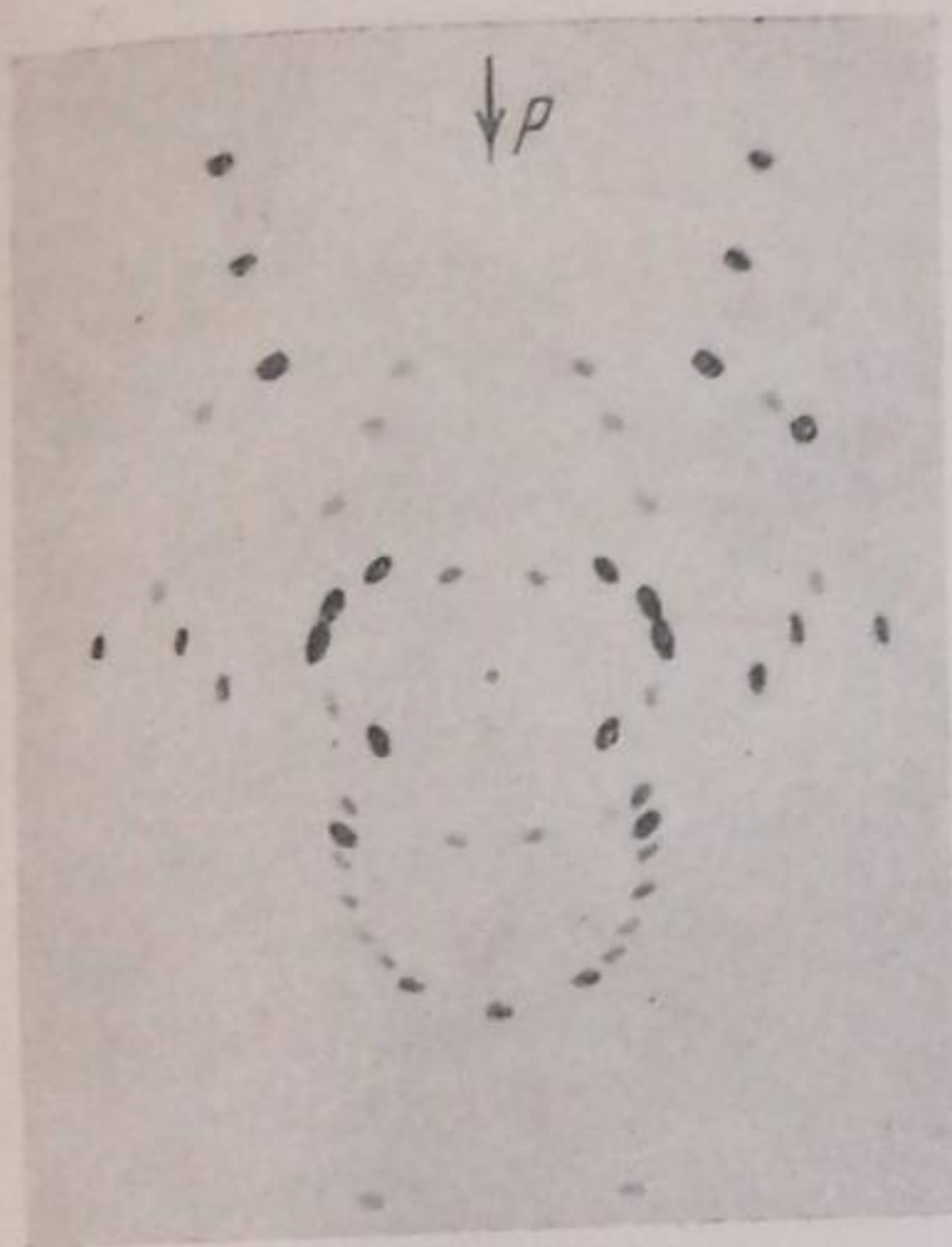


Рис. 2. Лауэграмма кристалла $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; первичный луч направлен перпендикулярно к основанию призмы. Внизу виден зональный эллипс, соответствующий призматической зоне с осью Z (рис. 1). P — плоскость симметрии.

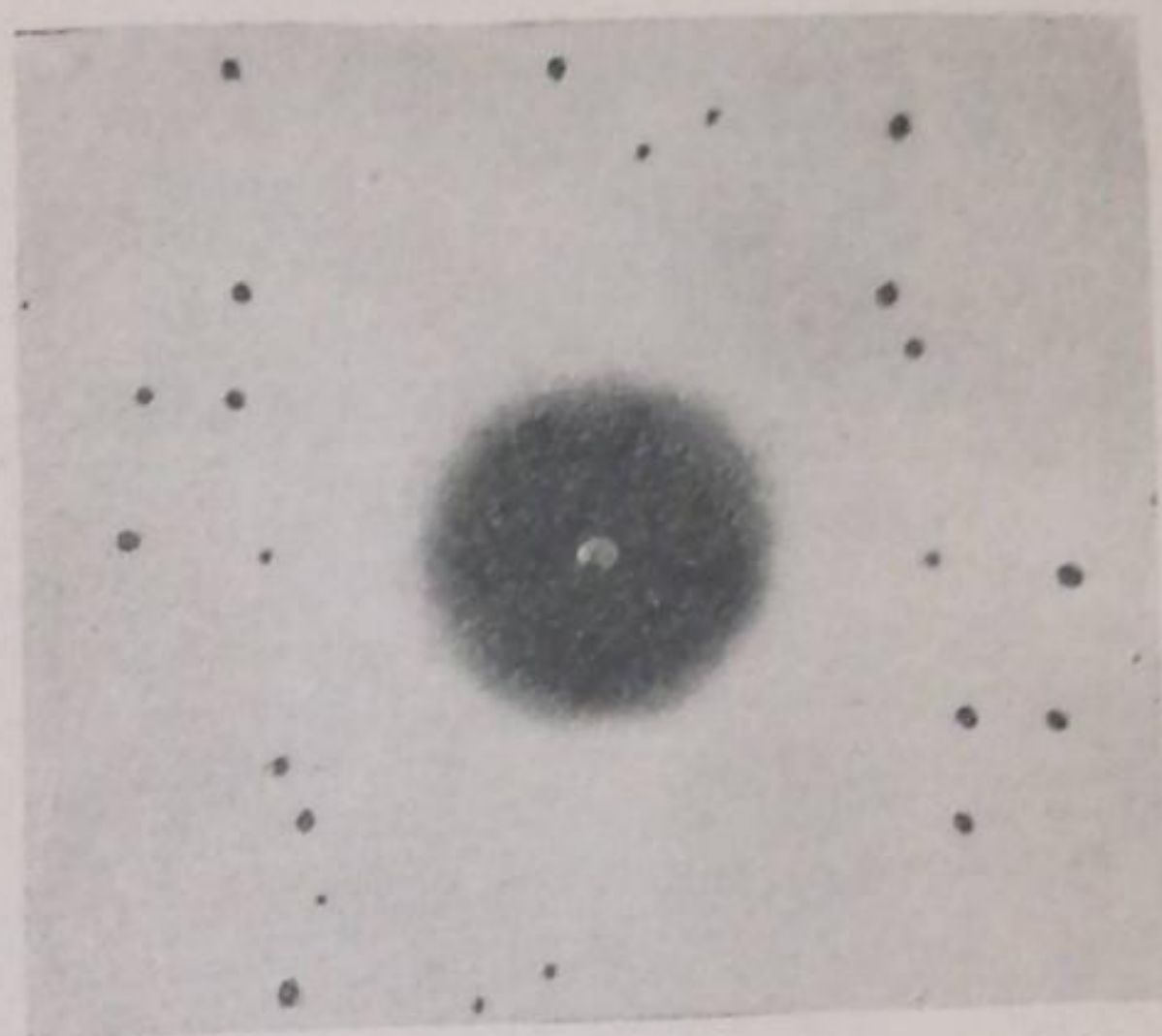


Рис. 3. Лауэграмма кристалла $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; первичный луч направлен по оси Y (рис. 1). Рентгенограмма обладает центром симметрии.

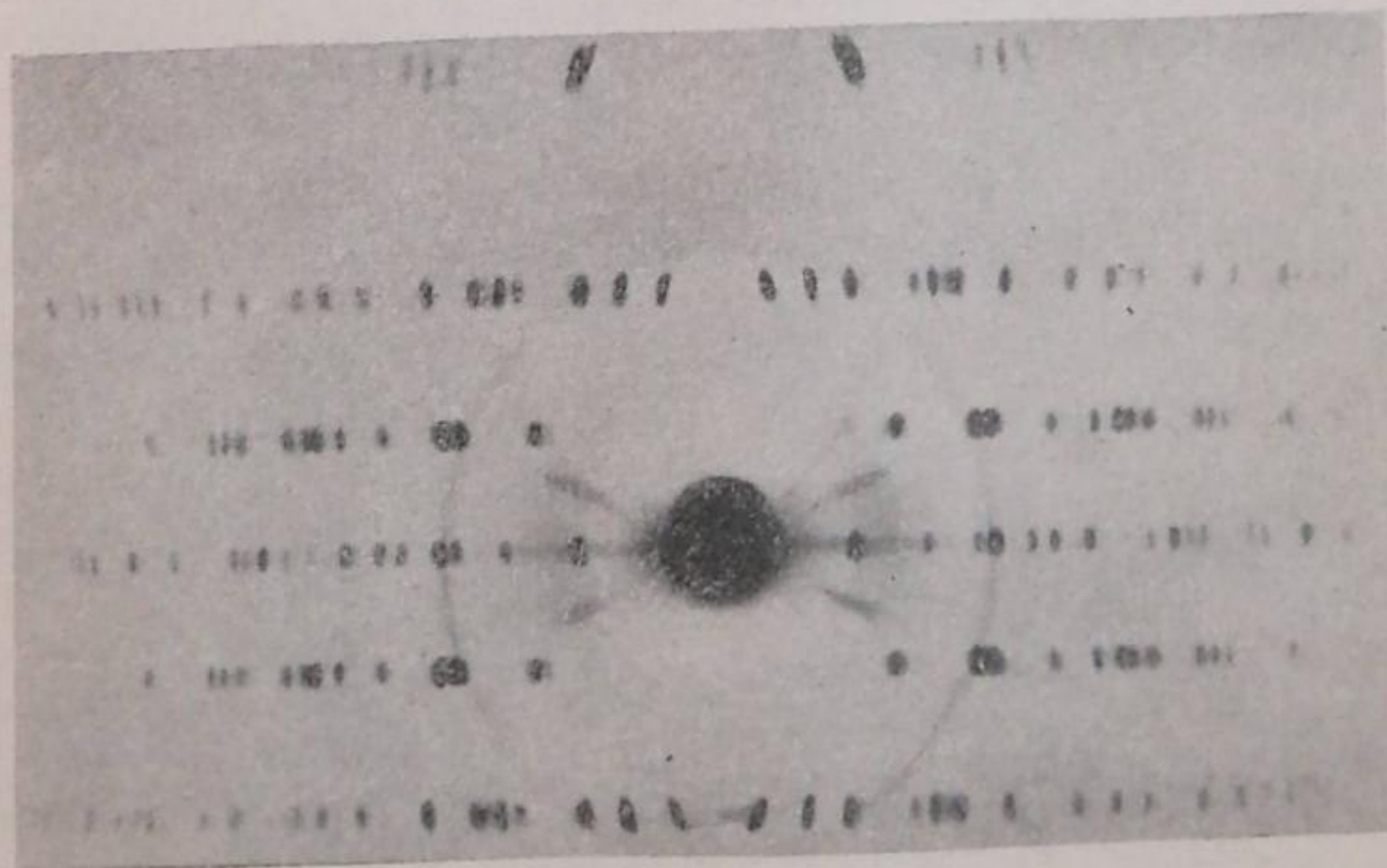


Рис. 4. Рентгенограмма вращения кристалла $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вращение по оси $[010]$. $\text{Cu} - \text{K} - \alpha$ -излучение (Ni -фильтр $0,02 \text{ мм}$).

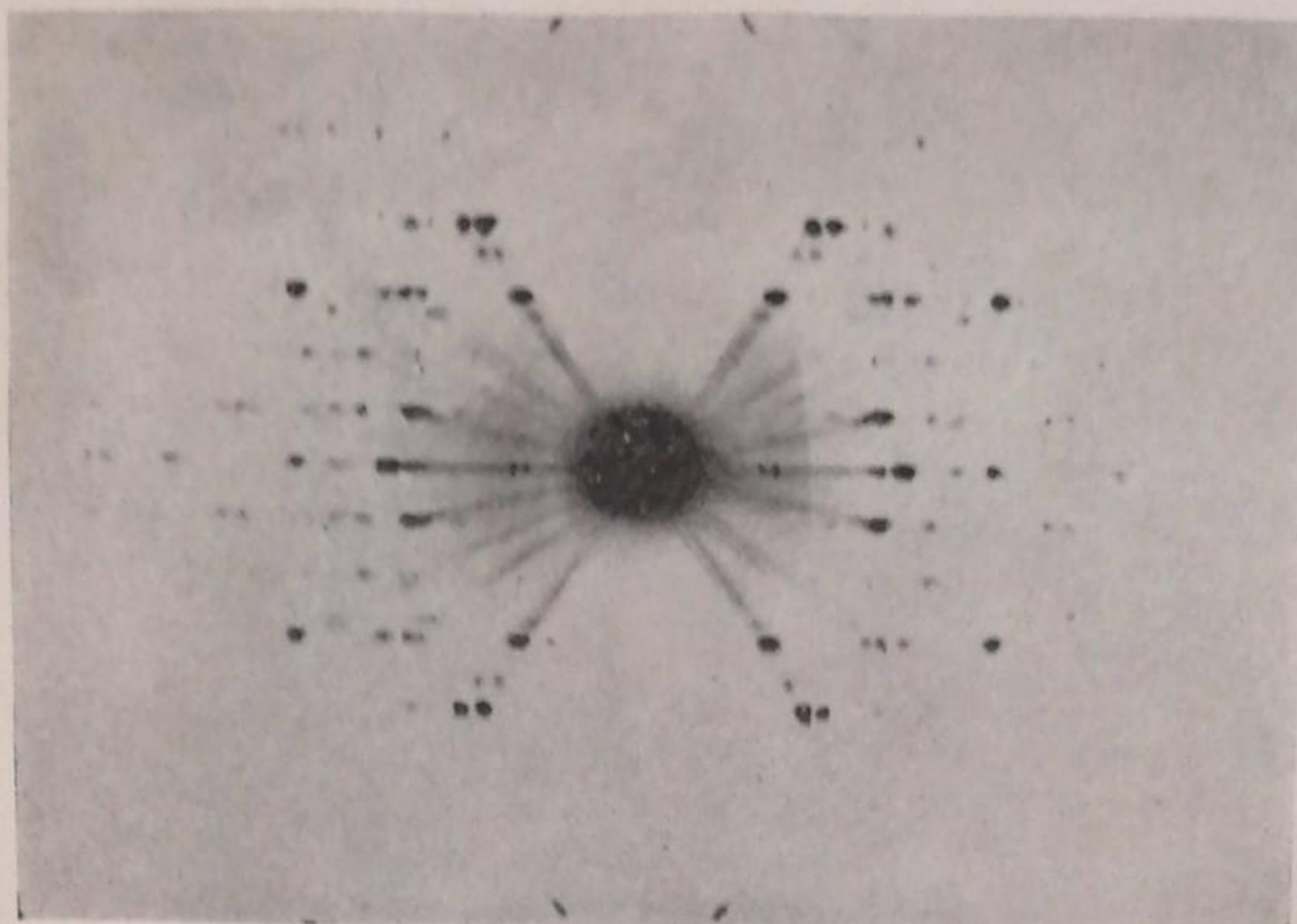


Рис. 5. Рентгенограмма вращения кристалла $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
Вращение по оси $[100]$. Си-излучение (без фильтра).

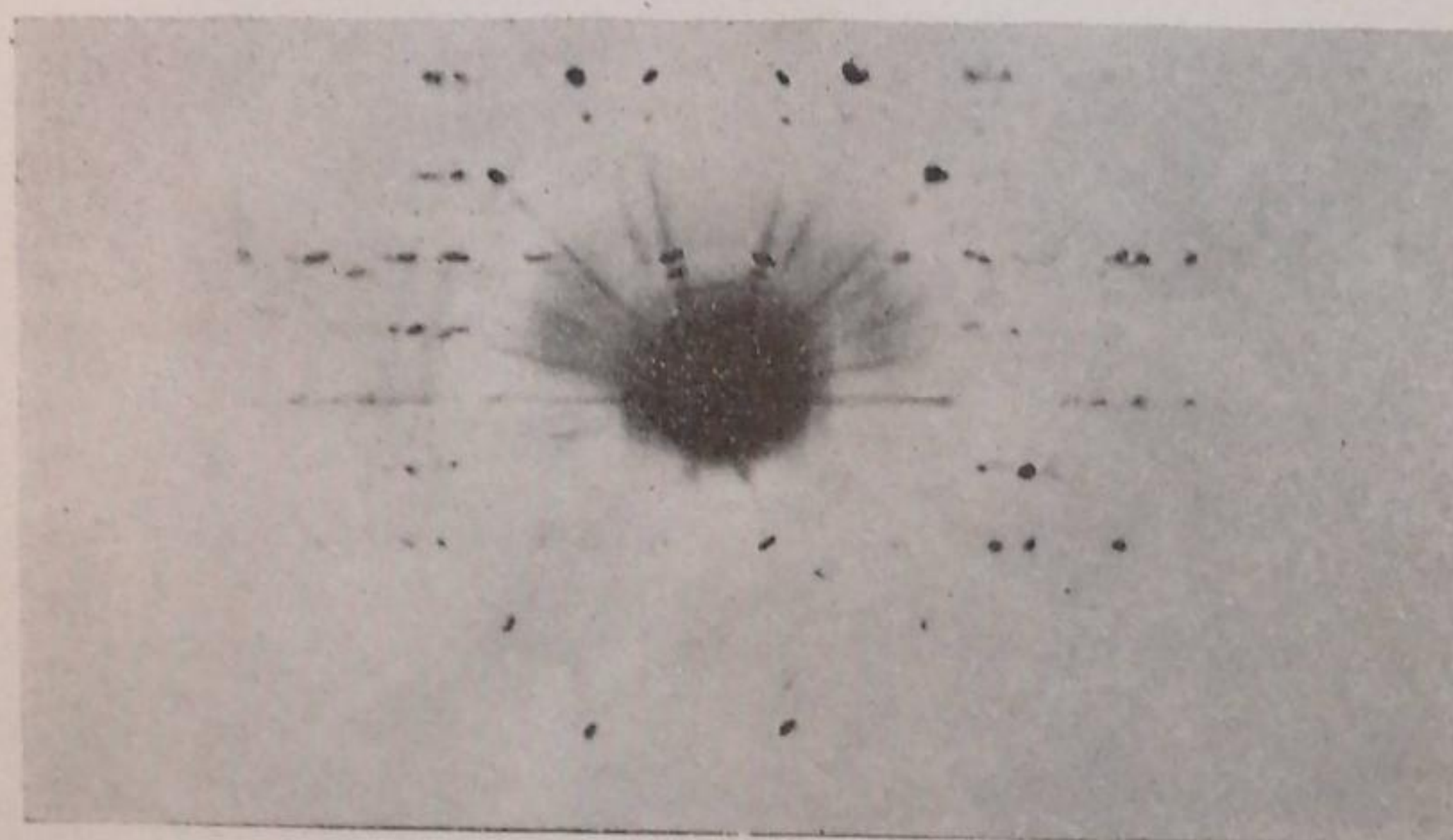


Рис. 6. Рентгенограмма вращения кристалла $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
Вращение по оси $[001]$. Си-излучение (без фильтра).

грамме вращения кристалла KCl.) Юстировка кристалла осуществлялась рентгенографически по лауэграммам. Рентгенограммы вращения получались на ионной трубке типа Хаддинг с медным излучением при 30 kV и 10 mA. Экспозиция — около 3 час.; при применении никелевого фильтра толщиной 0,02 мм экспозиция возрастала до 10—12 час. На рис. 4 показана одна из рентгенограмм, полученных при вращении кристалла около оси [010] (с Ni-фильтром).

Расчет рентгенограмм дает для периода идентичности по этому направлению значение $b = 6,5 \text{ \AA}$.

Снимки, полученные при вращении кристалла по направлениям [100] и [001] (без Ni-фильтра) представлены на рис. 5 и 6. Расчет этих рентгенограмм дает для соответствующих периодов идентичности значения

$$a = 13,5 \text{ \AA} \text{ и } c = 11,4 \text{ \AA}.$$

Угол между осями a и c был найден прямым отсчетом по гониометру при переходе от вращения по оси a к вращению по оси c . Этот угол оказался равным $\beta = 110^\circ$.

Так как направления осей были выбраны в соответствии с внешней формой кристалла, то надлежало убедиться в том, что эти направления действительно являются ребрами наименьшей элементарной ячейки. Для этой цели была снята рентгенограмма вращения вокруг большой диагонали ac , длина которой, вычисленная из величин a , c и β , составляет $20,7 \text{ \AA}$. Расчет рентгенограммы вращения дал для этой диагонали величину $20,6 \text{ \AA}$, что указывает на отсутствие центрировки грани ac и правильность выбора осей; найденная элементарная ячейка, следовательно, является действительно наименьшей.

Пользуясь значениями периодов a , b , c , угла β и пикнометрической плотности $\sigma_{\text{пикн}}$, находим число молекул $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, приходящихся на одну элементарную ячейку:

$$Z = \frac{v \cdot \sigma_{\text{пикн}}}{M_{(\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})} \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} = 4,1.$$

Приняв $Z = 4$, получим для плотности значение $\sigma_x = 1,57$, что удовлетворительно совпадает с пикнометрическим найденным значением

$$\sigma_{\text{пикн}} = 1,61.$$

Индицирование рентгенограмм вращения. Для индицирования рентгенограмм вращения был использован графический метод Берналя⁴. Наибольший интерес представляет рентгенограмма вращения по оси b , так как это направление является кристаллографически наиболее важным. Ввиду весьма большого числа отражений и совмещения нескольких отражений в одном пятне, однозначное индицирование полной рентгенограммы вращения (на 360°) не представлялось возможным. Поэтому была снята серия рентгенограмм колебания, каждая из которых охватывала интервал 10° , причем каждый следующий снимок перекрывал предыдущий на 2° . Всего было сделано 23 снимка, охватывающие в общей совокупности интервал 180° . Направление осей a и c в исходном положении кристалла (относительно первичного пучка) было определено по лауэграммам.

Для индицирования рентгенограмм была построена проекция обратной решетки на плоскость ac с единичными векторами

$$a^* = \frac{[bc]}{v} = \frac{1}{a \sin \beta} = 0,079 \text{ \AA}^{-1}$$

и

$$c^* = \frac{[ab]}{v} = \frac{1}{c \sin \beta} = 0,093 \text{ \AA}^{-1}.$$

Угол между осями обратной решетки

$$\beta^* = 70^\circ.$$

Масштаб для построения был выбран: $1 \text{ мм} = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$. Так как рентгенограммы колебания были сняты с медным излучением без Ni-фильтра, то при индицировании нулевой слоевой линии необходимо было учитывать наличие β -отражений.

Радиусы соответствующих сфер Эвальда для $\text{Cu-K-}\alpha$ -и $\text{Cu-K-}\beta$ -отражений составляют:

$$\rho_{\alpha} = \frac{1}{1,539} = 0,650 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{и} \quad \rho_{\beta} = \frac{1}{1,389} = 0,720 \text{ \AA}^{-1}.$$

Для I, II и III слоевых линий радиусы окружностей, представляющих пересечение сферы Эвальда с соответствующей плоскостью обратной решетки, составляют для $\text{Cu-K-}\alpha$ -отражений:

$$\rho_I = 0,631 \text{ \AA}^{-1}, \quad \rho_{II} = 0,572 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{и} \quad \rho_{III} = 0,456 \text{ \AA}^{-1}.$$

Положение пятен на нулевой слоевой линии рентгенограмм промерялось стеклянным масштабом (с точностью до $0,2 \text{ мм}$), и для каждого отражения находилась величина $\sin \theta$, из которой затем вычислялась длина вектора

$$H = \frac{1}{d} = \frac{1}{\lambda} 2 \sin \theta.$$

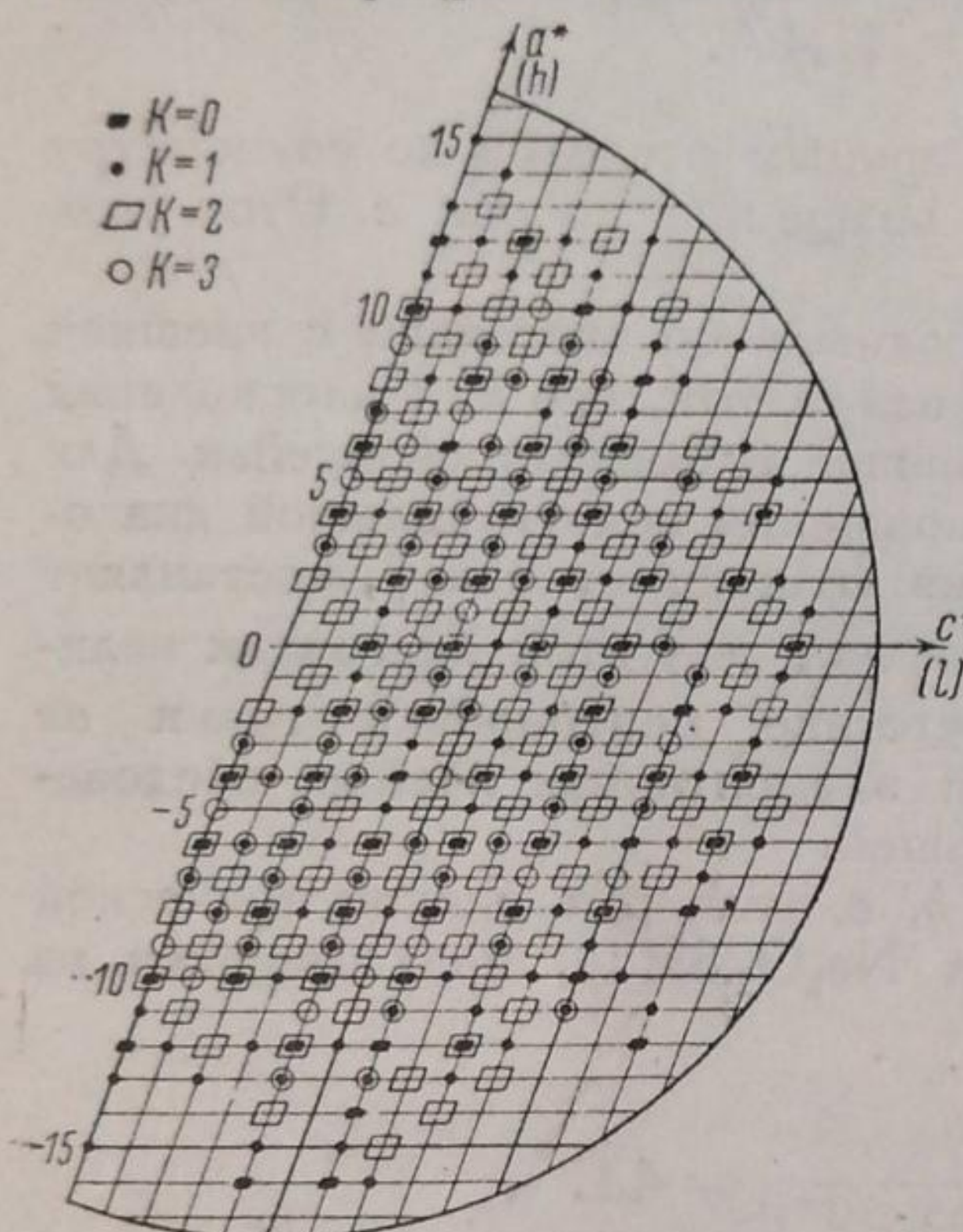


Рис. 7. Проекция обратной решетки на плоскость a^*c^* .

интерференциям. Индексы h и l определяются непосредственно по координатам a^* и c^* диаграммы; индекс k находится по обозначениям, указанным на рис. 7. Всего было проиндицировано 350 отражений.

Уточнение периодов идентичности и угла β . На основании результатов индицирования рентгенограмм вращения и колебания вокруг оси b представляется возможным несколько уточнить значения периодов a , c и угла β . Так как квадратичная форма для моноклинной решетки имеет вид

$$Q = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta},$$

то из отражений ($h00$ и $00l$) мы непосредственно получаем величины $a \sin \beta$ и $c \sin \beta$, а затем из отражений (hol) получаем значение угла β . Для определения периода β были использованы отражения (oko) на рентгенограммах вращения по осям a и c . Значения этих величин, вычисленные из различных отражений, приведены в табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 средних величин получаем:

$$\begin{aligned} a &= 13,4_9 \text{ \AA}, \\ b &= 6,4_5 \text{ \AA}, \quad \beta = 110^\circ 31', \\ c &= 11,4_9 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

Таблица 1

Ось вращения	hkl	$a \sin \beta$ в Å	$c \sin \beta$ в Å	$\cos \beta$	$\sin \beta$	b в Å
[010]	400	12,67	—	—	—	—
[010]	600	12,59	—	—	—	—
[010]	10.0.0	12,65	—	—	—	—
[010]	12.0.0	12,66	—	—	—	—
[010]	004	—	10,77	—	—	—
[010]	006	—	10,75	—	—	—
[010]	008	—	10,78	—	—	—
[010]	0.0.12	—	10,75	—	—	—
[010]	4.0.10	—	—	0,3497	0,9369	—
[010]	16.0.4	—	—	0,3497	0,9369	—
[010]	16.0.6	—	—	0,3500	0,9367	—
[100]	060	—	—	—	—	6,45
[001]	060	—	—	—	—	6,45
Средние значения	—	12,64	10,76	—	0,9368	6,45

Так как значения периодов a , b , c и угла β , вычисленные из рентгенограмм, снятых с различных кристаллов, несколько отличались друг от друга, то точность приведенных величин — порядка 0,03—0,04 Å для периодов a , b и c и 5' — для угла β . (Значение вычисленной плотности $\sigma_x = 1,57$ после уточнения периодов осталось без изменения.) Вычисленные из найденных значений и наблюдаемые величины $\sin^2 \theta$ для нулевой слоевой линии приведены в табл. 2.

Таблица 2

№	hkl	$\sin^2 \theta_{\text{набл}}$	$\sin^2 \theta_{\text{выч}}$	№	hkl	$\sin^2 \theta_{\text{набл}}$	$\sin^2 \theta_{\text{выч}}$	№	hkl	$\sin^2 \theta_{\text{набл}}$	$\sin^2 \theta_{\text{выч}}$
1	002	0,020	0,020	21	206	0,234	0,235	41	12.0.4	0,469	0,469
2	202	0,024	0,023	22	806	0,276	0,275	42	12.0.6	0,497	0,498
3	202	0,048	0,048	23	604	0,288	0,288	43	8.0.10	0,504	0,505
4	402	0,055	0,055	24	408	0,289	0,289	44	12.0.0	0,532	0,534
5	400	0,059	0,059	25	208	0,295	0,293	45	806	0,566	0,567
6	204	0,072	0,072	26	802	0,306	0,306	46	12.0.8	0,567	0,568
7	004	0,08	0,082	27	608	0,314	0,314	47	10.0.4	0,574	0,574
8	404	0,093	0,092	28	406	0,315	0,316	48	10.0.10	0,578	0,577
9	402	0,105	0,104	29	008	0,326	0,327	49	2.0.10	0,584	0,587
10	602	0,117	0,117	30	10.0.2	0,330	0,330	50	12.0.2	0,626	0,627
11	204	0,121	0,121	31	10.0.4	0,330	0,331	51	4.0.12	0,649	0,650
12	600	0,134	0,133	32	808	0,368	0,370	52	6.0.12	0,650	0,651
13	604	0,143	0,142	33	10.0.0	0,370	0,371	53	14.0.6	0,653	0,655
14	406	0,170	0,170	34	10.0.6	0,371	0,372	54	8.0.12	0,678	0,681
15	006	0,184	0,184	35	208	0,390	0,391	55	4.0.10	0,692	0,692
16	404	0,190	0,190	36	804	0,415	0,417	56	0.0.12	0,738	0,736
17	602	0,190	0,190	37	606	0,426	0,427	57	10.0.6	0,738	0,738
18	606	0,208	0,208	38	4.0.10	0,449	0,449	58	12.0.12	0,834	0,832
19	802	0,208	0,209	39	6.0.10	0,462	0,462	59	16.0.4	0,836	0,836
20	804	0,222	0,221	40	2.0.10	0,465	0,465	60	16.0.6	0,840	0,840

Определение возможных пространственных групп. Как видно из диаграммы (рис. 7), для всех без исключения отражений выполняется условие:

$$h + k + l = 2n,$$

что свидетельствует о наличии объемноцентрированной элементарной ячейки с базисом $(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

Кроме того для нулевой слоевой линии, т. е. для отражений с индексами $(h0l)$, выполняются дополнительные условия:

$$h = 2n \text{ и } l = 2n.$$

В соответствии с этим находим по таблицам⁵ следующие возможные пространственные группы:

$$C_{2h}^{1-6}, C_2^{1-3} \text{ и } C_s^{1-4}.$$

Однако, в виду того, что указанные условия погасания были наблюдаемы на весьма значительном числе интерференций (350 отражений), эти погасания следует считать закономерными; поэтому из указанных пространственных групп можно отбросить все, за исключением

$$C_{2h}^6 \text{ и } C_s^4,$$

для которых наблюдаемые погасания являются характерными.

Элементарная ячейка содержит 4 молекулы $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$; следовательно, надлежит разместить в ней 8 ионов натрия, 8 ионов кислорода и 32 молекулы воды. Число возможных положений с указанием степеней свободы (x, y, z) в выбранных пространственных группах показано в табл. 3.

Таблица 3

	4-кратные положения	8-кратные положения
C_{2h}^6	$a, b, c, d, e (y)$	$f (x y z)$
C_s^4	$a (x y z)$	—

Таким образом в случае пространственной группы C_{2h}^6 имеется возможность такого размещения атомов, при котором все ионы натрия, а также ионы кислорода будут структурно равноценны. В случае же пространственной группы C_s^4 в исследуемой решетке будут два структурно различных вида ионов натрия и два вида ионов кислорода.

Окончательный выбор пространственной группы и определение координат, составляющих данную решетку атомов, является предметом дальнейшей работы.

Выражаю благодарность доценту Г. С. Жданову за ряд ценных советов и указаний.

Москва
Физико-химический институт
им. А. Я. Карпова.
Рентгеновская лаборатория

Поступило в редакцию
1 декабря 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Harcourt, J. Chem. Soc., 14, 278, 1862.
2. Schöne, Lieb. Ann., 193, 251, 1878.
3. Baxter, J. Am. Chem. Soc., 38, 266, 1916.
4. Bernal, Proc. Roy. Soc., A 113, 117, 1926.
5. Intern. Tab. zur Best. von Kristallstrukturen, I, 1935.

К ВОПРОСУ О ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА ИОННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ В УЛЬТРАФИОЛЕТЕ

А. М. Шамовский

Исследование фотохимических свойств кристаллов имеет большое практическое значение. Одно из направлений этого исследования заключается в нахождении связи между энергией абсорбированных квант света и элементарными процессами, происходящими в кристаллической решетке. Обзор этих работ дан в одной из предыдущих наших работ¹.

В 1936 г. нами был дан вывод уравнения для элементарного фотохимического процесса в ионных кристаллах². Для бинарных гетерополярных солей MeX были получены уравнения:

$$h\nu = E - I + U; \quad (1)$$

$$h\nu = Q + S_{Me} + \frac{1}{2} D_{X_2}, \quad (2)$$

где $h\nu$ — кванты света, соответствующие длинноволновой границе поглощения кристалла, E — электронное сродство, I — потенциал ионизации, U — энергия решетки, Q — теплота образования соли из элементов в стандартном состоянии, S_{Me} — теплота сублимации металла, входящего в данное соединение, и D_{X_2} — теплота диссоциации молекулы X_2 на атомы.

Уравнения (1) и (2) по своим результатам равнозначны. Они соответствуют минимуму энергии, необходимому для осуществления перескока электрона от аниона к катиону внутри решетки.

Эти уравнения применимы для всех классов бинарных гетерополярных кристаллов. Для смешанных кристаллов и так называемых фосфоров они дают согласие с опытом. На основании их удалось найти очень простую связь между спектрами поглощения ионных кристаллов и спектрами поглощения их паров.

В табл. 1 результаты подсчетов длинноволновых границ поглощения щелочно-галогидных солей и гидридов сопоставлены с экспериментальными данными.

Табл. 1 составлена по данным Поля и Гильша, исправленным по новым, более точным результатам исследования Шнейдера и О'Бриана⁴. Спектр поглощения LiH измерен нами; данные по длинноволновой границе поглощения RbH заимствованы из работы Гильша и Поля,⁵ опубликовавших измерения Рауха¹.

Величина для длинноволновой границы поглощения (колонка 3) подсчитана нами. Для фторидов приведены два ряда цифр, согласно различным данным для энергии решетки. Это дает возможность оценить погрешности указанного метода расчета. Для остальных щелочно-галогидных солей подсчеты проводились по уравнению (2), так как все величины, входящие в него, поддаются непосредственному измерению.

Элементарный фотохимический процесс в трехатомных ионных кристаллах

Особый интерес представляют исследования элементарных фотохимических процессов в трехатомных ионных кристаллах. Такие кристаллы, как CaF_2 или MgF_2 , имеют большое значение для оптической промышленности. Расчет длинноволновой границы поглощения этого класса соединений позволяет предвидеть наиболее существенные их оптические свойства.

¹) Интерпретация полосы поглощения для KH и KD , приведенная в работе Гильша и Поля на основании опытов со смешанным кристаллом $KBr-KH$, повидимому, ошибочна.

Таблица 1

Соли	Начало абсорбции в электронвольтах			Примечание
	$h\nu_{\text{эксп}}$	$h\nu_{\text{подсч}}$	в %	
NaF	9,15	8,35—8,57	+8,7 +6,7	Рассчитано по уравнению $h\nu = E - I + U$
KF	8,52	8,10—8,37	+4,6 +1,7	
RbF	7,95	7,87—8,2	+1,0 —3,0	
CsF	7,95	7,75—8,1	+2,4 —2,0	
LiCl	7,70	7,13	+7,5	Рассчитано по уравнению $h\nu = Q + S_{\text{Me}} + \frac{1}{2}DX_2$ на основании данных, опубликованных Шерма- ном ³
NaCl	7,05	6,64	+6,0	
KCl	6,93	6,74	+2,7	
RbCl	6,85	6,65	+2,7	
CsCl	6,70	6,69	+0,1	
LiBr	6,79	6,44	+5,0	
NaBr	6,16	6,04	+2,0	
KBr	6,40	6,17	+3,8	
RbBr	6,23	6,18	+0,5	
CsBr	6,29	6,20	+1,2	
LiI	5,60	5,57	+0,5	
NaBr	5,18	5,23	—1,0	
KBr	5,36	5,45	—1,5	
RbBr	5,27	5,46	—3,8	
CsBr	5,41	5,56	—3,0	
LiH	4,90	4,86	+0,8	
RbH	3,30	3,58	—7,7	

Если, как и в случае с бинарными соединениями, рассматривать фотохимический процесс как перескок электрона от аниона к катиону, то в соединениях MeX_2 трудно ожидать, чтобы в элементарном акте происходил одновременный перескок двух электронов с образованием нейтральных атомов. Спектр поглощения также не подтверждает этого предположения. Атомы металла получают лишь под действием рентгеновских или радиоактивных лучей, т. е. гораздо более жестких, чем кванты света в длинноволновой области абсорбции этих кристаллов.

Гораздо более естественно предположить, что в элементарном фотохимическом акте (в длинноволновой границе поглощения) происходит перескок одного электрона.

В данном случае так же, как и для бинарных ионных солей, имеет место аналогия с явлениями, происходящими в парах¹.

Так, например, Попов и Неуймин⁶, изучая оптическую диссоциацию паров галоидных соединений свинца, наблюдали спектры двухатомных молекул (PbX).

Для элементарного фотохимического процесса в кристаллах трехатомных солей мы нашли следующее энергетическое уравнение:

$$h\nu = E - I_2 + U_{\text{MeX}_2} - U_{\text{MeX}}, ^1)$$

¹⁾ Вывод этого уравнения основан на тех же предпосылках, как и в случае уравнения (1), и поэтому подробного доказательства мы здесь не приводим.

где E — электронное сродство, U_{MeX_2} и U_{MeX} — энергия решеток MeX_2 и MeX , I_2 — второй ионизационный потенциал атома металла.

Для расчета энергии решетки гипотетического соединения можно воспользоваться таблицами эффективных радиусов одновалентных ионов по Паулингу и Захариасену. Так, для одновалентного иона кальция эффективный радиус равен 1,17—1,18 Å, и энергия решетки CaX может быть подсчитана по методу Гримма и Герцфельда⁷ или по уравнению Борна.

Расчет границы поглощения флюорита приводит к следующему результату:

$$h\nu = E - I_2 + U_{\text{CaF}_2} - U_{\text{CaF}} = 95,3 - 272,3 + 617,2 - 201,7 = 238,5 \text{ ккал},$$

что соответствует опытным данным.

В табл. 2 приведены подсчеты для ряда трехатомных кристаллов в сопоставлении с экспериментальными данными, полученными Шнейдером и О'Брианом.⁴

Таблица 2

Соль	E	I_2	U_{MeX_2}	U_{MeX}	$h\nu_{\text{выч}}$	$h\nu_{\text{эксп}}$	Δ в %
	в ккал				в электронвольтах		
MgF ₂	95,3	345,8	688,8	227,6	9,15	8,95	+ 2,2
CaF ₂	95,3	272,5	617,2	201,7	10,34	9,90	+ 4,3
MgCl ₂	86,5	345 0	603,8	186,9	6,87	7,48	— 8,8
CaCl ₂	83,5	272,5	515,5	171,3	8,17	8,12	+ 0,5
BaCl ₂	86,5	229,3	478,3	158,9	7,65	7,70	— 0,5
ZnCl ₂	86,5	412	642	186,9	5,62	6,32	— 12,5
MgCl ₂	81,5	345,0	577	177,4	6,05	6,16	— 2,0

При оценке полученных данных следует учесть точность, с которой известны энергии решетки. Поэтому из табл. 2 можно сделать заключение о согласии между экспериментальными данными и результатами расчетов по предложенной нами формуле.

Смешанные кристаллы

Если в элементарном фотохимическом процессе принимают участие в равной степени как анион, так и катион, то для смешанных кристаллов следует ожидать две полосы поглощения, характерные для первой и второй соли.

В качестве примера рассмотрим исследования Гильша,⁸ Коха,⁹ Арсеньевой¹⁰ и Ферро¹¹ по спектрам абсорбции щелочно-галогидных солей с примесью небольшого количества ионов таллия и свинца. Соли таллия и свинца, как и соли серебра, не являются типичными ионными соединениями.

Однако, если они находятся в небольших количествах в гетерополярной решетке, то они испытывают на себе влияние „растворителя“ и проявляют свою ионную природу более ярко.

В табл. 3 и 4 результаты подсчетов по нашему уравнению сопоставлены с опытными данными: в первом случае для так называемых фосфоров таллия и во втором — свинца.

Первая полоса поглощения отвечает галогениду таллия (или соответственно свинца), а вторая относится к соли, указанной в колонке 1-й. Анионы этих смешанных солей общие.

Таблица 3¹⁾

Спектры поглощения фосфоров таллия

Соль	1-я полоса абсорбции в электронвольтах		2-я полоса абсорбции в электронвольтах	
	$h\nu_{\text{эксп}}$	$h\nu_{\text{выч}}$	$h\nu_{\text{эксп}}$	$h\nu_{\text{выч}}$
NaCl	4,87	5,04	6,20	6,60
KCl	4,99	5,04	6,33	6,66
RbCl	5,04	5,04	6,33	6,53
CsCl	4,98	5,04	6,30	6,49
NaBr	4,62	4,64	5,72	5,99
KBr	4,73	4,64	5,88	6,13
RbBr	4,76	4,64	5,81	6,05
CsBr	4,69	4,64	5,76	6,02
NaJ	4,21	4,11	5,27	5,21
KJ	4,30	4,11	5,23	5,41
RbJ	4,32	4,11	5,14	5,34
CsJ	4,36 ¹⁾	4,11	5,12	5,37

Таблица 4

Спектры поглощения фосфоров свинца

	1-я полоса поглощения в электронвольтах		2-я полоса поглощения в электронвольтах	
	$h\nu_{\text{эксп}}$	$h\nu_{\text{выч}}$	$h\nu_{\text{эксп}}$	$h\nu_{\text{выч}}$
NaCl	4,50	4,23	6,39	6,60
KCl	4,52	4,23	6,29	6,66
RbCl	4,54	4,23	6,23	6,53
KBr	4,08	4,10	5,53	6,13

Некоторый сдвиг полос поглощения щелочно-галогидных солей объясняется „разрыхлением“ решетки, благодаря появлению в решетке катионов с другим значением эффективного ионного радиуса, чем катионы основной решетки.

Выводы

На основании ряда экспериментальных данных показано, что применение предложенных нами уравнений дает возможность рассчитать длинноволновую границу поглощения гетерополярных кристаллов (щелочно-галогидные, щелочно-земельные соли, гидриды).

Во всех случаях точность расчета находится в пределах погрешностей входящих в уравнение энергетических величин.

¹⁾ Цифры для подсчета заимствованы нами из работ Майера и Гельмгольца¹² и Майера¹³. Для $\text{CsJ} + \text{Pb}^{2+}$ принято среднее значение двух рядов лежащих максимумов.

В спектре абсорбции смешанных кристаллов наблюдаются полосы поглощения обеих солей. Указанное положение подтверждается расчетами и опытным материалом.

Москва
Институт стали

Поступило в редакцию
29 октября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Шамовский, ДАН, 4, 59, 1936.
2. Л. М. Шамовский, Спектры абсорбции гетерополярных кристаллов и энергия кристаллической решетки, ГОНТИ, 1938.
3. J. Sherman, Chem. Rev., 9, 94, 1932.
4. E. G. Schneider и H. M. O'Bryan, Phys. Rev., 51, 5, 293, 1937.
5. R. Hilsch и R. W. Pohl, Ann. d. Phys., 32, 155, 1938.
6. Б. Попов и Г. Неумин, Журнал физич. химии, 5, 863, 1934; Журн. эксп. и теор. химии, 5, 148, 1935.
7. Ван-Аркель и Де-Бур, Химическая связь, 1935.
8. R. Hilsch, Z. physik. Chem., 44, 421, 1927.
9. W. Koch, Z. physik. Chem., 57, 638, 1929.
10. A. Arsenjewa, Z. physik. Chem., 57, 163, 1928.
11. M. Ferro, Z. physik. Chem., 58, 613, 1929.
12. J. E. Mayer и L. Helmholtz, Z. physik. Chem., 75, 19, 1932.
13. J. E. Mayer, Z. phys. Chem., 1, 327, 1933.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ ИЗ РАСТВОРОВ. II

Н. И. Глазов

Выяснение закономерностей влияния поверхностного слоя на скорость испарения воды в связи с механическими свойствами поверхностных слоев и с проблемой регулирования испарения в технике было начато нами с исследования влияния адсорбционных пленок на кинетику испарения воды в открытых плоских чашках на воздухе при различных скоростях ветра¹.

Измерения при разных скоростях ветра в соответствии с представлениями И. и Д. Лангмюров² показали, что главная часть замедления испарения адсорбционными слоями сводится к вызываемому ими успокоению течений воды, возникающих под ее поверхностью, а не к сопротивлению самой пленки. Только при весьма медленном испарении в условиях вакуума можно ожидать значительного понижения скорости испарения под влиянием адсорбционных пленок поверхностно-активных веществ.

В этой работе мы ставили целью установление зависимости эффекта замедления испарения воды из растворов поверхностно-активных веществ от концентрации. Опыты проводились при медленном испарении в вакууме с водными растворами сравнительно мало летучих и сильно поверхностно-активных спиртов — гексилового, гептилового и особенно октилового.

Для исследования кинетики испарения воды под частичным вакуумом, был смонтирован прибор, аналогичный прибору Райдила³, уже использованный в работе Баранаева⁴.

В этом приборе цилиндрическая трубка, с внутренним диаметром 7,5 мм, содержащая около 1,5 см³ исследуемого водного раствора поверхностно-активного вещества или воды, помещалась в водяной термостат и с помощью залитого ртутью шлифа соединялась с конденсационной колбой, погруженной в ледяной термостат. Воздух из установки удалялся при помощи масляного насоса. Создаваемое насосом разрежение регулировалось посредством крана, которым была снабжена установка.

Скорость испарения измерялась по понижению уровня (высоты столбика) жидкости в трубке Δh . Положение мениска определялось посредством отсчетного микроскопа с окуляр-микрометром с точностью до 0,01 мм. Отсчеты начинались через 10 мин. после начала процесса и производились каждые 4 мин. в продолжение 20 мин. Скорость испарения воды в отсутствие поверхностно-активных веществ так же, как и скорость испарения воды из растворов, определялась графически по наклону прямой $\Delta h = K_1 \cdot \tau$, построенной по пяти экспериментальным точкам, соответствующим 4, 8, 12, 16 и 20 мин. Стационарность процесса испарения проверялась по зависимости Δh от времени τ . Наблюдения показали, что в пределах погрешности опытов скорость испарения воды $\frac{d\Delta h}{d\tau} = K_1$ всегда оказывалась постоянной во времени (рис. 1).

По определенному графически среднему значению K_1 , определялась скорость испарения воды в абсолютных единицах — $K_2 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Для этого пересчета поверхность мениска в трубке диаметром 7,5 мм принималась при условии всегда полного смачивания стенок жидкостью за площадь полусферы $S = 0,88 \text{ см}^2$. Полученные результаты для K при соответствующих давлениях хорошо согласовались с данными Райдила³ и Баранаева⁴.

В табл. 1 и на рис. 2 приведены результаты для водных растворов октилового спирта. При этом t — температура термостата, C — концен-

Таблица 1

№ опытов	Концентрация C в мм/л	Скорость испарения $K \cdot 10^6$ в $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Сопротивление испарению $R \cdot 10^{-3}$ в $\text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}$	Относительное замедление испарения $\left(\frac{R_c}{R_0} - 1\right) \cdot 100$ при той же концентрации
----------	-------------------------	---	---	---

Кинетика испарения воды из водных растворов октилового спирта (обычно приготовленных)

$$t = 20^\circ \text{C}; p = 14,0 \text{ мм Hg}; K_0 = 49,7 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

1	0	49,7	20,12	—
2	0,06	49,7	20,12	0
3	0,13	$\sim 0^1$	∞	∞
4	0,26	26,5	37,74	87,6
5	0,52	26,5	37,74	87,6
6	1,04	19,9	50,25	149,8
7	2,08	26,5	37,74	87,6
8	4,15	19,9	50,25	149,8

Кинетика испарения воды из водных растворов октилового спирта, освобожденных от ультрамикрокапелек

$$t = 17,2^\circ \text{C}; p = 15 \text{ мм Hg}; K_0 = 66,3 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

1	0	66,3	15,1	—
2	0,06	59,7	16,7	10,6
3	0,13	33,1	30,2	100,0
4	0,26	33,1	30,2	100,0
5	0,52	33,1	30,2	100,0
6	1,04	33,1	30,2	100,0
7	2,08	33,1	30,2	100,0
8	4,15	33,1	30,2	100,0

$$t = 16,6^\circ \text{C}; p = 16 \text{ мм Hg}; K_0 = 26,4 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

1	0	26,4	37,9	—
2	0,06	26,4	37,9	0
3	0,13	~ 0	∞	∞
4	0,26	~ 0	∞	∞
5	0,52	~ 0	∞	∞
6	1,04	~ 0	∞	∞
7	2,08	~ 0	∞	∞
8	4,15	~ 0	∞	∞

¹⁾ ~ 0 означает, что $K < 1 \cdot 10^{-6}$.

трация поверхностно-активного вещества (спирта) в мМ/л , K — скорость испарения в $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, а $R = \frac{1}{K}$ — обратная величина, измеряющая сопротивление испарению.

Применявшиеся нами растворы различной концентрации готовились разбавлением насыщенного раствора данного спирта водю вдвое, затем полученного раствора вновь вдвое и т. д. Насыщенный исходный раствор готовился длительным встряхиванием воды с небольшим избытком спирта и, после отстаивания, отбиранием со дна прозрачного раствора при данной t . Для пересчета и сопоставления концентраций в мМ/л нами была определена растворимость указанных трех спиртов в воде при t около 20° по методу Алексеева, обычно применяемому⁵ для определения взаимной растворимости двух жидкостей. При этом надо отметить, что растворимость спиртов в воде с повышением температуры падает (в этих случаях растворение является экзотермическим процессом). Растворимости спиртов (вследствие их малой величины определены нами в сравнительно больших объемах воды), найденные таким образом, хорошо согласуются с данными, получаемыми по зависимости поверхностного натяжения водных растворов от концентрации (по измерениям

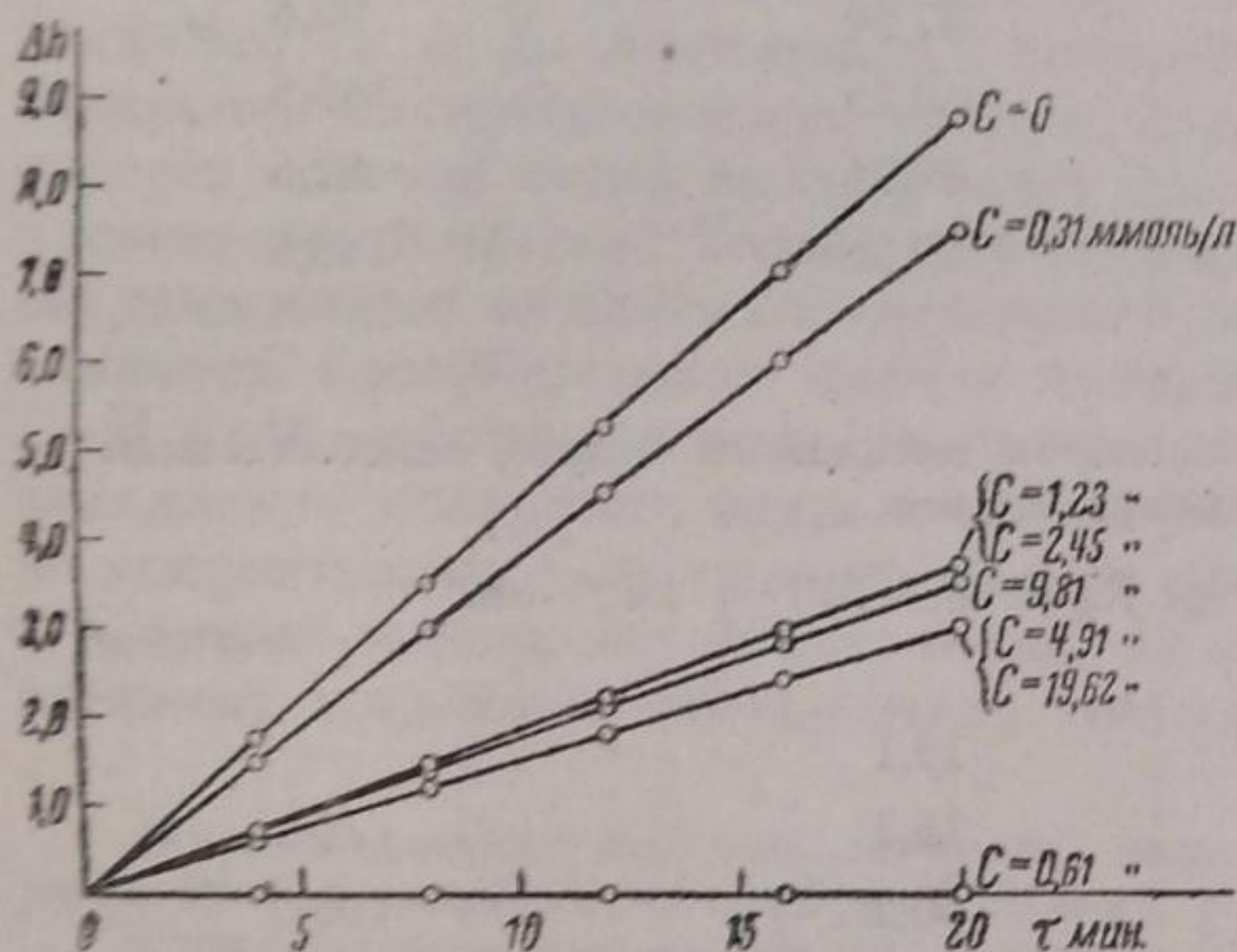


Рис. 1. Кинетика испарения воды из водных растворов гексилового спирта при $t = 19^\circ \text{C}$, $p = 14 \text{ мм Hg}$, $K_0 = 58,3 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

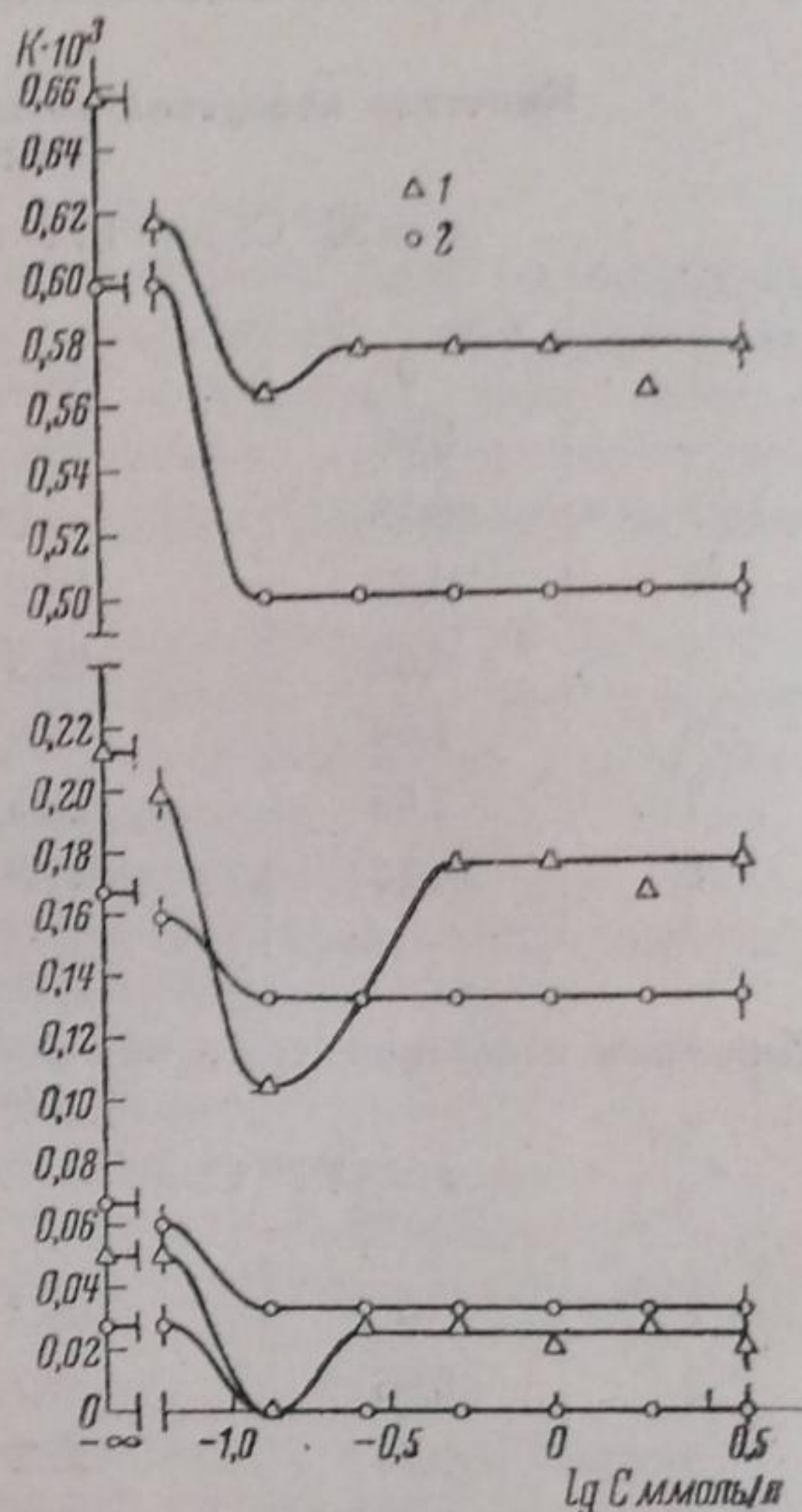


Рис. 2. Зависимость скорости испарения воды из водных растворов октилового спирта от концентрации при разных начальных скоростях испарения. 1 — обычно приготовленный раствор; 2 — раствор, освобожденный от микрокапелек.

поверхностного натяжения насыщенного водного раствора, см. рис. 3), а также с измерениями Мотылевского⁶ для гептилового спирта, приведенными в справочнике растворимостей Зейделя.⁷ Для гексилового же спирта получается, в согласии с измерениями А. Б. Таубмана в лаборатории П. А. Ребиндера, значение гораздо меньшее, чем приведенное у Зейделя (последнее, очевидно, неправильно). Полученные данные, принятые для исходных растворов во всех наших измерениях, следующие:

для гексилового спирта	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	— 0,20%	— 19,62 мМ/л
" гептилового "	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	— 0,10%	— 8,62 "
" октилового "	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	— 0,054%	— 4,15 "

Они взаимно проверяются тем, что находятся в соответствии с правилом Траубе, согласно которому растворимости, как и концентрации, соответствующие одинаковым понижениям поверхностного натяжения воды, уменьшаются в геометрической прогрессии при удлинении углеводородной цепи в нормальном гомологическом ряду (убывают в одинаковое число раз при удлинении цепи на одно CH_2 -звено). Действительно, из приведенных данных видно, что максимальные концентрации водных растворов спиртов находятся в отношении: $\text{C}_6/\text{C}_7 = 2,3$ и $\text{C}_7/\text{C}_8 = 2,1$, т. е. коэффициент правила Траубе оказывается, как и следует, несколько меньшим, чем для максимальных значений поверхностной активности в области еще значительно меньших концентраций (этот коэффи-

коэффициент — 3—3,5). Применимость правила Траубе к растворимости исследованных спиртов в воде наглядно видна на полулогарифмическом графике (рис. 4). Отмеченные на графике логарифмы концентраций, соответствующие насыщенным растворам (точки S' , S'' и S'''), отличаются на приблизительно одинаковую величину.

Наши измерения показали, что адсорбционные слои всех указанных спиртов, самопроизвольно образующиеся на поверхности водного раствора, дают довольно значительные понижения скорости испарения. Максимальные замедления испарения растут при этом с понижением начальной скорости испарения: для $K_0 = 0,6 \cdot 10^{-3}$, $\frac{R_c - R_0}{R_0} \cdot 100$ составляет около 10—15%, для $K_0 = 0,2 \cdot 10^{-3}$ — около 100% и при $K_0 = 0,05 \cdot 10^{-3}$ — испарение практически прекращается полностью (случай, представленный на рис. 1).

Кривые падения скорости испарения для всех трех спиртов и трех

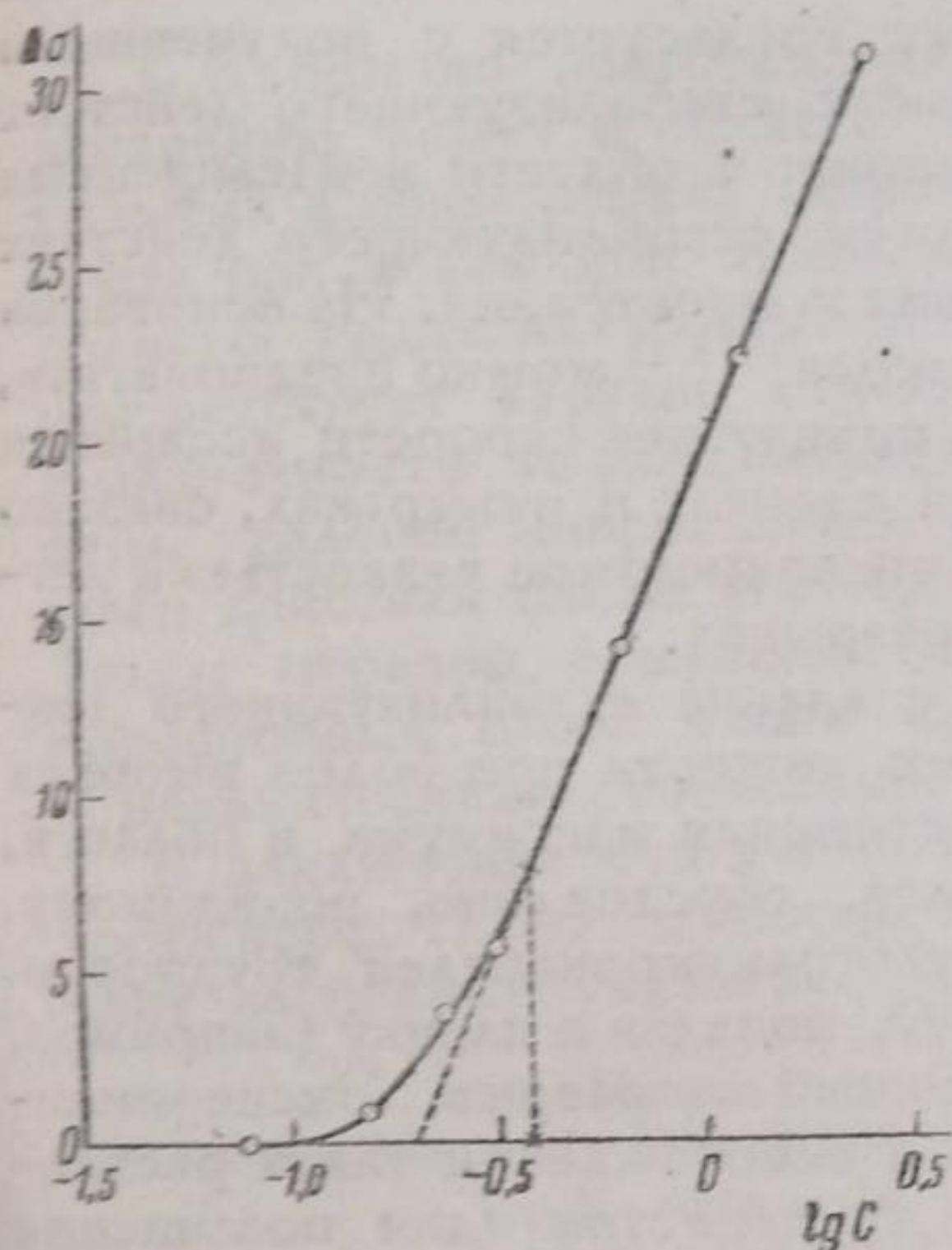


Рис. 3. Изотерма $\Delta\sigma = f(\lg C)$ водных растворов октилового спирта на границе раздела раствор—воздух; $t = 20^\circ \text{C}$.

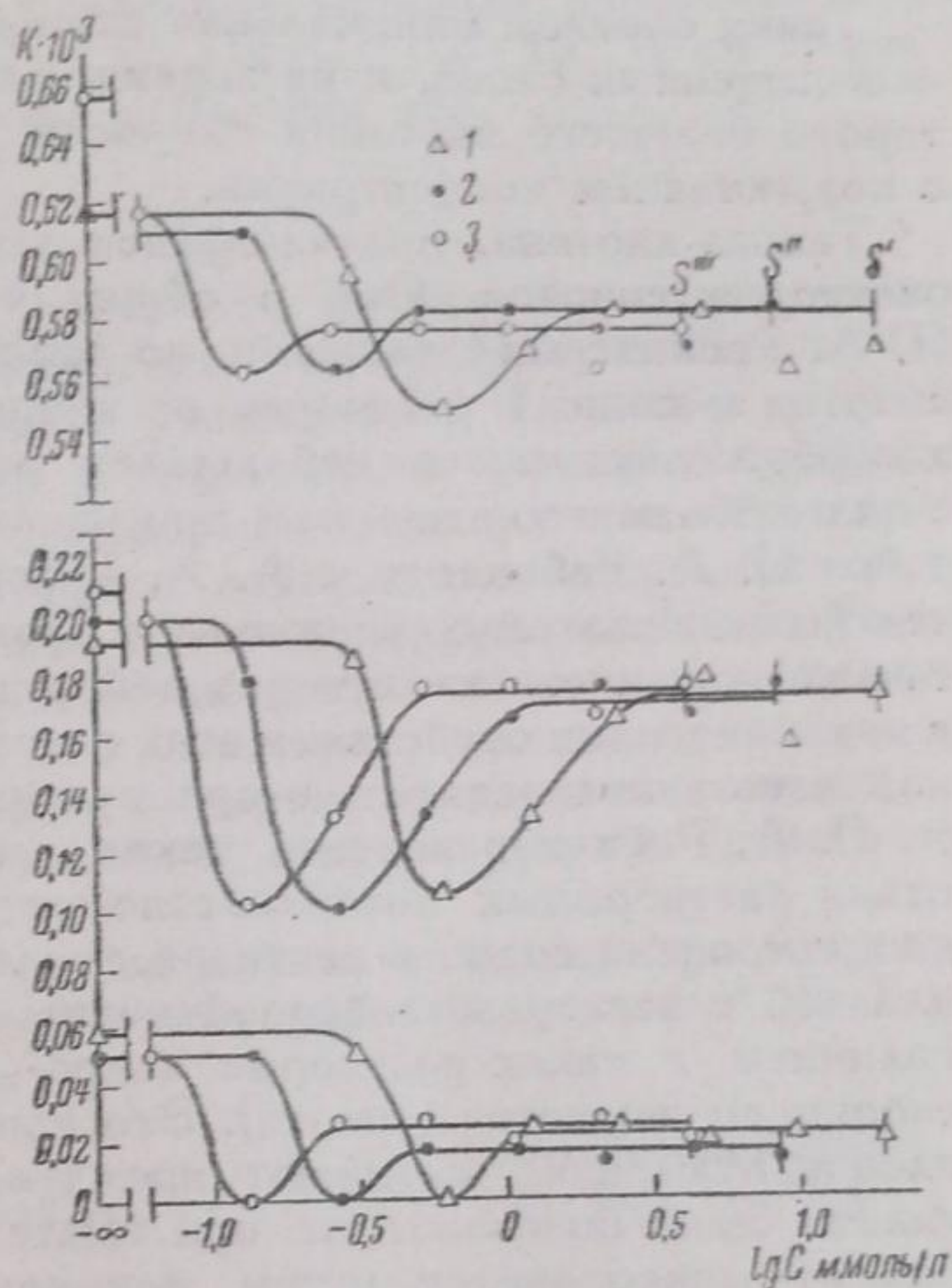


Рис. 4. Зависимость скорости испарения воды из обычно приготовленных водных растворов высших спиртов от концентрации при различных начальных скоростях испарения. 1 — гексиловый спирт; 2 — гептиловый спирт; 3 — октиловый спирт.

начальных скоростей испарения имеют одинаковую форму [(на рис. 4 в виде: $K = f(\lg C)$] с резко выраженным максимальным эффектом замедления — минимумом скорости испарения в области весьма малых концентраций. Как видно из рис. 4, минимумы для всех спиртов отвечают концентрациям, составляющим одну и ту же долю от концентрации насыщенного раствора — приблизительно $1/32$, так что, если кривые рис. 4 были бы построены для концентраций, выраженных всегда в долях насыщенного раствора, они почти полностью совпали бы для всех трех спиртов (наибольшие понижения скорости испарения оказываются почти одинаковыми для трех спиртов, но наступают при концентрациях, отличающихся в 2—3 раза при переходе к последующему гомологу — правило Траубе для поверхностной активности):

$$[C_7/C_8 \cong C_6/C_7 \cong \beta] K_{\min} \quad \text{или} \quad \lg C_7 - \lg C_6 \cong \lg C_6 - \lg C_7 \cong \lg \beta.$$

Из этого следует, что минимум скорости испарения достигается для разных поверхностно-активных веществ при одинаковом понижении поверх-

ностного натяжения воды, т. е. при одинаковом двухмерном давлении $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_c$ или, что то же самое, при одинаковой степени насыщения адсорбционного слоя.

По измерениям поверхностного натяжения водных растворов октилового спирта в зависимости от концентрации⁸ насыщение адсорбционного слоя на границе вода — воздух достигается приблизительно при $0,3 \text{ мМ/л}$ (при $\lg C_{K_{\min}} \approx -0,5$ до $-0,4$).

На рис. 3 насыщение слоя, на основании уравнения Гиббса, соответствует переходу кривой $\Delta\sigma = f(\lg C)$ в прямую с наибольшим наклоном, т. е. соответствует точке (C_m) , в которой достигается наибольшее значение производной $\frac{d\Delta\sigma}{d\lg C}$.

Таким образом минимальная скорость испарения достигается в области ненасыщенных слоев, и насыщение слоя соответствует достижению некоторого большего значения скорости испарения, далее не меняющегося с возрастанием концентрации.

Такова картина, получающаяся для обычно приготовленных водных растворов спиртов. Она в общих чертах согласуется с полученными П. А. Ребиндером⁹ данными по зависимости стабилизирующего действия спиртов в водных растворах от концентрации: в области ненасыщенных адсорбционных слоев наблюдался максимум стабилизирующего действия с дальнейшим его падением при увеличении концентрации. На основании работ П. А. Ребиндера и А. А. Трапезникова^{9, 10, 11} можно предполагать, что вызываемое адсорбционными слоями понижение скорости испарения так же, как и стабилизирующее действие на пленках и пузырьках, связано с механическими свойствами этих слоев — поверхностной вязкостью и легкой восстанавливаемостью при местных разрывах.

П. А. Ребиндер показал также, что спадание стабилизирующего действия растворимых поверхностно-активных веществ при более высоких концентрациях водного раствора, после достижения максимума, в области, близкой к насыщению адсорбционного слоя, обусловлено, повидимому, наличием в таких растворах микро- и ультрамикрокапелек труднорастворимого вещества (спирта). Эти капельки, попадая в пленку (например, пленку пузырька), вызывают преждевременный ее разрыв. Экспериментально было показано, что при тщательном освобождении таких растворов от микрокапелек путем понижения температуры (для повышения растворимости) с последующей фильтрацией, явление спадания стабилизирующего действия (времени жизни пленок и пузырьков) после достижения максимума исчезало. Достигнув максимума до насыщения адсорбционного слоя, стабилизирующее действие сохраняло постоянное значение при повышении концентрации в области насыщенных адсорбционных слоев до полного насыщения раствора.

В полном соответствии с указанными результатами мы получили аналогичные резкие изменения зависимости скорости испарения воды от концентрации раствора после предварительного тщательного освобождения растворов (насыщенного и разведенных в 2, 4, 8, 16 раз) от микрокапелек (охлаждение до температуры около 5° и двукратная фильтрация через плотный мелкопористый фильтр). После такой „гомогенизации“ растворов скорость испарения воды из них падала: после достижения минимальной скорости испарения при той же концентрации ($1/32$ насыщенного раствора) кривая не поднималась, как ранее, а скорость испарения оставалась постоянной, равной минимальному значению — при малых начальных скоростях испарения воды достигалось минимальное значение, практически равное 0 (понижение скорости испарения не менее чем в 50 раз по сравнению с начальным значением).

Таким образом следует признать несомненным тесную связь понижения скорости испарения, вызываемого адсорбционным слоем, с его стабилизирующим действием и механическими свойствами.

Выводы

1. Проведены измерения замедления испарения воды из водных растворов поверхностно-активных веществ в зависимости от концентрации при медленном испарении под частичным вакуумом.

Показано, что высшие спирты: *n*-октиловый ($C_8H_{17}OH$), *n*-гептиловый ($C_7H_{15}OH$) и *n*-гексиловый ($C_6H_{13}OH$), в водных растворах, образуя на поверхности адсорбционные слои, значительно понижают скорость испарения воды из раствора.

2. Измерения скорости испарения воды в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества при различных начальных скоростях показали, что понижение начальной скорости испарения воды вызывает возрастание эффекта с 10—15% для $K_0 \cong 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ до практически полного прекращения испарения при

$$K_0 \cong 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

3. В обычно приготовленных растворах максимумы сопротивления испарению лежат в области ненасыщенных адсорбционных слоев. При больших концентрациях эффект резко уменьшается. Последнее не имеет места при понижении температуры и тщательной фильтрации с целью полного удаления микрокапелек растворенного вещества. Это вполне соответствует картине стабилизирующего действия адсорбционных слоев в зависимости от концентрации: как показано в работах П. А. Ребиндера, удаление микрокапелек устраняет дальнейшее падение стабилизирующего действия после достижения его максимума (до насыщения слоя). Таким образом понижение скорости испарения воды под влиянием адсорбционных слоев тесно связано с их стабилизирующими действиями и механическими свойствами.

В заключение считаю своим долгом выразить искреннюю благодарность проф. П. А. Ребиндеру за руководство работой, а также А. Б. Таубману за ценные указания.

Москва
Государственный педагогический институт
им К. Либкнехта
Лаборатория физической химии

Поступило в редакцию
11 ноября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Глазов, Журнал физич. химии, II, 4, 484, 1938.
2. I. a. D. Langmuir, J. Phys. Chem., 31, 1719, 1927.
3. E. K. Rideal, J. Phys. Chem., 29, 1585, 1925.
4. М. Баранаев, Журнал физич. химии, 9, 69, 1937.
5. W. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussungen, 1907.
6. Motylewski, Z. anorg. u. allg. Chem., 38, 417, 1904.
7. Seidell, Solubilities, 1919.
8. Справочник технич., физич., хим. и технол. величин, 10.
9. П. А. Ребиндер, Изв. Акад. Наук СССР, серия хим., № 5, 639, 1936.
10. А. А. Трапезников и П. А. Ребиндер, ДАН, 18, № 3, 185; № 7, 421, 1938.
11. П. А. Ребиндер и А. А. Трапезников, Журнал физич. химии, 12, 5—6, 573, 1938.

О СКОРОСТИ ПАДЕНИЯ ЖИДКИХ КАПЕЛЬ В РАСПЛАВАХ

М. П. Воларович и А. А. Леонтьева

Метод Стокса (падение твердого шара в жидкости) находит широкое применение в вискозиметрии,¹ также и в области очень низких (-155°C ; Тамман и Гессе²) и очень высоких температур (до 1450°C ; Дерягин, Хананов, Воларович³ и др.). Бэкон⁴ произвел сравнение различных поправок на стенки и дно сосуда и нашел, что формула Стокса, дополненная Факсеном, удовлетворяется с точностью до 1% в широком интервале вязкости от 10 до 12000 пуаз.

Для скорости падения капель в вязкой жидкости Адамаром⁵ и Рибчинским⁶ взамен формулы Стокса было выведено следующее уравнение:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 g (\rho_1 - \rho)}{\eta} \cdot \frac{3(\eta_1 + \eta)}{3\eta_1 + 2\eta},$$

где v — скорость, r , ρ_1 и η_1 — радиус, плотность и вязкость жидкого шарика, а ρ и η — плотность и вязкость среды, в которой он падает; g — ускорение силы тяжести. Если вязкость шарика бесконечно велика (случай твердого тела), то уравнение переходит в закон Стокса. Если же η , наоборот, весьма мала, то поправочный член к формуле Стокса равен $\frac{3}{2}$, т. е. скорость падения жидкой капли в вязкой среде оказывается в $1\frac{1}{2}$ раза больше, чем скорость падения твердого шара того же радиуса и плотности. Исследования Бонда⁷ в общем подтвердили справедливость формулы Адамара — Рибчинского. Только для весьма малых жидких капель получались результаты, скорее близкие к формуле Стокса. В связи с сказанным нам представлялось интересным применить эту формулу для высоких температур.

Исследования вязкости B_2O_3

В качестве среды, в которой падает капля, мы выбрали расплав борного ангидрида вследствие того, что он имеет значительную вязкость и в то же время не слишком большой температурный градиент вязкости. Кроме того B_2O_3 не кристаллизуется. Борный ангидрид расплавляли в фарфоровом тигле высотой 4 см и диаметром около 2 см и выдерживали в течение получаса при постоянной температуре в пределах $500-700^{\circ}$. После этого в расплав бросали свинцовый шарик диаметром 1,5 мм, а затем по прошествии некоторого промежутка времени — второй, точно такой же шарик. Далее, когда, согласно предварительным приближенным расчетам, жидкие свинцовые капли должны были находиться в средней части тигля на некотором расстоянии друг от друга, тигель быстро вынимали из печи и подвергали закалке. Измерив расстояния свинцовых шариков до поверхности расплава с учетом коэффициента расширения борного ангидрида, можно было вычислить скорость падения жидкой капли, исключив, таким образом, влияние поверхности расплава. В виду малого диаметра жидкого шарика поправка на стенки и дно сосуда составляла всего лишь около 10%, почему она и не принималась во внимание. Плотность расплавленного B_2O_3 брали из работы М. П. Воларовича⁸, а плотность расплавленного свинца из статьи Дэя, Сосмана и Гюшкетера⁹.

Следует отметить, что свинцовые шарики, в противоположность стальным, которые употреблялись в ряде случаев, всегда легко проходили сквозь поверхность расплава, по видимому, вследствие того, что свинец понижает поверхностное натяжение расплавов¹⁰.

Результаты исследований для B_2O_3 представлены в табл. 1, где в первом столбце приведена температура, а во втором — скорость падения, в третьем — η — вязкость отдельных измерений, вычисленная при значении $\eta_1 = 0$ (вязкость расплавленного свинца весьма мала по

сравнению с вязкостью B_2O_3), в четвертом — среднее значение вязкости η_c , в пятом — средняя процентная ошибка $\pm \frac{\Delta\eta}{\eta_c}$ цифр четвертого столбца, в шестом — величина вязкости η_k при данной температуре, полученная по методу вращающегося цилиндра¹¹, в седьмом — процентное расхождение $\frac{\Delta\eta}{\eta_k} \%$ цифр четвертого и шестого столбцов.

Таблица 1

Борный ангидрид, свинцовые шарики диаметром 1,5 мм

$t^\circ C$	v см/сек	η в пузах	η_c в пузах	$\frac{\Delta\eta}{\eta_c} \%$	η_k в пузах	$\frac{\Delta\eta}{\eta_k} \%$
500	$6,2 \cdot 10^{-4}$	29 400	$3,1 \cdot 10^4$	$\pm 5,2$	$3,32 \cdot 10^4$	— 7
500	$5,6 \cdot 10^{-4}$	32 600				
600	$5,3 \cdot 10^{-3}$	3 410	$3,47 \cdot 10^3$	$\pm 2,3$	$3,64 \cdot 10^3$	— 5
600	$5,2 \cdot 10^{-3}$	3 510				
600	$5,3 \cdot 10^{-3}$	3 480				
700	$2,7 \cdot 10^{-2}$	672	$7,2 \cdot 10^2$	$\pm 6,7$	$8,04 \cdot 10^2$	— 10
700	$2,35 \cdot 10^{-2}$	768				

Как видно из табл. 1, средняя ошибка составляет 3—7%, т. е. имеет тот же порядок, что и для других методов измерения вязкости стекол. Ошибка больше при высоких температурах, и выше 700° для B_2O_3 измерения производить затруднительно, в виду большой скорости падения свинцовых капель. Однако этот метод представляется удобным для заполнения среднего интервала вязкости между данными, получаемыми по методу растяжения стержня (высокие вязкости, низкие температуры) и по методу вращающегося цилиндра (малые вязкости, высокие температуры). Далее из сравнения четвертого и шестого столбцов табл. 1 можно заключить, что формула Адамара — Рибчинского удовлетворяется с точностью до 5—10%. Обычная формула Стокса дала бы расхождение с методом вращающегося цилиндра порядка 40—45%.

В табл. 2 представлены данные, полученные по методу падения жидкой свинцовой капли для смеси 95% B_2O_3 и 5% SiO_2 ; в первом столбце табл. 2 приведена температура, во втором — вязкость η смеси, в третьем — вязкость η_0 чистого B_2O_3 при тех же температурах¹¹.

Весьма интересно, что добавка SiO_2 очень резко уменьшает вязкость борного ангидрида. Повидимому, структура (агрегаты молекул) расплавленного борного ангидрида нарушается при добавке SiO_2 , отчего и происходит уменьшение вязкости; интересно, что сам кремнезем в расплавленном состоянии тоже обладает большой вязкостью, связанной с агрегацией его молекул¹².

О скорости падения капель металла в расплавленном шлаке

В монографиях и руководствах по металлургии до сих пор при рассмотрении процесса падения жидких капель металла в шлаке пользуются формулой Стокса, хотя, как видно из изложенного, скорость падения жидкой капли в согласии с формулой Адамара — Рибчинского оказывается в 1½ раза больше. В связи с этим мы вычислили скорость падения капель чугуна в расплавленном шлаке. Плотность шлаков № 1 и № 217 измерена А. А. Леонтьевой¹³, вязкость шлака № 1 (синтетический шлак) — М. Воларовичем и Л. Зверевым¹⁴, а вязкость шлака № 217 (доменный шлак) — Н. В. Рулла¹⁵. Химический анализ шлаков приведен в табл. 3.

Данные по вязкости чугуна, содержащего 3% углерода, взяты нами из работ Тилльмана и Виммера¹⁶, а для плотности расплавленного чугуна мы воспользовались цифрами Зауэрвальда, Аалендорфа и Ландшютца¹⁷, причем содержание углерода в этом чугуне составляло 3,32%. Все эти данные сведены в табл. 4 (плотность выражена в г/см³, а вязкость — в пуазах).

Результаты вычислений скорости падения капель чугуна радиусом 0,14 см, в предположении, что η_1 близка к нулю, приведены в табл. 5.

Таблица 2

$t^{\circ}\text{C}$	η в пуазах	η_0 в пуазах
530	5820	13 000
630	1900	3 000

Таблица 3

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO
Шлак № 217 . . .	37,02	0,23	8,84	0,12	46,09	5,17	2,94
Шлак № 1	40,98	—	15,0	0,48	43,86	—	—

Таблица 4

$t^{\circ}\text{C}$	Шлак № 217		Шлак № 1		Чугун	
	η	ρ	η	ρ	3% углерода η_1	3,32% углерода ρ_1
1500	1,3 ¹⁾	2,40 ¹⁾	5 ¹⁾	2,42 ¹⁾	0,0142 ¹⁾	6,48 ¹⁾
1450	1,7 ¹⁾	2,46 ¹⁾	10 ¹⁾	2,46 ¹⁾	0,0172	6,56 ¹⁾
1400	2,3	2,51	17	2,50	0,0202	6,625
1350	3,2	2,555	32	2,535	0,0236	6,70
1300	5,5	2,59	60	2,580	0,0280	6,77
1250	12,0	—	—	—	—	—
1200	100	—	—	—	—	6,92

Таблица 5

$t^{\circ}\text{C}$	v см/сек	
	Шлак № 1	Шлак № 217
1400	1,54	11,4
1450	2,62	15,3
1500	5,19	20,2

Как видно, скорость падения капель чугуна в шлаке № 217 велика, 10—20 см/сек; по формуле Стокса получились бы цифры в 11/2 раза меньше. В синтетическом шлаке № 1 вследствие его большей вязкости скорость падения капель чугуна оказывается в 5—7 раз меньше. По формуле Адамара — Рибчинского, как и по формуле Стокса, скорость уменьшается пропорционально квадрату радиуса, так что для капель чугуна радиусом 0,014 см скорость падения была бы порядка 0,1—0,01 см/сек.

Особый интерес для металлургии представляет вопрос о скорости поднятия капель шлака в расплавленном металле. Это важно для борьбы со шлаковыми включениями, а также для расчета процесса, протекающего при очистке стали шлаком, по коллоидно-химическому способу

¹⁾ Получено экстраполяцией.

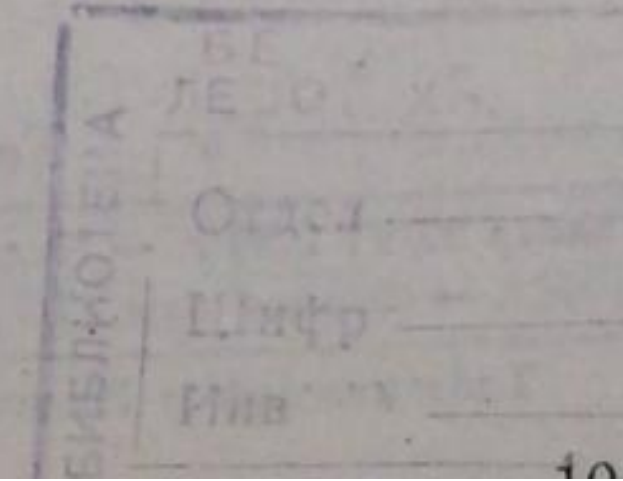
инж. А. С. Точинского (см., например, Е. В. Костюченко¹⁸). В этом случае для вычислений можно применять обычную формулу Стокса, так как вязкость капли шлака η весьма велика по сравнению с вязкостью расплавленного металла η_1 . На основании данных табл. 4 скорости подъема капель шлака радиусом 0,1 см в чугунах при температурах 1400, 1450 и 1500° соответственно равны 445, 520 и 625 см/сек. Как видно, скорости огромны, и для капель шлака радиусом 0,1 мм v будет еще порядка нескольких сантиметров в секунду. Но для скорости поднятия частиц шлака коллоидных размеров, т. е. $r = 0,1 \mu$, v оказывается уже весьма мала, а именно порядка 10^{-5} см/сек.

Институт геологических наук Академии
Наук СССР.
Петрографический сектор.

Поступило в редакцию
17 октября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, ОНТИ, 1935; Г. Барр, Вискозиметрия, ОНТИ, 1938.
2. G. Tammann u. W. Hesse, Z. anorg. u. allg. Chem., **135**, 245, 1926.
3. Б. В. Дерягин и Я. Хананов, Журнал прикл. физики, **5**, 193, 1928; **6**, 78, 1929; B. Derjaguin et M. Wolarovitsch, J. Phys. Chim., **31**, 33, 1934.
4. L. R. Bacon, J. Frankl. Inst., **221**, 251, 1936.
5. Hadamard, C. R. Acad. Sci., **152**, 1735, Paris, 1911; **154**, 109, 1912.
6. Ribczynski, Bull. Cracovie Acad. Sci., **40**, 1, 1911.
7. W. N. Bond, Phil. Mag., **4**, 889, 1927; W. N. Bond a. Newton, Phil. Mag., **5**, 794, 1928.
8. М. П. Воларович, Изв. Акад. Наук СССР, № 5, 663, 1933; Acta Physicochimica USSR, **2**, 695, 1935.
9. A. Day, R. Sosman a. J. Hostetter, Am. J. Sci. (4), **37**, 1, 1914.
10. Parmelee a. Harman, J. Am. Chem. Soc., **20**, 224, 1937.
11. М. Воларович и Д. Толстой, Изв. Акад. Наук СССР, № 9, 897, 1930; J. Soc. Glass Techn., **18**, 209, 1934; М. Воларович и Р. Фридман, Журнал физич. химии **9**, 177, 1937; Acta Physicochimica USSR, **6**, 393, 1937.
12. М. Воларович и А. Леонтьева, Журнал физич. химии, **10**, 439, 1937; Acta Physicochimica USSR, **7**, 357, 1937.
13. А. А. Леонтьева, Журн. „Минеральное сырье“, № 5, 48, 1936.
14. М. Воларович, Журнал физич. химии, **4**, 807, 1933, М. Воларович и Л. Зверев, ДОМЕЗ, № 5, 22, 1934.
15. Н. В. Рулла, ДОМЕЗ, № 10, 18, 1935; Теория и практика металлургии, № 1, 56, 1936.
16. H. Thielmann u. A. Wimmer, Stahl u. Eisen, **47**, 389, 1927.
17. E. Sauerwald, H. Allendorf u. P. Landschütz, Z. anorg. u. allg. Chem., **135**, 327, 1924.
18. Е. В. Костюченко. О методе оздоровления металла шлаком на физико-и коллоидно-химической основе, НТИ Укр., 1935.



ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН
МЕТОДОМ ДИФФРАКЦИИ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В. А. Каргин и Д. И. Лейпунская

Применение быстрых электронов дает возможность получить данные о структуре поверхностного слоя волокна. Сравнивая эти данные с результатами рентгенографического исследования, мы можем судить о различии структуры поверхности и глубинных частей волокна. С другой стороны, данные о структуре поверхности представляют непосредственный интерес, так как скорость процессов, связанных с проникновением каких-либо веществ в глубинные части волокна (например, процессы крашения, этерификации и т. п.), зависят, в значительной мере от структуры поверхностного слоя.

Мы исследовали дифракцию быстрых электронов от поверхности элементарных волокон вискозного шелка. Съемка производилась при напряжении ~ 30 kV, что соответствует длине волны $\sim 0,07$ Å. При наблюдении дифракционной картины на экране были видны точечные рефлексы, положение которых с течением времени (за $1/2$ —1 сек.) сильно изменялось. Неустойчивость положения рефлексов обусловлена зарядкой волокна в проходящем электронном пучке.

Для снятия зарядов с поверхности волокно перед съемкой покрывалось тонким слоем серебра или золота. Покрытие производилось путем конденсации металла в вакууме. Это давало возможность получить достаточно устойчивую дифракционную картину для качественного сравнения различных волокон.

Бобинный вискозный шелк (Мытищи), обладающий сравнительно малой средней ориентацией, давал наиболее резкую интерференционную точечную картину, которая свидетельствует о весьма высокой степени ориентации цепей целлюлозы на поверхности волокна. Лучшее всего воспроизводятся рефлексы, отвечающие межплоскостному расстоянию $10,3$ Å. После 24-час. нагревания в воде точечные рефлексы почти целиком исчезают, и появляется сплошной ореол, что свидетельствует о беспорядочном расположении цепей на поверхности волокна. Таким образом можно считать установленным, что на поверхности вискозного шелка существует весьма сильно ориентированный слой при сравнительно небольшой средней ориентации волокна, найденной из рентгеновских данных. Эта ориентированная „рубашка“ исчезает после длительной обработки волокна горячей водой. Любопытно, что отбеленный хлопок, средняя ориентация которого гораздо выше ориентации вискозного волокна, не имеет на поверхности сильно ориентированного слоя. Исследования хлопковых волокон показали отсутствие резко выраженных точечных рефлексов на дифракционной картине от отбеленного хлопка. Естественное хлопковое волокно дает очень резкие точечные интерференции, обусловленные, повидимому, кутикулой волокна.

Таким образом вискозное волокно, в отличие от беленого хлопка, имеет на поверхности резко ориентированный слой, несмотря на то, что средняя ориентация его невелика.

Наличие этого ориентированного слоя должно сказываться на механическом поведении волокна, его адсорбционных свойствах, скоростях химических реакций и т. п.

При получении этих предварительных данных мы постоянно пользовались советами З. Г. Пинскера, за что выражаем ему благодарность.

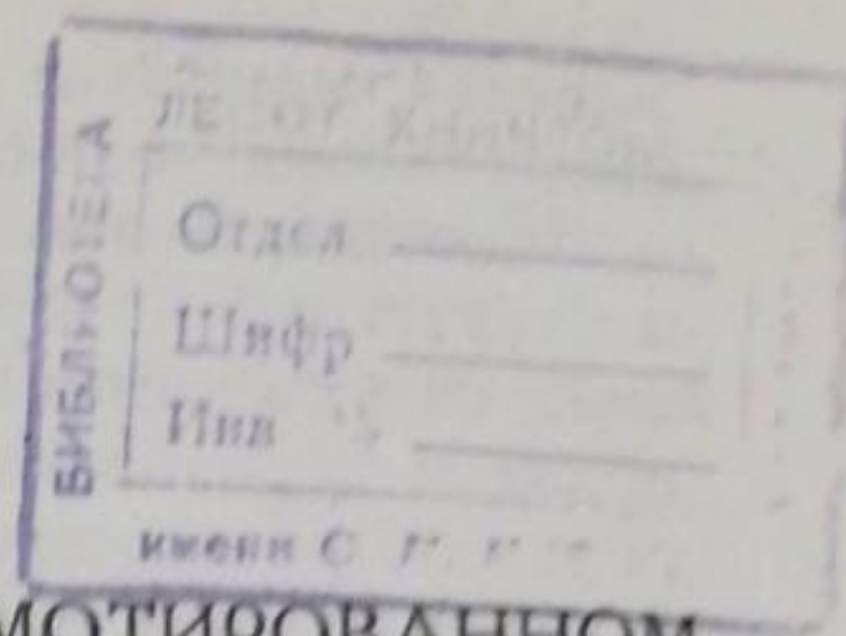
Москва.

Физико-химический институт им. Карпова.
Лаборатория высокомолекулярных соединений.Поступило в редакцию
2 апреля 1939 г.

Технический редактор Ал. Сокольский

Сдано в набор 22/VI 1939 г. — Подписано к печати 10/IX 1939 г. — Тираж 2600 экз. — Уполн. Главлита № А 17411.
АНИ № 1782. — Формат бум. 70×108 в $1/16$. — $9\frac{1}{8}$ печ. л. + 2 вкл. — 70 000 тип. зн. в п. л. — Заказ № 619.

Типография Издательства Академии Наук СССР. Ленинград, В. О., 9 линия, 12.



КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА НА ПРОМОТИРОВАННОМ ЖЕЛЕЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

М. Темкин и В. Пыжев

В результате работы ряда исследователей механизм процесса синтеза аммиака на железных катализаторах можно считать в значительной степени выясненным. Большинство авторов считает стадией, определяющей скорость суммарного процесса, процесс связывания азота железом в форме поверхностного нитрида (Франкенбургер¹) или, пользуясь терминологией адсорбционной теории катализа, процесс активированной адсорбции азота (Тэйлор², Эмет и Брунауер³). Дальнейшие стадии — образование поверхностного имида и превращение имида в аммиак (непосредственно или через стадию амида) протекают значительно быстрее. В соответствии с этими представлениями принимается, что скорость разложения аммиака на железе определяется скоростью десорбции азота.

Во многих случаях медленные процессы поглощения газов металлами в активной форме могут быть связаны с диффузионными явлениями. Поэтому существенно доказать, что скорость медленного поглощения азота железом действительно есть скорость адсорбционного процесса, а не определяется, например, скоростью диффузии вдоль поверхности зерен металла на внутреннюю поверхность. Эмет и Брунауер³ нашли, что скорость поглощения азота и скорость синтеза при одинаковых условиях совпадают по порядку величины. При этом скорость поглощения азота примерно в 10^6 раз меньше вычисленной по формуле $Me^{-A_a/RT}$, где M — число ударов молекул о поверхность, A_a — энергия активации адсорбции. На первый взгляд этот результат говорит скорее против представления о том, что медленный процесс есть процесс активированной адсорбции. Однако М. Темкин⁴ показал с помощью метода переходного состояния, что скорость активированной адсорбции не должна равняться $Me^{-A_a/RT}$. Если ее выразить так: $\alpha Me^{-A_a/RT}$, то для α теория дает уравнение (для случая адсорбции двухатомных молекул):

$$\alpha = \frac{gLh^4}{16\pi^3 e^2 (kT_M)^2 Im},$$

где L — число адсорбционных центров на 1 см^2 поверхности, I — момент инерции молекулы, m — масса молекулы, T_M — средняя температура, g — число адсорбционных центров, соседних с данным; остальные величины имеют обычное значение. Подставляя $L=10^{15}$, $I=1,38 \cdot 10^{-39}$, $T_M=450+273=723$ и т. д., получим $\alpha=2 \cdot 10^{-5}$, т. е. теоретически ожидаемая скорость активированной адсорбции не слишком отличается по порядку величины от наблюдаемой на опыте скорости поглощения азота. Учитывая приближенность оценки величины поверхности, неоднородность поверхности и т. д., можно считать совпадение удовлетворительным.

Кинетика распада

Исходным пунктом для нашей трактовки кинетики синтеза является кинетика обратного процесса, так как этот процесс может быть наблюдаем в чистом виде, в то время как процесс синтеза всегда сопрово-

ждается обратным процессом, вследствие того, что равновесие в обычных условиях сдвинуто в сторону диссоциаций аммиака.

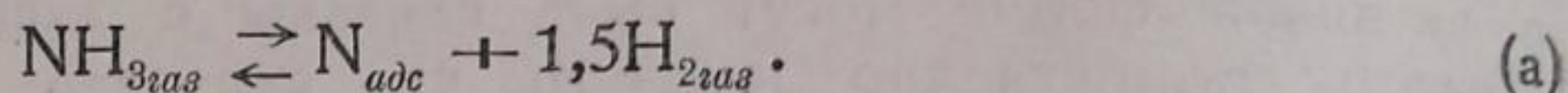
Многочисленные исследования разложения аммиака на железе в отсутствие водорода не имеют непосредственного отношения к кинетике синтеза аммиака, так как взаимодействие аммиака и железа приводит к образованию фазы нитрида железа, и условия процесса, таким образом, резко отличаются от условий синтеза. При избытке водорода в газовой фазе образование нитрида исключено. Именно в таких условиях процесс изучался Винтером.⁵ Он нашел, что скорость распада аммиака на железе (изученная проточным методом при температурах 500—700° в присутствии избытка водорода) может быть представлена следующим образом:

$$-\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k' \frac{P_{\text{NH}_3}^{0,9}}{P_{\text{H}_2}^{1,5}},$$

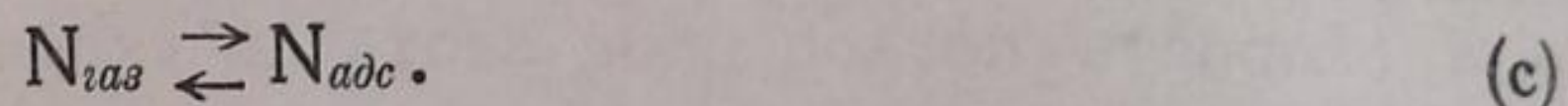
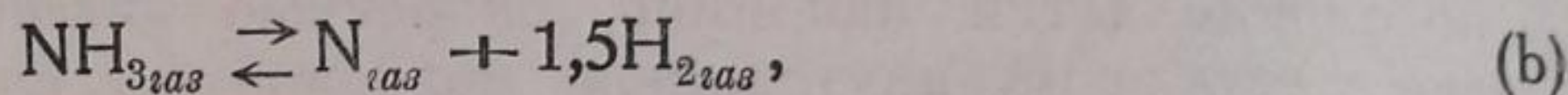
где t — время контакта с катализатором, P_{NH_3} и P_{H_2} — парциальные давления NH_3 и H_2 . Это уравнение мало отличается от следующего:

$$-\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k_2 \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1,5}}. \quad (1)$$

Для объяснения уравнения (1) Винтер принимает, что стадии процесса распада, приводящие к образованию азота, адсорбированного в атомном состоянии ($N_{\text{адс}}$), протекают настолько быстро, что во время течения реакции осуществляется равновесие



Условия этого равновесия можно получить, комбинируя равновесия:



Это не значит, что процесс (a) действительно осуществляется через процессы (b) и (c). Парциальное давление P_N атомного азота в газовой фазе ($N_{\text{газ}}$) является чисто вспомогательной величиной, аналогичной давлению водорода в хингидронном электроде, концентрации недиссоциированных молекул при выводе правила произведения растворимости и т. п.

Для равновесия (b) имеем:

$$\frac{P_{\text{H}_2}^{1,5} P_N}{P_{\text{NH}_3}} = K. \quad (2)$$

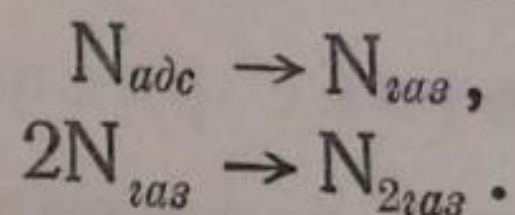
Равновесие (c), при предположении, что адсорбция происходит в области малых заполнений и, следовательно, подчиняется закону Генри, обуславливается равенством:

$$\theta_N = aP_N, \quad (3)$$

где θ_N — доля поверхности, занятая азотом; a — коэффициент адсорбции. Комбинируя уравнения (2) и (3), получаем:

$$\theta_N = aK \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1,5}}. \quad (4)$$

Винтер далее предполагает, что азот освобождается по мономолекулярному закону в соответствии со схемой:



При таком предположении скорость процесса должна быть пропорциональна θ_N , и мы приходим к уравнению (1).

Однако рассмотрение энергии активации процесса показывает, что истолкование Винтера не может быть принято полностью. Действительно, обозначим тепловой эффект процесса (а) через q , теплоту адсорбции атомного азота через q_N и энергию активации десорбции азота в форме атомов через E . Очевидно, что скорость реакции должна быть пропорциональна $e^{-E/RT} \theta_N$, а так как коэффициент a пропорционален $e^{q_N/RT}$ и K в уравнении (2) пропорциональна $e^{-q/RT}$, то, согласно уравнению (4), скорость реакции пропорциональна

$$e^{-\frac{E-q_N+q}{RT}} \cdot \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1.5}},$$

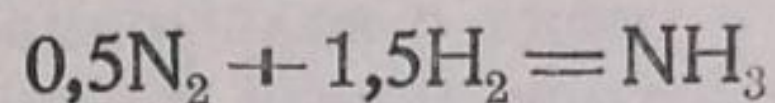
т. е. кажущаяся энергия активации A определяется следующим уравнением:

$$A = E - q_N + q.$$

Легко видеть, что

$$q = Q + \frac{1}{2} D_{\text{N}_2},$$

где Q — теплота реакции



и D_{N_2} — теплота диссоциации азота на атомы, а также, что

$$E \geq q_N.$$

Следовательно, предположения Винтера приводят к выводу, что

$$A \geq Q + \frac{1}{2} D_{\text{N}_2}.$$

Вводя численные величины: $Q = 13\,000$ кал (при 500°C), $D_{\text{N}_2} = 168\,000$ кал, получаем, что

$$A \geq 97\,000 \text{ кал.}$$

Между тем опыты Винтера привели к величине $A = 51\,000$ кал. Расхождение в $46\,000$ кал, очевидно, не может быть приписано ошибкам опыта.

Приведенный расчет подкрепляется тем соображением, что десорбция азота в атомном состоянии весьма мало вероятна, так как требует затраты большого количества энергии. Согласно господствующим в настоящее время представлениям, азот десорбируется с поверхности в виде молекул, причем энергия, выигрываемая при соединении атомов в молекулы, частично компенсирует энергию, затрачиваемую на разрыв связи атомов азота с железом, так что энергия активации оказывается меньшей, чем энергия разрыва связей.

В соответствии со сказанным скорость процесса распада определяется стадией $2\text{N}_{\text{ads}} \rightarrow \text{N}_{2\text{gas}}$ и, следовательно, в рамках тех представлений, которыми пользуется Винтер, должна быть пропорциональна θ_N^2 , т. е. пропорциональна вероятности найти два атома азота адсорбированными на соседних участках поверхности. Но тогда в соответствии с уравнением

(4) мы получим скорость процесса распада пропорциональной $\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3}$ в противоречии с экспериментальными данными, выражаемыми уравнением (1).

Мы убеждаемся, что простые лангмюровские представления об адсорбционной кинетике не дают возможности истолковать результаты Винтера. В настоящее время все более выясняется, что эти представления, базирующиеся на картине однородной поверхности и пренебрежении силами взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом, не отображают опытных данных по адсорбционному равновесию и кинетике адсорбции на катализаторах. Истинные соотношения здесь передаются с значитель-

ным приближением следующей системой уравнений. Адсорбционное равновесие:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 p \quad (5)$$

(θ — степень заполнения поверхности, p — равновесное давление, f и a_0 — постоянные).

Скорость адсорбции:

$$v = k_a P e^{-g} \quad (6)$$

(P — давление газа, k_a и g — постоянные).

Скорость десорбции:

$$w = k_d e^{h\theta} \quad (7)$$

(k_d и h — постоянные).

Уравнение (5) было получено Фрумкиным и Шлыгиным⁶ для равновесия водорода на платиновой черни посредством электрохимических измерений (методом поляризационных кривых). Уравнение (6) было найдено Зельдовичем и Рогинским^{7,8}. Рогинский⁸ показал широкую применимость этого уравнения. Уравнение (7) было найдено Лангмюром⁹ при изучении скорости испарения цезия и тория с вольфрама.

Эти уравнения тесно связаны между собой. Все они соответствуют тому, что вследствие неоднородности поверхности или действия значительных отталкивательных сил между адсорбированными частицами теплота адсорбции падает, а теплота активации адсорбции растет с заполнением поверхности. Если остановиться на предположении о неоднородности поверхности, то уравнение (5) соответствует тому, что число адсорбционных центров с теплотой адсорбции больше данной величины q зависит линейно от q . Оно передает область средних заполнений, когда наиболее слабо адсорбирующие центры практически свободны от газа, а наиболее сильно адсорбирующие — практически полностью заняты. При этом теплота адсорбции (дифференциальная) оказывается линейной функцией заполнения поверхности. Если далее принять, в соответствии с взглядами Поляни¹⁰, что изменение энергии активации при переходе от одного адсорбционного центра к другому должно составлять некоторую долю α от изменения теплового эффекта, аналогично известным соотношениям при кислотно-щелочном катализе, перенапряжении водорода и др., то энергия активации адсорбции также должна зависеть линейно от заполнения поверхности. Эта зависимость вместе с линейной зависимостью теплоты адсорбции приводит к уравнениям (6) и (7). Результат не зависит от того, происходит ли адсорбция в атомной или молекулярной форме.

Подробнее эти выводы будут рассмотрены в специальной статье М. Темкина.

Величины f , g и h связаны соотношениями:

$$\frac{g}{f} = \alpha, \quad (8)$$

$$\frac{h}{f} = \beta, \quad (9)$$

$$\alpha + \beta = 1, \quad (10)$$

где α имеет указанный выше смысл, β — соответствующая величина для соотношения между энергией активации десорбции и тепловым эффектом адсорбции.

Рогинский⁸ показал, что кинетика адсорбции азота на железном катализаторе, измеренная Эметом и Брунауэром, весьма точно передается уравнением (6). Вследствие тесной связи между уравнениями (5), (6) и (7), нужно считать, что равновесие должно передаваться уравнением (5), а кине-

тика десорбции — уравнением (7). Действительно, опытные данные Эмета и Брунауера для адсорбционного равновесия согласуются с уравнением (5). Эти авторы также нашли, что величина адсорбции из чистого азота и из равновесной смеси водорода, азота и аммиака — одинакова (при 450° и давлениях до 50 ат). Отсюда следует, что практически из смеси при температурах синтеза адсорбируется только азот.

Примем вместе с Винтером, что количество азота на поверхности определяется равновесием с водородом и аммиаком в газовой фазе. То давление азота, которое соответствовало бы равновесию $(P_{N_2})_{равн}$, дается равенством:

$$(P_{N_2})_{равн} = K' \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}. \quad (11)$$

Эта величина определяет заполнение поверхности, согласно уравнению (5):

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 K' \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}. \quad (12)$$

Подставляя эту величину θ в уравнение (7), получим:

$$w = k_d e^{\frac{h}{f} \ln a_0 K' \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}} \quad (13)$$

или

$$w = k_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta. \quad (14)$$

Для согласования с опытными данными Винтера мы должны принять $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$. Это значение α является весьма обычным (фольмеровская теория перенапряжения).

Шваб и Шмидт¹¹ нашли, что кинетика распада аммиака на платине выражается уравнением:

$$-\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k \frac{P_{NH_3}^{1,4}}{P_{H_2}^{2,3}},$$

что весьма близко к

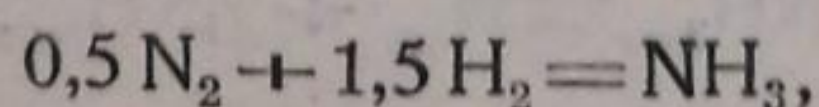
$$-\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{0,73}.$$

Таким образом результат Шваба может быть истолкован, если принять $\beta = 0,73$.

Покажем теперь, что наше истолкование, в отличие от винтеровского, приводит к правильной величине кажущейся энергии активации. По уравнению (13) при $\frac{h}{f} = \frac{1}{2}$

$$w = k_d (a_0 K')^{\frac{1}{2}} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}}.$$

Легко видеть, что $(K')^{\frac{1}{2}}$ пропорциональна $e^{-\frac{Q}{RT}}$, где Q — тепловой эффект процесса



k_d пропорциональна $e^{-\frac{A_d^0}{RT}}$, где A_d^0 — энергия активации десорбции при $\theta=0$, причем

$$A_d^0 = A_a^0 + q^0$$

(A_a^0 и q^0 — энергия активации адсорбции и теплота адсорбции при $\theta=0$). a_0 пропорциональна $e^{-\frac{q_0}{RT}}$. Таким образом кажущаяся энергия активации определяется равенством:

$$-A = -(A_a^0 + q^0) + 0,5 q^0 - Q$$

или

$$A = A_a^0 + 0,5 q^0 + Q.$$

При $\frac{h}{f} = \frac{1}{2}$ изменение q с θ вдвое больше изменения A_a , при этом они имеют противоположные знаки — q убывает с θ , а A_a — растет. Поэтому выражение для A сохраняет силу, если мы вместо A_a^0 и q^0 введем величины, соответствующие любому значению θ или средние величины, так что можно написать:

$$A = A_a + 0,5 q + Q,$$

где под A_a и q можно понимать средние величины.

Воспользуемся данными Эмета и Брунауэра: $q = 35\,000$, $A_a = 16\,000$, а также значением $Q = 13\,000$. Получаем $A = 46\,500$. Эта величина в отличие от той, к которой приводят представления Винтера ($A \geq 97\,000$), удовлетворительно согласуется с приведенной выше опытной величиной $A = 51\,000$, а также с величиной, вытекающей из наших опытов: $A = 40\,000$ (см. ниже).

Кинетика синтеза

Мы теперь можем получить уравнение для скорости синтеза, если степень заполнения поверхности, определяемую уравнением (12), введем в выражение для скорости адсорбции, т. е. в уравнение (6). Получим:

$$v = k_a P_{N_2} e^{-\frac{g}{f} \ln a_0 K' \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}} \quad (15)$$

или

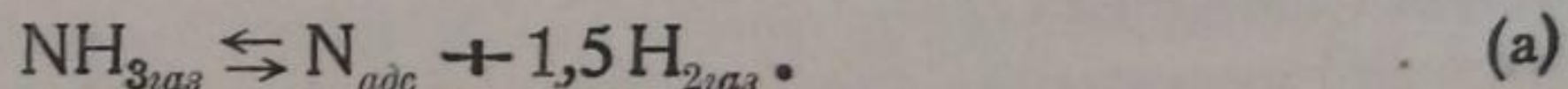
$$v = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha \quad (16)$$

Как показано выше, из данных Винтера следует, что для железа $\alpha = \frac{1}{2}$.

Таким образом мы приходим к уравнению:

$$v = k_1 \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}} \quad (17)$$

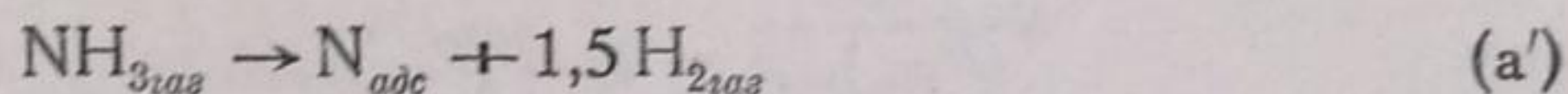
Тормозящее влияние аммиака на скорость синтеза уже ранее было отмечено Бентоном¹², анализировавшим опытные данные Ларсона и Таура¹³. Он истолковал его как результат сильной адсорбции аммиака на поверхности катализатора. С нашей точки зрения причина торможения реакции аммиаком другая — увеличение концентрации аммиака увеличивает количество азота на поверхности вследствие равновесия (а):



Аммиак как таковой не содержится на поверхности в заметных количествах.

На первый взгляд представление о сильной адсорбции аммиака на железных катализаторах находит себе подтверждение в опытах Усачева, Таракановой и Комарова¹⁴, наблюдавших кратковременное возрастание концентрации аммиака в газовой смеси при введении каталитических ядов. Этот эффект был истолкован как результат вытеснения аммиака с поверхности каталитическим ядом.

Однако в равной степени эффект Усачева и сотрудников может быть истолкован и с точки зрения развитой выше концепции. Адсорбция постороннего вещества (яда) на поверхности, содержащей известное количество азота, должна вызывать возрастание величины того давления азота, которое было бы в равновесии с данным количеством азота на поверхности, соответственно известным соотношениям при адсорбции смесей. Таким образом равновесие (а) должно сдвигаться, азот должен исчезать с поверхности и появляться в виде аммиака в газовой фазе. Другими словами, из двух быстрых процессов



и



процесс (а') замедляется или прекращается вследствие заполнения поверхности ядом, а процесс (а'') идет попрежнему быстро и приводит к возрастанию концентрации аммиака в газовой фазе за счет азота, бывшего ранее на поверхности. Это истолкование эффекта Усачева было выдвинуто М. Темкиным в 1936 г. в дискуссии по докладу М. Я. Кагана и Н. М. Морозова, обосновывавших сильную адсорбцию аммиака на аммиачных катализаторах результатами Усачева и Бентона. Оно нашло полное подтверждение в опытах Н. М. Морозова, проведенных в лаборатории М. Я. Кагана под влиянием этой дискуссии¹⁵. Оказалось, что если пропускать над катализатором в течение некоторого времени азото-водородную смесь, а затем заменить ее чистым азотом, то введение яда (кислорода) в качестве добавки к азоту не приводит к выделению аммиака. Но как только в газовую смесь вводится водород, немедленно наблюдается появление аммиака в газовой фазе. Эти опыты с несомненностью доказывают, что появление аммиака при эффекте Усачева есть результат процесса гидрирования адсорбированного азота.

Вернемся к уравнению (17). В обычных условиях мы не наблюдаем процесс синтеза настолько далеко от равновесия, чтобы можно было пренебречь обратным процессом. Таким образом, наблюдаемая суммарная скорость синтеза является разностью скоростей прямого и обратного процесса и должна выражаться уравнением:

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = k_1 \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1,5}}{P_{\text{NH}_3}} - k_2 \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1,5}}, \quad (18)$$

охватывающим и кинетику синтеза и кинетику распада (в условиях, исключающих образование фазы нитрида железа).

При равновесии $\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = 0$ и, следовательно,

$$\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (19)$$

Вводя обычную константу равновесия с помощью уравнения

$$\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{0,5} P_{\text{H}_2}^{1,5}} = K_P, \quad (20)$$

находим, что

$$\frac{k_1}{k_2} = K_P^{2-1).} \quad (21)$$

Преобразуем уравнение (18) следующим образом. Обозначим попрежнему через $(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}$, то парциальное давление аммиака, которое отвечало бы равновесию с азотом и водородом при их парциальных давлениях P_{N_2} и P_{H_2} . Тогда

$$(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}^2 = \frac{k_1}{k_2} P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3, \quad (22)$$

и уравнение (18) дает:

$$\frac{d \frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}}}{dt} = \frac{k_2}{P_{\text{H}_2}^{1,5}} \left[\frac{(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн.}}}{P_{\text{NH}_3}} - \frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}} \right]. \quad (23)$$

Обычно в качестве характеристики работы аммиачных катализаторов применяют относительный выход, т. е. отношение выхода аммиака к выходу, соответствующему достижению равновесия при данных температуре и общем давлении. Эта величина, которую мы будем обозначать через x , не вполне равна отношению $\frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}}$, так как $(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}$ определяется значениями P_{N_2} и P_{H_2} , соответствующими данной степени превращения и отличающимися от тех, которые соответствуют равновесию. Однако, если P_{NH_3} составляет лишь малую долю общего давления, можно для упрощения вычислений пренебречь изменением P_{N_2} и P_{H_2} во время реакции, т. е. считать $\frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}} = x$ и множитель перед скобками в правой части уравнения (23) постоянным; интегрирование уравнения

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{P_{\text{H}_2}^{1,5}} \left(\frac{1}{x} - x \right) \quad (24)$$

дает

$$-\frac{1}{2} \frac{P_{\text{H}_2}^{1,5}}{t} \ln(1 - x^2) = k_2. \quad (25)$$

От времени соприкосновения t можно перейти к объемной скорости V , определяемой как отношение объема газа (приведенного к 0°C и 1 ат), прошедшего через катализатор в течение часа, к объему катализатора. В рассматриваемом приближении можно пренебречь изменением объема при реакции. Время контакта связано с объемной скоростью уравнением:

$$t = \frac{\varphi \cdot 273P}{TV}, \quad (26)$$

¹⁾ Может показаться, что уравнение (17) может быть получено из уравнения (1) и уравнения равновесия. Однако это не так. Можно написать различные уравнения для скорости синтеза, которые совместно с уравнением (1) дают уравнение равновесия. Для вывода существенно представление о механизме, приводящем к уравнению (1). Так, например, обращение механизма Винтера приводит к уравнению скорости синтеза $v = k_1 P_{\text{N}_2}^{0,5}$, согласующемуся также с требованиями термодинамики.

где φ обозначает свободный объем в единице объема катализатора (φ по Райдилу и Тэйлору близко к $1/3$). Кроме того, для смесей эквивалентного состава, обычно применяемых при синтезе,

$$P_{H_2} = 0,75P. \quad (27)$$

Уравнения (25), (26) и (27) дают:

$$k = -\frac{1}{2} P^{0,5} V \ln(1 - x^2), \quad (28)$$

где

$$k = \frac{273 \varphi k_2}{0,75^{1,5} T}. \quad (29)$$

Постоянная k в уравнении (28) должна зависеть только от температуры.

Для смесей неэквивалентного состава введем величину γ , характеризующую отклонение состава от эквивалентного

$$\gamma = \frac{P_{H_2}}{0,75P} \quad (30)$$

Тогда получим:

$$k = -\frac{1}{2} \gamma^{1,5} P^{0,5} V \ln(1 - x^2). \quad (31)$$

Уравнения (28) и (31) применимы к синтезу при атмосферном давлении, так как здесь выполняются предположения, сделанные при выводе их.

Проверка уравнений (28) и (31) явилась предметом экспериментальной части работы.

Методика эксперимента

Кинетика синтеза аммиака изучалась при атмосферном давлении проточным методом. В качестве катализатора служил технический железный катализатор, промотированный окисью алюминия и окисью калия. Электролитический водород и азот из бомбы смешивались в желаемой пропорции в градуированном газометре (объемом в 30 л) над водой. Устройство газометра обеспечивало сохранение постоянного давления в газометре, независимо от количества выпущенной газовой смеси (по типу сосуда Мариотта). Скорость газа вычислялась по длительности опыта и количеству пропущенного газа, для установления нужной скорости в приборе имелся реометр. Смесь газов осушалась серной кислотой и твердым едким кали, после чего проходила трубку, наполненную никелевым катализатором, нагретым до 350° , где она очищалась от кислорода, затем вновь осушалась серной кислотой и твердым едким кали и поступала в реакционную трубку. Весь прибор был сделан из стекла и не содержал каучуковых соединений. Медная реакционная трубка была присоединена на шлифе, залитом пиццином. Желаемая температура реакции достигалась погружением реакционной трубки в электрически обогреваемую баню с расплавленной смесью калиевой и натриевой селитры, непрерывно размешиваемой мешалкой. Температура бани измерялась ртутным термометром и медь-константановой термопарой. Она была постоянна в пределах одного градуса. Выход аммиака определялся поглощением его титрованным раствором кислоты с последующим оттитровыванием избытка кислоты.

Катализатор восстанавливался в токе водорода до тех пор, пока трубка с фосфорным ангидридом не переставала показывать увеличение в весе при пропускании отходящего водорода. Отсутствие привеса трубки с фосфорным ангидридом доказывало также полноту очистки газа от кислорода и паров воды. Восстановление велось при температуре около 450° и продолжалось около 60 час.

По окончании восстановления на катализаторе ставились опыты синтеза с постоянным составом смеси и постоянной объемной скоростью при температуре 400° до получения постоянных выходов. Выяснилось, что катализатор, восстановленный водородом, показывает первое время при обработке его азото-водородной смесью постепенное возрастание выхода, после чего выход становится при данных условиях постоянным.

В каждом опыте пропускалось сквозь катализатор не менее 10 л газовой смеси при условиях опыта, прежде чем пропускать измеренное количество газа (обычно 6 л) через поглотительный раствор для анализа. Каждый опыт повторялся.

Результаты опытов

Рассмотрение уравнения (18) сразу показывает, что максимальная скорость реакции соответствует составу смеси, отличному от эквивалентного. В начальной стадии процесса, когда содержание аммиака зна-

чительно меньше равновесного и обратная реакция разложения может не учитываться, максимальная скорость определяется максимумом произведения $P_{N_2} P_{H_2}^{1,5}$ или, обозначая содержание азота в смеси через u , максимумом выражения $u(1-u)^{1,5}$. По обычным правилам дифференциального исчисления находим, что максимум лежит при $u=0,4$. Таким образом максимальная скорость в начальной стадии процесса соответствует составу $\frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}=1,5$, а не эквивалентному составу $\frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}=3$. Легко убедиться, однако, что разница в выходе очень невелика, а именно составляет лишь 6% от величины выхода.

По мере приближения выхода к равновесному оптимальный состав приближается к составу $P_{H_2}=3$, так как известно, что равновесный выход достигает максимума при эквивалентном составе.

Небольшое увеличение выхода, достигаемое при обогащении смеси азотом, было уже замечено ранее Козловым и Ивановым.

Первая серия опытов была поставлена для проверки этого вывода. Опыты производились при температуре 400° и объемных скоростях, близких к 30 000, при различных составах азото-водородной смеси.

В этих условиях выхода не превышали 0,1%, т. е. были малы по сравнению с равновесным выходом, составляющим при 400° и атмосферном давлении 0,457% для эквивалентной смеси. Табл. 1 дает результаты этих опытов. Каждая цифра выхода в таблице является средней из результатов двух опытов, кроме величины для состава $\frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}=1,5$, являющейся средней из четырех опытов.

Таблица 1
Зависимость выхода от состава смеси
при 400°C и объемной скорости 30 000¹⁾

$\frac{P_{H_2}}{P_{N_2}}$	Выход NH_3 в объемных %
0,5	0,073
1,0	0,094
1,5	0,099
3,1	0,092
6,1	0,082
8,5	0,069

Как видно из табл. 1, опыт подтверждает сделанный выше вывод. Мы не использовали данных этой серии опытов для вычисления константы скорости, так как она характеризуется несколько пониженными выходами по сравнению с опытами второй серии, что указывает на возможное частичное отравление катализатора.

Результаты второй серии опытов представлены в табл. 2. Все величины выхода являются средними из результатов двух опытов. Значения k , приведенные в таблице, вычислены по уравнениям (28) и (31).

Значение k при 450° и $V=9100$ взято в скобки, так как здесь выход настолько близок к равновесному, что вычисление константы делается очень неточным.

Таблица показывает удовлетворительное постоянство константы скорости при изменении объемной скорости и состава смеси.

Принимая во внимание лишь опыты с эквивалентными смесями и отбрасывая значение k , заключенное в скобки, находим следующие средние значения k :

$$\text{При } 400^\circ \quad k = 1,04 \cdot 10^3,$$

$$,, \quad 450^\circ \quad k = 7,78 \cdot 10^3.$$

¹⁾ В найденные выхода внесены небольшие исправления на отклонение скоростей от 30 000.

Таблица 2

Зависимость выхода аммиака от объемной скорости, температура и состава смеси

Темпе- ратура	Объемная скорость V	$\frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}}$	Выход NH_3 в %	Относительный выход x	Константа скорости k
400	13 450	2,93	0,155	0,373	$1,0 \cdot 10^3$
400	20 550	3,0	0,133	0,320	$1,10 \cdot 10^3$
400	29 550	3,0	0,107	0,258	$1,01 \cdot 10^3$
400	29 700	1,48	0,111	0,294	$0,96 \cdot 10^3$
400	30 600	6,0	0,0925	0,259	$1,21 \cdot 10^3$
450	29 800	3,0	0,134	0,629	$7,73 \cdot 10^3$
450	20 000	3,0	0,157	0,738	$7,84 \cdot 10^3$
450	9 100	3,0	0,199	0,934	$(9,30 \cdot 10^3)$

Из этих величин можно вычислить кажущуюся энергию активации процесса. К константе скорости распада k_2 приложимо уравнение Аррениуса.

Принимая во внимание уравнение (29), находим, что k должна зависеть от температуры следующим образом:

$$k = \frac{B}{T} e^{-A/RT}, \quad (32)$$

где B — постоянная величина.

Исключая B , получаем уравнение:

$$A = 4,57 \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg_{10} \frac{k_1 T_1}{k_2 T_2},$$

дающее при подстановке вышеприведенных значений k , $A = 40\,000$ кал. Величина A , хотя и вычислена из скорости синтеза, является кажущейся энергией активации распада, так как она характеризует температурную зависимость величины k_2 .

Опыты Хрисмана¹⁰ по разложению аммиака на катализаторе того же типа, что и наш (железо, промотированное окисью алюминия и окисью калия), дали энергию активации распада $39\,700$ кал в полном согласии с нашим результатом. Как уже указывалось выше, Винтер для непромотированного железа получил несколько более высокую величину: $51\,000$ кал.

Для нахождения кажущейся энергии активации синтеза, т. е. величины, характеризующей изменение константы k_1 с температурой, из величины A нужно вычесть $2Q = 26\,000$ кал, как нетрудно видеть из уравнения (21). Кажущаяся энергия активации синтеза равна, следовательно, $14\,000$ кал.

Синтез аммиака при давлениях, превышающих атмосферное

Приближенное интегрирование уравнения (18), использованное выше, не применимо при давлениях выше атмосферного.

Проведем интегрирование уравнения (18) без упрощающих предположений для процесса, идущего при постоянном давлении. При этом мы

ограничимся случаем эквивалентной смеси $\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{N}_2}}=3\right)$. Обозначим молярную дробь аммиака в смеси через z

$$z = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P}, \quad (33)$$

где P — общее давление. Тогда

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{H}_2} &= \frac{3}{4} P(1-z), \\ P_{\text{N}_2} &= \frac{1}{4} P(1-z), \\ P_{\text{NH}_3} &= Pz, \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

и уравнение (18) дает:

$$\frac{dz}{dt} = k_1 \frac{1}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^{1,5} P^{0,5} \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - k_2 \left(\frac{3}{4}\right)^{-1,5} P^{-1,5} \frac{z}{(1-z)^{1,5}}$$

или

$$\frac{dz}{dt} = k_2 \left(\frac{3}{4}\right)^{-1,5} P^{-1,5} \left[\frac{k_1}{k_2} \frac{1}{4} \left(\frac{3}{4}\right)^3 P^2 \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - \frac{z}{(1-z)^{1,5}} \right]. \quad (35)$$

Равновесный выход $z_{\text{равн}}$ при данных условиях, на основании уравнений (20) и (34) определяется уравнением:

$$\frac{z_{\text{равн}}}{(1-z_{\text{равн}})^2} = L, \quad (36)$$

где

$$L = \left(\frac{1}{4}\right)^{0,5} \left(\frac{3}{4}\right)^{1,5} PK_P \quad (37)$$

или (см. уравнение 21)

$$L = \left(\frac{1}{4}\right)^{0,5} \left(\frac{3}{4}\right)^{1,5} P \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{0,5}.$$

Таким образом вместо уравнения (35) получаем:

$$\frac{dz}{dt} = k_2 \left(\frac{3}{4}\right)^{-1,5} P^{-1,5} \left[L^2 \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - \frac{z}{(1-z)^{1,5}} \right]. \quad (38)$$

В качестве независимой переменной введем вместо времени соприкосновения с катализатором t объемную скорость V , определение которой дано выше. Если бы процесс происходил без изменения объема, то связь этих величин определялась бы уравнением (26). В нашем случае протекание реакции связано с уменьшением объема. Мы будем определять объемную скорость по начальному объему азото-водородной смеси (объемная скорость на входе). Легко убедиться, что если начальный объем азото-водородной смеси был равен U_0 , а объем, занимаемый смесью при том же давлении после того, как в смеси образовалось количество аммиака, характеризующееся молярной дробью z , равен U_z , то

$$\frac{U_z}{U_0} = \frac{1}{1+z}. \quad (39)$$

Пусть на катализатор в течение часа поступает объем U_0 газовой смеси и выходит объем U_z с содержанием NH_3 , равным z . Объем катализатора пусть равен W . Тогда объемная скорость на входе определяется уравнением:

$$V_0 = \frac{U_0}{W}. \quad (40)$$

Увеличим объем катализатора на бесконечно малую величину dW . Тогда время контакта возрастет на

$$dt = \frac{\varphi \cdot 273 P}{T} \frac{dW}{U_z}, \quad (41)$$

как видно из уравнения (26).

Из уравнений (41) и (39) получаем:

$$dt = \frac{\varphi \cdot 273 P}{T} \frac{dW}{U_0} (1 + z), \quad (42)$$

а так как по уравнению (40)

$$\frac{dW}{U_0} = d\left(\frac{1}{V_0}\right), \quad (43)$$

то

$$dt = \frac{\varphi \cdot 273 P}{T} (1 + z) d\left(\frac{1}{V_0}\right). \quad (44)$$

Подставляя это выражение для dt в уравнение (38), получим:

$$\frac{dz}{d\left(\frac{1}{V_0}\right)} = \frac{\varphi \cdot 273 P}{T} (1 + z) k_2 \left(\frac{3}{4}\right)^{-1,5} P^{-1,5} \left[L^2 \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - \frac{z}{(1-z)^{1,5}} \right], \quad (45)$$

или, вводя постоянную k с помощью уравнения (29),

$$\frac{dz}{d\left(\frac{1}{V_0}\right)} = k P^{-0,5} (1 + z) \left[L^2 \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - \frac{z}{(1-z)^{1,5}} \right]. \quad (46)$$

Интегрирование уравнения (46) дает:

$$k = P^{0,5} V_0 \int_0^z \frac{dz}{(1+z) \left[L^2 \frac{(1-z)^{2,5}}{z} - \frac{z}{(1-z)^{1,5}} \right]}$$

или

$$k = P^{0,5} V_0 \int_0^z \frac{z (1-z)^{1,5} dz}{(1+z) [L^2 (1-z)^4 - z^2]}. \quad (47)$$

Если опытные значения выходов даны в зависимости от объемной скорости на выходе V_z , то для вычисления k нужно воспользоваться соотношением:

$$V_0 = V_z (1 + z), \quad (48)$$

вытекающим из уравнения (39).

Точное аналитическое вычисление интеграла в уравнении (47)

$$I(z) = \int_0^z \frac{z (1-z)^{1,5} dz}{(1+z) [L^2 (1-z)^4 - z^2]} \quad (49)$$

слишком громоздко и проще пользоваться методами численного интегрирования, например формулой Симпсона. Если z не слишком велико, так что можно пренебречь членами порядка z^2 в сравнении с единицей, удерживая члены порядка z , то можно легко осуществить приближенное интегрирование.

Мы можем написать:

$$I(z) \approx \int_0^z \frac{z(1-2,5z) dz}{L^2 (1-2z)^2 - z^2} = \int_0^z \frac{z(1-2,5z) dz}{[L(1-2z)+z][L(1-2z)-z]}.$$

Интегрирование обычным путем дает:

$$I(z) = \frac{1}{1-4L^2} \left\{ 2,5z + \frac{L + \frac{1}{L} + 2,5}{2\left(2 - \frac{1}{L}\right)} \ln \left[1 - \left(2 - \frac{1}{L}\right)z \right] - \right. \\ \left. - \frac{L + \frac{1}{L} - 2,5}{2\left(2 + \frac{1}{L}\right)} \ln \left[1 - \left(2 + \frac{1}{L}\right)z \right] \right\}. \quad (50)$$

Для проверки уравнения кинетики синтеза при давлениях выше атмосферного мы воспользуемся данными Ларсона и Таура¹³, относящимися к железному катализатору, промотированному окисью алюминия и окисью калия.

В табл. 3 приведены данные этих авторов для температуры 420° и вычисленные по ним константы скорости.

В таблице приведены также значения равновесных выходов (соответствующих $V_z = 0$), вычисленные по данным Ларсона и Доджа¹⁷. Эти значения использованы для вычисления величины L . Константы вычислены по уравнению:

$$k = P^{0,5} V_z (1+z) I(z), \quad (51)$$

причем $I(z)$ определяется уравнением (50).

Таблица 3

Синтез NH_3 при 420° по данным Ларсона и Таура

Давление в атм P	Объемная скорость на выходе V_z	Объемный процент NH_3 100%	Константа скорости k
10	0	2,98	—
10	5 000	2,65	$1,1 \cdot 10^4$
10	10 000	2,19	$1,1 \cdot 10^4$
10	20 000	1,71	$1,1 \cdot 10^4$
10	40 000	1,35	$1,1 \cdot 10^4$
31,6	0	8,48	—
31,6	5 000	6,65	$1,0 \cdot 10^4$
31,6	10 000	5,46	$1,1 \cdot 10^4$
31,6	20 000	4,24	$1,2 \cdot 10^4$
31,6	40 000	2,88 ¹⁾	$1,0 \cdot 10^4$

а вторая $k = 3,9 \cdot 10^4$. Таким образом, изменение выхода на 2,6% меняет константу на 35%.

Из табл. 4 видно, что в то время как константы при 10 и 31,6 атм удовлетворительно согласуются между собой, данные для 100 атм приводят к более низким значениям константы. Надо, однако, учесть, что опыты при 100 атм производились не в том аппарате, в каком производились опыты при 10 и 31,6 атм, и различие в условиях восстановления катализатора могло привести к различию в активности.

В общем можно заключить, что опытные данные Ларсона и Таура удовлетворительно согласуются с уравнением (18).

При давлениях, применяемых в технике — 300 атм и выше, необходимо учесть отклонение поведения газов от идеальных газовых законов. По-

¹⁾ Эта величина вычислена по относительному выходу, приведенному Ларсоном и Тауром, так как величина процента аммиака, приведенная в их таблице, является очевидной опечаткой.

этому выведенные выше уравнения не могут быть применены без соответствующих усложнений. В уравнении (18) парциальные давления должны быть заменены на летучести, и кроме того постоянные k_1 и k_2 при больших давлениях должны зависеть от давления.

Таблица 4

Синтез NH_3 при 450° по данным Ларсона и Таура

Давление в атм P	Объемная скорость на выходе V_z	Объемный процент NH_3 100z	Константа скорости k
1	0	0,209	—
1	5 000	0,220	—
10	0	2,11	—
10	5 000	2,10	—
10	10 000	1,95	—
10	20 000	1,71	$3,2 \cdot 10^4$
10	40 000	1,50	$4,1 \cdot 10^4$
31,6	0	6,13	—
31,6	5 000	5,85	—
31,6	10 000	(6,00)	—
		5,41	$3,5 \cdot 10^4$
31,6	20 000	4,66	$4,0 \cdot 10^4$
31,6	40 000	3,71	$4,1 \cdot 10^4$
100	0	16,43	—
100	5 000	14,10	$1,9 \cdot 10^4$
100	10 000	11,60	$1,9 \cdot 10^4$
100	20 000	9,50	$2,3 \cdot 10^4$
100	40 000	7,00	$2,3 \cdot 10^7$

Соотношения весьма упрощаются, однако, если ограничиться рассмотрением малых степеней превращения. При этом состав смеси мало меняется, так что можно считать коэффициенты активности газов постоянными. Если выход аммиака мал по сравнению с равновесным, то можно пренебречь обрат-

Таблица 5

Синтез аммиака на катализаторе Казале при 400° и 800 ат

Объемная скорость V	% NH_3 в газе 100z	$z^2 V$
15 000	4,6	32
32 100	3,3	35
45 000	2,4	26
60 000	2,1	26

ной реакцией. Таким образом и при больших давлениях в случае малых степеней превращения применимо уравнение (17), однако, k_1 будет зависеть от давления. Так как степень превращения мала, то P_{N_2} и P_{H_2} можно считать постоянными. Из уравнения (17) следует тогда, что $P_{\text{NH}_3}^2$ должно быть пропорционально t , а следовательно, произведение $P_{\text{NH}_3}^2 V$ или $z^2 V$ должно быть постоянно.

В табл. 5 приведены данные Камзолкина, Ярлыкова и Красильщикова, полученные в Научно-исследовательском институте азота для катализатора типа Казале. Из таблицы видно, что действительно величина $z^2 V$ приблизительно постоянна.

Постоянство произведения $z^2 V$ показывает, что скорость синтеза обратно пропорциональна парциальному давлению аммиака, — факт, отмеченный уже Бентоном.

Оптимальные условия процесса синтеза

Уравнение (18) может быть применено для нахождения оптимальных условий ведения процесса синтеза аммиака. Разумеется, значения констант скорости будут различны для различных образцов катализатора, однако, ряд следствий уравнения (18) не зависит от численного значения констант, а лишь от формы уравнения.

Рассмотрим вопрос об оптимальной температуре процесса. Фаузер указал, что при синтезе аммиака наиболее выгодной является температура, падающая вдоль каталитической массы.

Действительно, легко видеть, что пока содержание аммиака в газовой смеси мало, высокая температура обеспечит наибольшую скорость реакции. По мере возрастания содержания аммиака в газе, приближение к равновесию ограничивает возможность дальнейшего течения процесса, и более низкая температура является более выгодной. Фаузер

производил расчет оптимальной температурной кривой, пользуясь гомологическим эмпирическим уравнением для скорости реакции. Уравнение (18) позволяет решить эту задачу в простой и наглядной форме. Найдем температуру, при которой процесс идет с максимальной скоростью, как функцию содержания аммиака.

Так как

$$k_1 = b_1 e^{-\frac{A'}{RT}}, \quad k_2 = b_2 e^{-\frac{A}{RT}} \quad (52)$$

(A' — кажущаяся энергия активации синтеза), находим, что

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} \right) = \left(k_1 \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1,5}}{P_{\text{NH}_3}} A' - k_2 \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1,5}} A \right) \frac{1}{RT^2}.$$

Условие максимума

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} \right) = 0$$

дает

$$\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{k_1 A'}{k_2 A}$$

(второе решение: $T = \infty$ соответствует максимальной скорости разложения), или согласно уравнению (21)

$$\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{0,5} P_{\text{H}_2}^{1,5}} \sqrt{\frac{A}{A'}} = K_p. \quad (53)$$

Таким образом для смеси с заданными парциальными давлениями NH_3 , N_2 и H_2 максимальная скорость будет достигаться при той температуре, при которой константа равновесия равна $\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1,5}} \sqrt{\frac{A}{A'}}$. Если содержание аммиака невелико, то этот результат можно выразить в еще более наглядной форме. Именно, можно сказать, что если процесс проводится при оптимальной температуре, то величина $P_{\text{NH}_3} \sqrt{\frac{A}{A'}}$ является равновесным выходом, соответствующим данной температуре.

Отношение содержания аммиака к равновесному, т. е. величина относительного выхода, равно, следовательно $\sqrt{\frac{A'}{A}}$. Таким образом процесс должен проводиться не при постоянной температуре, а при постоянном относительном выходе.

Пользуясь вычисленными выше значениями $A = 40\,000$ кал и $A' = 14\,000$ кал, находим, что $\sqrt{\frac{A'}{A}} = 0,59$.

Заметим, что эти выводы не зависят от пропорции азота и водорода в исходной смеси. Вопрос об оптимальном составе рассмотрен выше.

Целесообразно ограничиться этими краткими соображениями, учитывая что уравнение (18) не может быть строго применимо к синтезу при больших давлениях, так как оно не принимает во внимание отклонений поведения реальных газов от простых газовых законов.

Выводы

При синтезе аммиака на железе определяющей скоростью стадией суммарного процесса является процесс активированной адсорбции азота на поверхности, свободной от адсорбированного азота. Количество азота на поверхности определяется равновесием с водородом и аммиаком

в газовой фазе, так как гидрирование адсорбированного азота в аммиак протекает быстро.

Скорость разложения аммиака определяется скоростью десорбции азота. Уравнение, полученное Винтером для скорости разложения аммиака (1), не может быть истолковано на основе простых лангмюровских представлений, т. е. при предположении, что поверхность однородна и силами взаимодействия между адсорбированными молекулами можно пренебречь.

Для неоднородной поверхности или при наличии отталкивательных сил между адсорбированными молекулами в области средних заполнений поверхности применимы уравнения для адсорбционного равновесия и скоростей адсорбции и десорбции, отличные от обычных уравнений Лангмюра, а именно уравнения (5)—(10). С помощью этих уравнений может быть выведено уравнение Винтера, причем, в отличие от первоначального винтеровского толкования этого уравнения, предлагаемый вывод дает совпадение между теоретически вычисленной и опытной энергией активации.

Те же уравнения дают уравнение для скорости синтеза (16), причем из результатов Винтера следует, что $a = 0,5$.

Развитые представления дают новое истолкование тормозящего действия аммиака при синтезе, а также эффекта, открытого Усачевым.

Скорость синтеза с учетом обратного процесса выражается уравнением (18).

Это уравнение подтверждается экспериментальными данными авторов, а также данными Ларсона и Таура. Кажущаяся энергия активации процесса синтеза равна $\sim 14\,000$ кал, процесса распада $\sim 40\,000$ кал.

Анализ уравнения (18) дает возможность сделать выводы об оптимальных условиях ведения процесса (оптимальные температурные условия, оптимальный состав газовой смеси)¹⁾.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория химической кинетики

Поступило в редакцию
1 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Франкенбургер, Успехи химии, 2, 700, 1933 (русс. перев.).
2. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 53, 578, 1931.
3. Emmet, Brunauer, J. Am. Chem. Soc., 56, 35, 1934.
4. М. Темкин, Журнал физич. химии, 11, 169, 1938.
5. Winter, Z. physik. Chem., 13, 401, 1931.
6. Frumkin, Slygin, Acta Physicochimica URSS, 3, 791, 1935.
7. Zeldowitsch, Acta Physicochimica URSS, 1, 449, 1934.
8. Рогинский, Сборник „Проблемы кинетики и катализа“, III, ОНТИ, Л., 1937. Статья „Адсорбция и катализ“.
9. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 54, 2798, 1932; Журнал физич. химии, 6, 161, 1935.
10. M. G. Evans, Polanyi, Trans. Farad. Soc., 32, 1333, 1936.
11. Schwab, Schmidt, Z. physik. Chem., 3, 337, 1929.
12. Benton, Ind. Eng. Chem., 19, 494, 1927.
13. Larson, Tour, Chem. Met. Eng., 26, 647, 1922.
14. Ussatschew, Tarakanowa, Komarow, Z. Elektrochem., 40, 647, 1934.
15. Morozov, Kagan, Acta Physicochimica URSS, 8, 549, 1938.
16. Chrisman, Acta Physicochimica URSS, 4, 899, 1936.
17. Larson, Dodge, J. Am. Chem. Soc., 45, 2918, 1923.

¹⁾ Работа была доложена на Конференции молодых научных работников Физико-химического института им. Карпова в мае 1938 г. (см. „Успехи химии“, 7, 1092, 1938).

ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

I. ТЕПЛОМЫ ВЗРЫВ РЕАКЦИЙ „НУЛЕВОГО“ ПОРЯДКА

О. М. Тодес

Основная идея о возможности воспламенения вследствие саморазогрева принадлежит еще Вант-Гоффу¹. Причиной взрыва, согласно этой концепции, является тепло, выделяющееся во время предшествующего взрыву периода тихой реакции и идущее на разогрев реагирующего вещества. Повышение температуры увеличивает скорость идущей реакции по экспоненциальному закону:

$$w \sim e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

увеличение скорости приводит к дальнейшему повышению температуры и т. д. В результате медленно идущая химическая реакция переходит в так называемый „тепловой“ взрыв. Однако, имеются два фактора, противодействующие подобному саморазгону. Во-первых, с течением реакции расходуется исходное вещество и тем самым ослабляется скорость идущего процесса¹). Во-вторых, повышение температуры вызывает увеличение теплоотдачи в окружающую среду; при некоторой температуре теплоотдача может сравняться с теплоприходом и тем самым остановить дальнейшее повышение температуры и увеличение скорости реакции. Математический анализ вышеописанных явлений представляет, однако, значительные затруднения из-за нелинейности уравнений, описывающих весь процесс в целом. Поэтому до сих пор подобный анализ, являющийся содержанием настоящей работы, полностью произведен не был.

В 1913 г. Таффанель и Ле-Флош² впервые начертили кривые теплоприхода и теплоотвода и сформулировали условие воспламенения как касание этих кривых. В 1928 г. Н. Н. Семенов³ математически сформулировал это условие касания и получил для границы воспламенения зависимость между критическим давлением и температурой:

$$\lg \frac{p}{T} = \frac{1}{n} \frac{E}{RT} + \text{const.} \quad (2)$$

Две заметки автора⁴, посвященные исследованию распределения температуры в газе при взрыве и зависимости условий теплоотдачи от толщины и размеров сосуда, являются некоторым дополнением этой работы.

Далее в 1930 г. Семенов⁵ сформулировал понятие смешанного цепочечно-теплого взрыва, когда самоускоряющаяся (без учета тепла) цепная реакция из-за выгорания исходных продуктов реакции приводит лишь к так называемому „вырожденному взрыву“. Для этого случая Семенов установил зависимость между периодом индукции t_i и константой скорости цепной реакции φ ²):

$$\varphi t_i = \text{const.}$$

¹) Для автокаталитических реакций скорость сначала растет с выгоранием, но затем тоже начинает спадать, стремясь к нулю по мере приближения системы к равновесному состоянию.

²) $\varphi = \frac{\delta - \beta}{\Delta \tau} \sim p^n e^{-\frac{E}{RT}}$ в обозначениях Семенова.

В настоящей статье зависимость (2) для границы воспламенения получена при помощи несколько более общего метода, позволяющего учесть выгорание (например для моно- и бимолекулярных реакций). При введении поправки на выгорание¹⁾ были использованы результаты работы автора об „адиабатическом тепловом взрыве“, и кроме того П. В. Мелентьевым были произведены специальные вычисления для определения границы воспламенения при малых тепловых эффектах.

Далее, в нашей работе произведено подробное исследование предвзрывной кинетики и установлен ход кинетических кривых в предельных случаях изотермической, почти изотермической, адиабатической и почти адиабатической реакции. Исследование этих кривых приводит к установлению зависимости периода индукции от различных факторов. Вследствие приближенного характера ряда полученных закономерностей для их проверки П. В. Мелентьевым были вычислены (численным интегрированием) несколько серий интегральных кривых и определены поправки для малых тепловых эффектов и вблизи границы воспламенения.

Аналогичные расчеты, произведенные автором и П. В. Мелентьевым, для реакций с автокаталитической кинетикой будут опубликованы отдельно.

Основные уравнения теплового взрыва

Рассматривая реакцию с нормальной кинетикой, определяющуюся одним концентрационным параметром x и зависящую от температуры по закону Аррениуса, мы напишем обычным образом уравнение скорости реакции:

$$w = -\frac{dx}{dt} = kaF\left(\frac{x}{a}\right)e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

и уравнение баланса тепла для всего сосуда с реагирующим газом

$$caV\frac{dT}{dt} = qVw - \chi S(T - T_0). \quad (4)$$

Здесь a есть начальное количество молекул реагирующего газа в единице объема, c — теплоемкость на одну молекулу, q — тепловой эффект, рассчитанный на один элементарный акт реакции, V и S — объем и поверхность реакционного сосуда, χ — суммарный коэффициент теплопередачи от газа в окружающее пространство, температура которого поддерживается постоянной и равной T_0 . Константа k пропорциональна ρ^{n-1} (ρ — начальная плотность, а n — порядок реакции) и имеет размерность обратного времени. Величина $\frac{1}{k}$ по порядку совпадает со временем полного выгорания при бесконечно большой температуре (когда $e^{-\frac{E}{RT}} = 1$).

Для мономолекулярной реакции $F\left(\frac{x}{a}\right) = \frac{x}{a}$, для бимолекулярной $F\left(\frac{x}{a}\right) = \left(\frac{x}{a}\right)^2$ и т. д. В начале реакции при небольшом выгорании $F\left(\frac{x}{a}\right)$ близко к единице и может быть заменено последней (реакция „нулевого“ порядка). Для автокаталитических реакций начальное значение $F\left(\frac{x}{a}\right)$ близко к нулю и представляет добавочный параметр, могущий зависеть от температуры. Поэтому произведенное нами исследование

1) См. следующую статью.

теплового взрыва для автокаталитических реакций мы выделяем в отдельную статью.

Мы будем считать, что вследствие свободной конвекции температура вдоль всего реагирующего объема постоянна и равна T , и теплоотдача идет только через стенки сосуда. В тех случаях, когда конвекция мала (например для твердых и жидких взрывчатых веществ), учет диффузии тепла и неравномерного нагрева реагирующего вещества несколько видоизменяет полученные нами ниже результаты. Соответствующий расчет будет также опубликован отдельно¹⁾.

Для удобства дальнейших вычислений мы введем безразмерные переменные:

$$\xi = \frac{x}{a}; \quad \theta = \frac{T}{T_0}; \quad \tau = kt \quad (5)$$

и безразмерные константы

$$\alpha = \frac{E}{RT_0}; \quad \lambda = \frac{q}{cT_0}; \quad \mu = \frac{S}{caVk} = \frac{1}{\tau_c}; \quad e^{-\alpha} = w_0 = \frac{1}{\tau_r}, \quad (6)$$

где λ есть „относительный тепловой эффект“ ($\lambda = \frac{T_m - T_0}{T_0}$ при адиабатическом сгорании и постоянной теплоемкости), μ — „относительный теплоотвод“, τ_c — время (безразмерное) тепловой релаксации (убывание разности температур $T - T_0$ в e раз при охлаждении) и τ_r — время (безразмерное) полного сгорания при постоянной начальной скорости реакции.

При обычных условиях α лежит в пределах от 20 до 50, а λ принимает значения от десятков и до единицы (иногда и меньше) для реакций с малым тепловым эффектом.

При введенных обозначениях наши основные уравнения примут вид:

$$\left. \begin{aligned} W &= -\frac{d\xi}{d\tau} = F(\xi) e^{-\frac{\alpha}{\theta}}, \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \lambda F(\xi) e^{-\frac{\alpha}{\theta}} - \mu(\theta - 1), \\ \text{при } \tau = 0: \dots \xi(0) &= 1; \theta(0) = 1. \end{aligned} \right\} \quad (*)$$

Реакция „нулевого“ порядка. Условия воспламенения

Если воспламенение происходит сравнительно скоро после начала реакции при не очень большом выгорании, то для определения границы воспламенения и периода индукции до вспышки можно выгоранием вовсе пренебречь (см. стр. 875). Полагая $F(\xi) = 1$, мы приведем тем самым наши основные уравнения к виду:

$$\left. \begin{aligned} W &= e^{-\frac{\alpha}{\theta}}, \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \lambda e^{-\frac{\alpha}{\theta}} - \mu(\theta - 1), \\ \text{при } \tau = 0: \dots \theta(0) &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (I)$$

В этих уравнениях скорость реакции совсем не зависит от концентрации до момента полного выгорания. Подобного рода реакции назы-

¹⁾ Первоначальная попытка такого расчета была проделана автором совместно с Т. А. Конторовой⁴ еще в 1931 г.

ваются реакциями „нулевого“ порядка (концентрация входит в уравнение реакции в нулевой степени).

Характер кривых зависимости температуры θ ¹⁾ (а следовательно, и скорости реакции W) от времени определяется, как мы видим, значениями трех параметров: относительного теплового эффекта λ , относительного теплоотвода μ и относительной энергии активации α . При постоянной начальной температуре T_0 и переменном начальном давлении $p \sim a$, параметры α и λ остаются неизменными, а относительный теплоотвод μ падает с увеличением p [согласно формуле (6) $\mu \sim \frac{1}{p^n}$].

Подробный анализ системы (1) показывает, что при низких давлениях (большое μ) температура θ со временем возрастает очень мало, стремясь к некоторому постоянному пределу θ_s (рис. 1). При больших давлениях (малое μ) мы имеем совершенно иную картину. θ сначала медленно возрастает с τ , но по истечении некоторого промежутка времени τ_i начи-

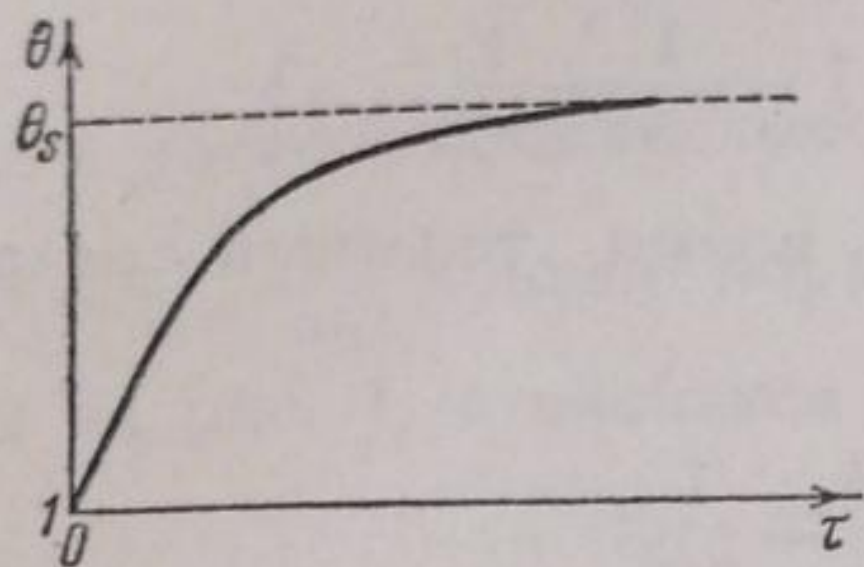


Рис. 1

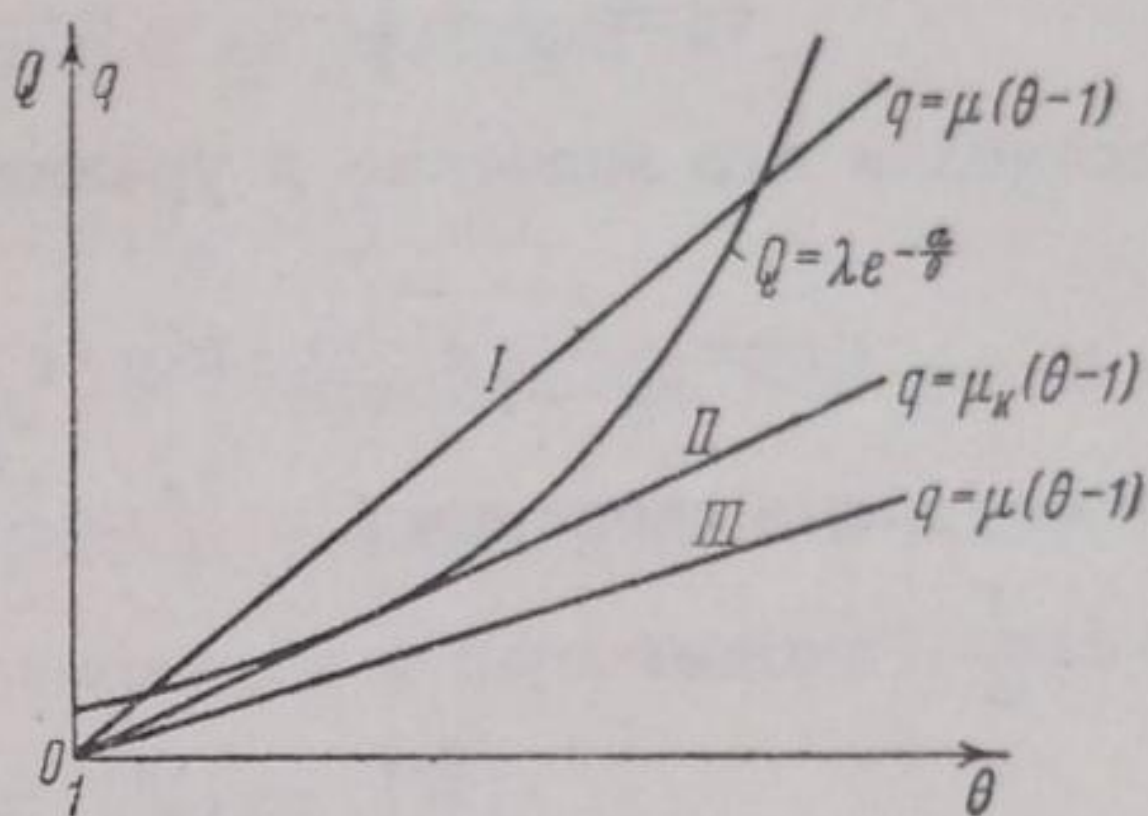


Рис. 2

нается очень резкий, почти вертикальный рост θ с τ (см. рис. 5), что соответствует вспышке. При постепенном повышении давления от очень малых значений до очень больших при некотором давлении p_k (и соответственном μ_k) кривые первого типа с малым разогревом ($\theta_s < 1 + \frac{1}{\alpha}$) сразу переходят в кривые второго типа — происходит взрыв.

Для определения критического давления мы поступим сначала так, как это было произведено в работе Семенова. Во втором из уравнений (I)

первый член $Q = \lambda e^{-\frac{\alpha}{\theta}}$ есть в соответствующих единицах приход тепла в единицу времени вследствие химической реакции, а второй член $q = \mu(\theta - 1)$ — теплоотдача в единицу времени через стенки сосуда. На рис. 2 мы отложим обе эти величины как функции от температуры θ . Относи-

тельное расположение кривой теплоприхода $\lambda e^{-\frac{\alpha}{\theta}}$ и прямой теплоотдачи $\mu(\theta - 1)$ зависит от значения μ . При очень больших μ (низкое давление) обе линии пересекаются в некоторой точке при $\theta = \theta_s$ в непосредственной близости от начальной точки $\theta_0 = 1$. Как видно из чертежа, в начальный момент времени ($\theta_0 = 1$) теплоприход больше теплоотвода, и температура растет со временем асимптотически, приближаясь к значению θ_s (см. рис. 1). Если случайно температура превысит это значение, то теплоотвод превысит теплоприход, и температура начнет снижаться, стремясь опять-таки к θ_s .

При очень малых μ (прямая III, рис. 2) мы будем иметь совсем иную картину. При этом теплоприход всегда больше теплоотвода,

1) Точнее говоря $\theta = \frac{T}{T_0}$ есть относительная температура реагирующего газа.

и температура беспрепятственно возрастает до очень больших значений, пока не выгорит все реагирующее вещество ($\theta_{\max} \approx 1 + \lambda$). Критическое значение μ , при котором начинается подобный тепловой взрыв, определится из условия касания кривых теплоприхода и теплоотдачи (прямая II, рис. 2):

$$\lambda e^{-\frac{\alpha}{\theta}} = \mu(\theta - 1), \quad (7)$$

$$\frac{d}{d\theta} \left[\lambda e^{-\frac{\alpha}{\theta}} \right] = \frac{d}{d\theta} [\mu(\theta - 1)]. \quad (8)$$

Для соответствующего значения θ_k отсюда получается квадратное уравнение:

$$\theta_k^2 - \alpha(\theta_k - 1) = 0, \quad (9)$$

откуда

$$\theta_k = \frac{\alpha}{2} - \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} - \alpha} \approx 1 + \frac{1}{\alpha} + \frac{2}{\alpha^2} + \dots \quad (10)$$

Подставляя это значение в уравнение (7), получаем:

$$\mu_k = \frac{\lambda}{\theta_k - 1} e^{-\frac{\alpha}{\theta_k}} \approx \alpha \lambda e \cdot e^{-\alpha} \left\{ 1 - \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha^2} \dots \right\} \quad (11)$$

или, вводя время сгорания $t_r = \frac{\tau_r}{k} = \frac{e^\alpha}{k}$ и время тепловой релаксации $t_c = \frac{\tau_c}{k} = \frac{1}{k\mu}$, имеем:

$$\left(\frac{t_c}{t_r} \right)_{kr} = \left(\frac{\tau_c}{\tau_r} \right)_{kr} = \frac{e^{-\alpha}}{\mu_k} \approx \frac{1}{\alpha \lambda e}; \quad (12)$$

иначе говоря, вспышка наступает лишь тогда, когда время полного сгорания t_r еще в $\alpha \lambda e$ раз больше, чем время тепловой релаксации t_c .

Формула (11) весьма близко совпадает с выведенным Н. Н. Семёновым выражением [формула (2)]. Согласно равенству (6) μ обратно пропорционально начальной скорости реакции ka и линейным размерам сосуда $d \approx \frac{V}{S}$. Для реакции n -го порядка, мы можем написать, что $\frac{1}{\mu} \approx d a^n f(\gamma)$, где $f(\gamma)$ есть некоторая функция от процентного состава γ реагирующей смеси. Принимая во внимание закон Бойля $a \sim \frac{p}{T_0}$ и зависимость a и λ от начальной температуры, мы сможем переписать уравнение (11) в следующем виде:

$$d \frac{p_k^n}{T_0^{n+2}} f(\gamma) e^{-\frac{E}{RT_0}} = \text{const}. \quad (13)$$

Логарифмируя это выражение при постоянных d и γ , мы получаем формулу, мало отличающуюся от формулы (2):

$$\lg \frac{p_k}{T_0} = \frac{1}{n} \frac{E}{RT_0} + \text{const} + \frac{2}{n} \lg T_0. \quad (14)$$

Из формулы (13) кроме того получается зависимость критического давления от диаметра сосуда

$$p_k^n d = \text{const} \quad (15)$$

при постоянных T_0 и γ .¹⁾

¹⁾ Если, конечно, введенный нами коэффициент теплоотдачи не зависит от размеров и формы сосуда.

Реакция и разогрев ниже границы воспламенения
(почти изотермическая реакция)

При $\mu \geq \mu_k = a\lambda e^{-\alpha}$ можно приближенно проинтегрировать основные уравнения (I). Разлагая функцию $e^{-\frac{\alpha}{\theta}}$ в ряд по степеням $(\theta - 1)$ и отбрасывая квадратичные члены, мы получаем:

$$\frac{d\theta}{dt} = \lambda e^{-\alpha} - [\mu - a\lambda e^{-\alpha}] (\theta - 1), \quad (16)$$

откуда

$$\theta = 1 + \frac{\lambda e^{-\alpha}}{\mu} \{1 - e^{-(\mu - a\lambda e^{-\alpha})t}\}. \quad (17)$$

Согласно формуле (17), температура θ с течением времени экспоненциально приближается к своему максимальному значению

$$\theta_s \approx 1 + \frac{\lambda}{\mu} e^{-\alpha}. \quad (18)$$

Более точное значение θ_s определяется из условия:

$$\frac{d\theta_s}{dt} = \lambda e^{-\frac{\alpha}{\theta_s}} - \mu(\theta_s - 1) = 0. \quad (19)$$

На рис. 3 построена зависимость θ_s от $\frac{\lambda}{\mu}$ при $\alpha = 40$. Как видно из чертежа, при $\frac{\lambda}{\mu} > \frac{\lambda}{\mu_k}$ кривая обрывается, и стационарный режим, изображенный на рис. 1, становится невозможным и переходит во взрыв.

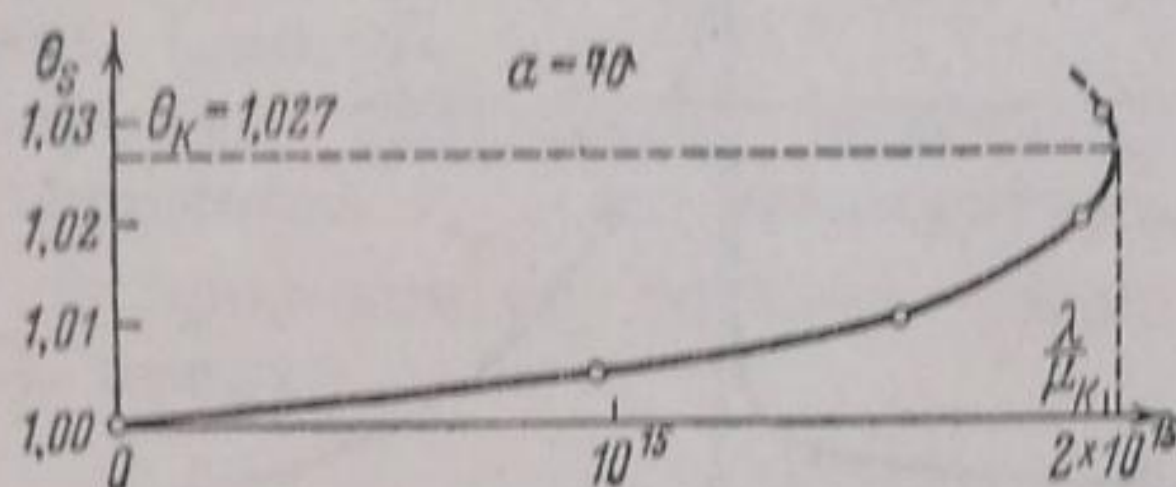


Рис. 3

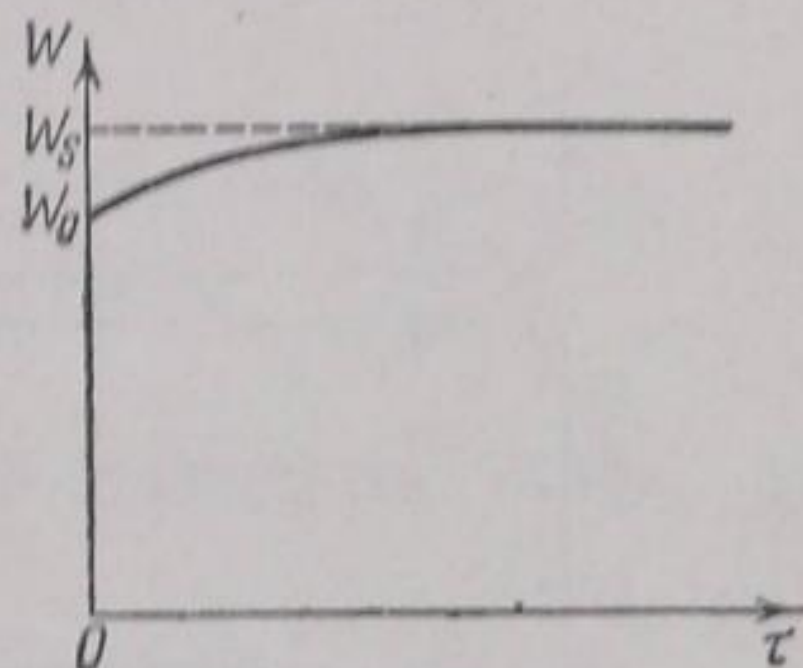


Рис. 4

Соответственно получающемуся разогреву скорость реакции W будет также с течением времени возрастать асимптотически, приближаясь от своего первоначального значения $W_0 = e^{-\alpha}$ к пределу

$$W_s = e^{-\frac{\alpha}{\theta_s}} \approx W_0 \left(1 + \frac{a\lambda}{\mu} e^{-\alpha}\right), \quad (20)$$

как это изображено на рис. 4.

Вспышка и период индукции (адиабатический и почти адиабатический взрыв)

При $\mu \leq \mu_k \approx a\lambda e^{-\alpha}$ можно уже с самого начала пренебречь теплоотводом и интегрировать уравнения (I) считая μ просто равным нулю.¹⁾ При этом мы получаем:

$$\lambda\tau = a\text{Ei}(\alpha) - e^{\alpha} - \left\{ a\text{Ei}\left(\frac{\alpha}{\theta}\right) - \theta e^{-\frac{\alpha}{\theta}} \right\}, \quad (21)$$

¹⁾ Это соответствует так называемому „адиабатическому тепловому взрыву“⁶. Впервые подобный расчет для частного случая (без полного интегрирования) был произведен Бредигом и Эпштейном⁷ в 1904 г.

где

$$\text{Ei}(x) = \int_{-\infty}^{-x} \frac{e^{-u}}{u} du. \quad (22)$$

Величина α и значение $\frac{\alpha}{\theta}$ в начальной стадии реакции обычно велики (более 17), поэтому функции $e^{\frac{\alpha}{\theta}}$ и $\text{Ei}\left(\frac{\alpha}{\theta}\right)$ очень резко убывают при незначительном увеличении θ , и выражение (21) уже при разогреве порядка $\frac{1}{\alpha}$ сводится почти целиком к своему постоянному члену $\alpha \text{Ei}(\alpha) - e^{\alpha}$ и при дальнейшем значительном разогреве возрастает очень медленно [так как дальнейшее уменьшение малого вычитаемого $\alpha \text{Ei}\left(\frac{\alpha}{\theta}\right) - \theta e^{\frac{\alpha}{\theta}}$ уже очень слабо увеличивает разность (21)].

Таким образом, мы получаем характерную взрывную картину. В течение некоторого периода индукции

$$\tau_i \approx \frac{1}{\lambda} \{ \alpha \text{Ei}(\alpha) - e^{\alpha} \} \approx \frac{e^{\alpha}}{\alpha \lambda} \left(1 + \frac{2!}{\alpha} + \dots \right) \quad (23)$$

температура постепенно нарастает со временем до значений порядка $1 + \frac{1}{\alpha}$. Дальнейшее же увеличение температуры до окончательного ее значения $\theta_m \approx 1 + \lambda$ происходит при почти постоянном времени τ , т. е. почти мгновенно. Во всяком случае время самой вспышки ничтожно

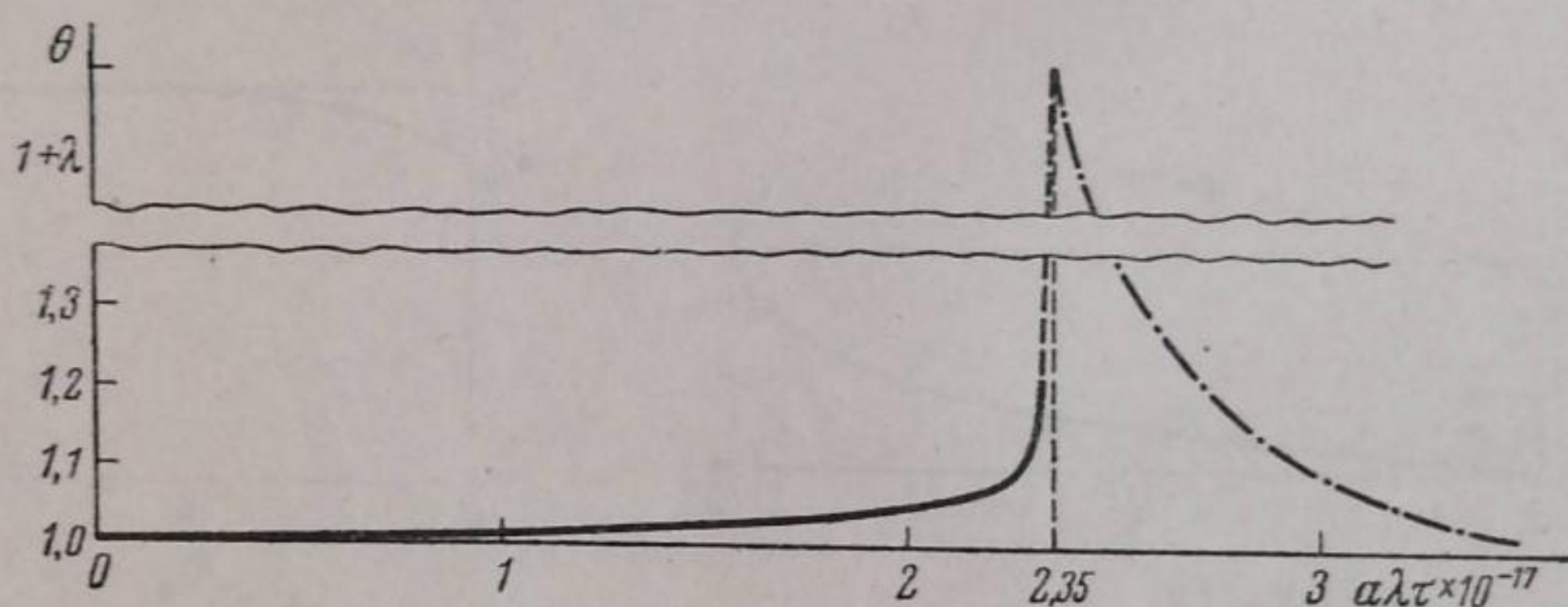


Рис. 5

мало по сравнению с периодом индукции (23). На рис. 5 изображена одна из подобных интегральных кривых (21), характерных для теплового взрыва при $\alpha = 40$.

При $\theta = 1 + \lambda$ реакция кончается, и начинается линия охлаждения:

$$\theta = 1 + \lambda e^{-\mu(\tau - \tau_i)}. \quad (24)$$

При выводе формул (21) — (24) мы пренебрегали во время сгорания теплоотдачей по сравнению с теплоприходом. Учет последней должен повести к некоторому понижению и закруглению интегральной кривой рис. 5, не меняя ее характера, и к некоторому увеличению периода индукции [по сравнению с (23)], тем большему, чем больше относительный теплоотвод μ . Поэтому на формулу (23) следует смотреть как на предельное значение периода индукции при давлениях, значительно превышающих критическое давление воспламенения ($\mu \ll \mu_k$ соответствует $p \gg p_k$).

При уменьшении давления и при приближении его к критическому период индукции несколько удлиняется. Интегрируя уравнение (I) при малых μ , в следующем приближении мы получаем:

$$\lambda\tau = a\text{Ei}(a) - e^{\alpha} - \left\{ a\text{Ei}\left(\frac{a}{\theta}\right) - \theta e^{\frac{\alpha}{\theta}} \right\} +$$

$$+ \frac{\mu}{\lambda} \left\{ 2a(a-1)\text{Ei}(2a) - \left(a - \frac{1}{2}\right) e^{2\alpha} - \right.$$

$$\left. - \left[2a(a-1)\text{Ei}\left(\frac{2a}{\theta}\right) - \left(\frac{1}{2}\theta^2 + (a-1)\right) e^{\frac{2\alpha}{\theta}} \right] \right\}, \quad (25)$$

откуда

$$\tau_i \approx \frac{a\text{Ei}(a) - e^{\alpha}}{\lambda} + \frac{\mu}{\lambda^2} \left[2a(a-1)\text{Ei}(2a) - \left(a - \frac{1}{2}\right) e^{2\alpha} \right] \approx$$

$$\approx \frac{e^{\alpha}}{a\lambda} \left\{ 1 + \frac{1}{a} \left(2 + \frac{\mu e^{\alpha}}{4\lambda} \right) \right\}. \quad (26)$$

Экстраполируя это выражение до μ_k [формула (11)], мы получаем для максимального периода индукции:

$$\tau_{i\max} < \tau_{iad} \left(1 + \frac{e}{4} \right) = 1,675 \tau_{iad}. \quad (27)$$

Здесь τ_{iad} — адиабатический период индукции, определяющийся из формулы (23). При малых тепловых эффектах вблизи границы воспламенения $\tau_{i\max}$, повидимому, может превысить τ_{iad} более чем в два раза (рис. 6).

Из формулы (23) легко получить и явную зависимость τ_{iad} от температуры, давления и процентного состава. Подставляя вместо a , λ их значения из (6), имеем:

$$t_{iad} \frac{p^{n-1}}{T_0^{n+1}} f(\gamma) e^{-\frac{E}{RT_0}} = \text{const}, \quad (28)$$

откуда

$$\lg t_{iad} = -(n-1) \lg p + \frac{E}{RT_0} + (n+1) \lg T_0 - \lg f(\gamma) + \text{const}, \quad (29)$$

где n — порядок реакции¹⁾.

Вынужденное воспламенение

Если I есть интенсивность источника, вынуждающего гомогенную реакцию (например интенсивность света или вообще количество обра-

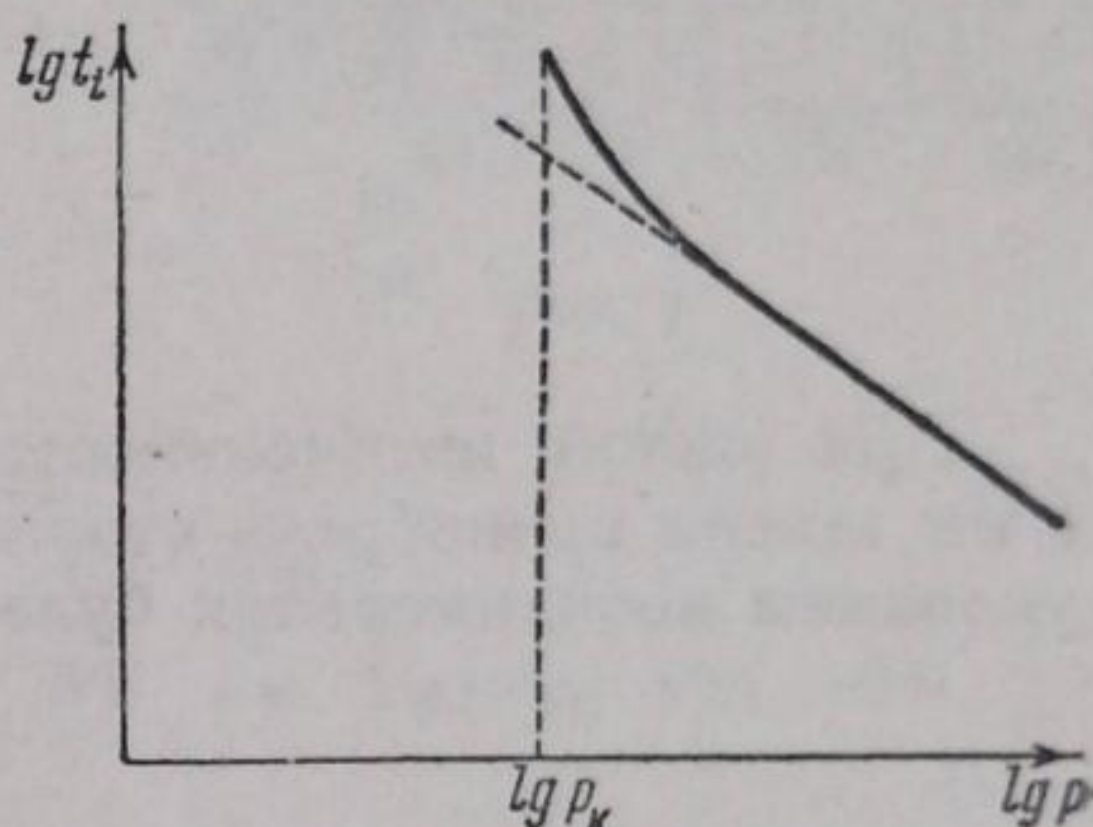


Рис. 6

¹⁾ Сравнивая полученное значение $\tau_i \approx \frac{e^{\alpha}}{a\lambda}$ со временем полного выгорания при постоянной начальной температуре $\tau_r = e^{\alpha}$, мы видим, что до момента вспышки выгорает обычно примерно $\frac{1}{a\lambda}$ часть всего вещества, что составляет при обычных значениях a и λ меньше одного процента. Это замечание вполне оправдывает введенное нами выше пренебрежение выгоранием. Как мы видим, последнее несущественно для определения критических условий, если только $a\lambda \ll 1$.

зуемых в единицу времени начальных центров реакции), то константа скорости

$$k_1 = I, \quad (30)$$

и формулу (13) следует заменить зависимостью¹⁾

$$\frac{I p_k^m d \cdot f_1(\gamma)}{T_0^{m+2}} \sim e^{-\frac{E_1}{RT_0}}. \quad (31)$$

Здесь порядок реакции m , зависимость от процентного состава $f(\gamma)$ и энергия активации E_1 могут быть отличными от соответствующих величин для самовоспламенения, входящих в формулу (13).

В общем случае в присутствии возбуждающего реакцию добавочного источника I мы имеем совокупность двух параллельных процессов. Ограничиваясь начальной стадией реакции и считая поэтому оба процесса не зависящими от выгорания, мы можем несколько обобщить наши основные уравнения, переписав их в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d\xi}{d\tau} &= e^{-\frac{\alpha}{\theta}} + \frac{k_1}{k} e^{-\frac{\alpha_1}{\theta}}, \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \lambda e^{-\frac{\alpha}{\theta}} + \frac{k_1}{k} \lambda_1 e^{-\frac{\alpha_1}{\theta}} - \mu(\theta - 1). \end{aligned} \right\} \quad (**)$$

При малой интенсивности возбуждающего источника $k_1 e^{-\alpha_1} \ll k e^{-\alpha}$ и мы можем пренебречь вторыми членами в правых частях уравнений (**), условием воспламенения будет равенство:

$$\frac{\lambda}{\mu} e^{-\alpha} \approx \frac{1}{\alpha e}. \quad (32)$$

Наоборот, при $k_1 e^{-\alpha_1} \gg k e^{-\alpha}$ в уравнениях (**) можно пренебречь первыми членами правых частей, и условием воспламенения будет равенство:

$$\frac{k_1}{k} \frac{\lambda_1}{\mu} e^{-\alpha_1} \approx \frac{1}{\alpha_1 e}. \quad (33)$$

$\frac{1}{\alpha e}$ есть величина обычно порядка 0,01. При очень больших значениях k_1 величина α_1 при воспламенении должна быть также значительно большей, чем α , т. е. температура T_1 , при которой произойдет вынужденное воспламенение ($\alpha_{1kp} = \frac{E_1}{RT_1}$), может оказаться значительно меньшей, чем температура самовоспламенения T_0 . Положим, например, $E = E_1 = 30\,000$ кал/моль и $T_0 = 600^\circ \text{K}$ (300°C), т. е. $\alpha = 25$.

Для того чтобы вынужденное воспламенение происходило при $T_1 = 300^\circ \text{K}$, т. е. при $\alpha_1 = 50$, требуется, чтобы отношение скоростей вынужденной реакции к спонтанной при $T_1 = 300^\circ \text{K}$ было:

$$\frac{k_1 e^{-\alpha_1}}{k e^{-2\alpha}} = \frac{k_1}{k} = e^\alpha = 3,6 \cdot 10^{10}, \quad (34)$$

т. е. спонтанная реакция при вынужденном воспламенении может быть практически совершенно незаметна.

Воспламенение адиабатическим сжатием

При воспламенении газа адиабатическим сжатием его температура вначале очень быстро повышается на несколько сот градусов выше температуры стенок, т. е. $\theta_0 > 1$. В зависимости от начальной температуры

¹⁾ Лишь в этом случае, исследуя зависимость I от T при постоянной плотности, мы можем быть вполне уверены в постоянстве χ .

начальный теплоприход больше или меньше начального теплоотвода, и соответственно температура с течением времени возрастает или убывает.

На рис. 7 изображены кривые теплоприхода $Q = \lambda e^{-\frac{\alpha}{\theta}}$ и теплоотдачи $q = \mu(\theta - 1)$ при некоторых заданных значениях μ и λ (и известном для данной реакции $\alpha = 40$). Обе линии пересекаются в двух точках $\theta = \theta_s$ и $\theta = \theta_A$. При $\theta_0 < \theta_s$, $Q_0 > q_0$ и температура со временем нарастает, стремясь асимптотически к θ_s .

При $\theta_s < \theta_0 < \theta_A$, $Q_0 < q_0$ и температура со временем убывает, опять-таки асимптотически приближаясь к θ_s .

Наконец, при $\theta_0 > \theta_A$ снова $Q_0 > q_0$, и температура со временем очень быстро возрастает до очень больших значений — происходит тепловой взрыв.

Таким образом $\theta_0 = \theta_A$ при данном $\frac{\lambda}{\mu}$ является границей воспламенения адиабатическим сжатием. Так как при этом $Q_0 = q_0$, т. е.

$$\frac{\lambda}{\mu} e^{-\frac{\alpha}{\theta}} = (\theta - 1), \quad (35)$$

то мы имеем, что

$$\frac{\lambda}{\mu} = (\theta_A - 1) e^{\frac{\alpha}{\theta_A}} = (\theta_s - 1) e^{\frac{\alpha}{\theta_s}}. \quad (36)$$

Построив кривую $y = (\theta - 1) e^{\frac{\alpha}{\theta}}$ (рис. 8), мы видим, что при $\frac{\lambda}{\mu}$, меньшем, чем $\frac{\lambda}{\mu_k} \left[(\theta - 1) e^{\frac{\alpha}{\theta}} \right] \approx \frac{e^\alpha}{\alpha e} \left(1 + \frac{1}{\alpha} + \dots \right)$, и большем, чем $\frac{\lambda}{\mu_1} = \left[(\theta - 1) e^{\frac{\alpha}{\theta}} \right]_{\min} \approx \alpha e \left(1 - \frac{1}{\alpha} + \dots \right)$, прямая $y = \frac{\lambda}{\mu}$ пересекает эту кривую

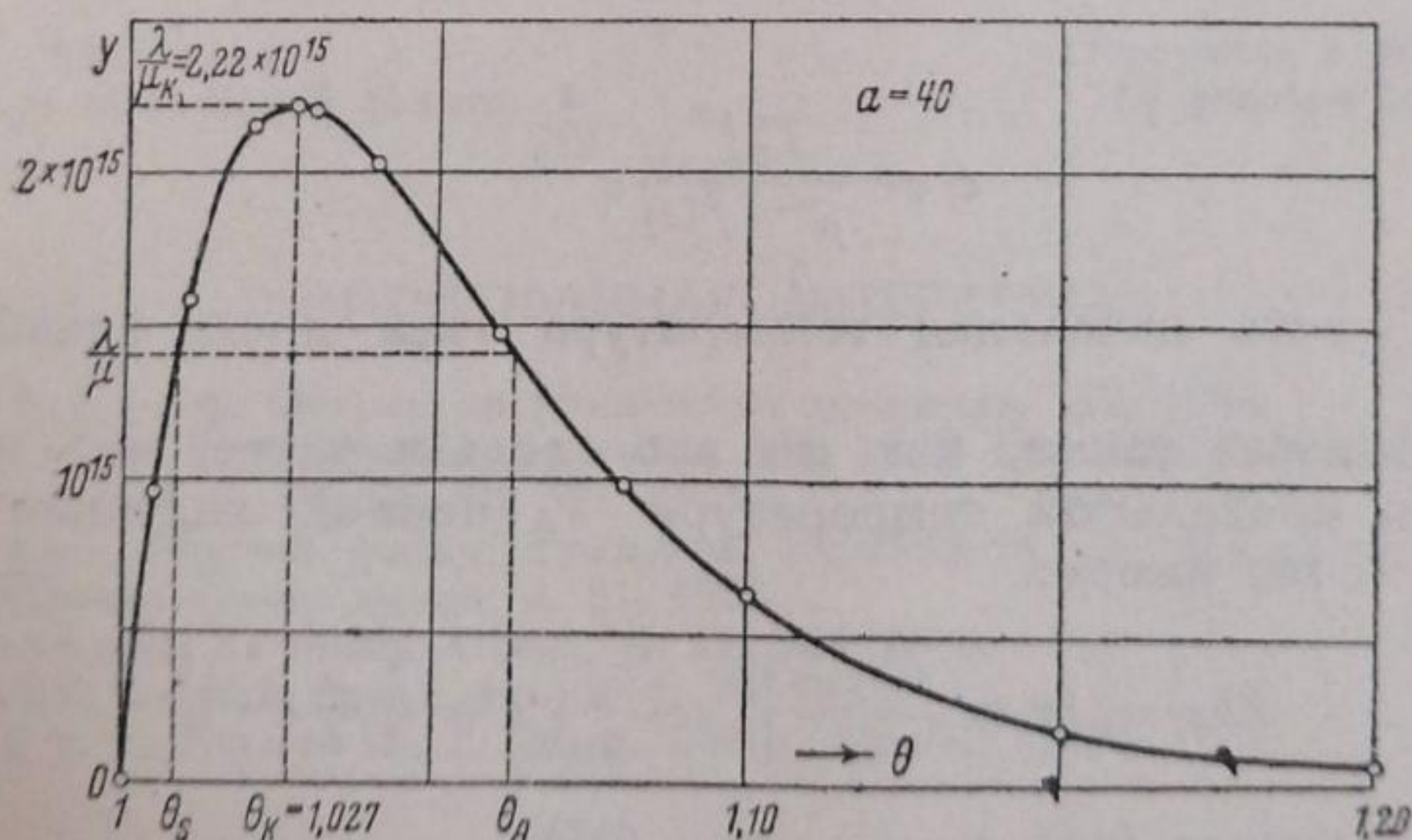


Рис. 8

в двух точках [третья точка пересечения не имеет физического смысла, так как нельзя экстраполировать простую зависимость (3) до очень больших θ] при $\theta = \theta_s$ и $\theta = \theta_A$.

Формула (36) дает возможность определить, каково должно быть $\frac{\lambda}{\mu}$, чтобы наступило воспламенение при адиабатическом сжатии газа до тем-

¹⁾ Метод, здесь применяемый, был в дальнейшем несколько обобщен и помог выяснить влияние выгорания на границу воспламенения (см. следующую статью).

пературы θ_A . Подставляя вместо λ , μ , α и θ их значения, мы имеем

$$\text{(при } T_A > T_k):$$

$$p^n d \cdot f(\gamma) \sim T_A^n (T_A - T_0) e^{\frac{E}{RT_A}} \quad (37)$$

и при d , γ и $T_0 = \text{const}$:

$$\lg \frac{p}{T_A} = \frac{1}{n} \frac{E}{RT_A} + \frac{1}{n} \lg (T_A - T_0) + \text{const.} \quad (38)$$

Взрыв при этом, так же как и в случае самовоспламенения, наступает не сразу, а спустя некоторый промежуток времени. Для определения последнего мы должны снова проинтегрировать наши основные уравнения при условии:

$$\theta_0 > \theta_A > 1. \quad (39)$$

При θ_0 , сколько-нибудь заметно большем, чем θ_A , мы можем облегчить себе задачу, пренебрегая теплоотводом.

Интегрируя тогда уравнение

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \lambda e^{-\frac{\alpha}{\theta}} \quad (40)$$

с начальным условием при $\tau = 0 \dots \theta = \theta_0$, мы имеем:

$$\lambda \tau = \theta e^{\frac{\alpha}{\theta}} - a \text{Ei} \left(\frac{\alpha}{\theta} \right) + a \text{Ei} \left(\frac{\alpha}{\theta_0} \right) - \theta_0 e^{\frac{\alpha}{\theta_0}}. \quad (41)$$

Рассуждая так же, как и ранее (см. стр. 874), получаем для периода индукции выражение¹⁾:

$$\lambda k t_i = \lambda \tau_i \approx a \text{Ei} \left(\frac{\alpha}{\theta_0} \right) - \theta_0 e^{\frac{\alpha}{\theta_0}} \approx \frac{\theta_0^2}{\alpha} e^{\frac{\alpha}{\theta_0}} \left(1 + 2 \frac{\theta_0}{\alpha} + \dots \right), \quad (42)$$

откуда

$$t_i \sim \frac{T_N^{n+1}}{p^{n-1} f(\gamma)} e^{\frac{E}{RT_N}}, \quad (43)$$

где $T_N > T_A$ есть начальная температура газа после адиабатического сжатия.

Легко показать также, как мы это сделали ранее, что при приближении T_N к предельной температуре T_A период индукции несколько удлиняется, и мы имеем:

$$\lambda k t_i = \lambda \tau_i \approx \frac{\theta_0^2}{\alpha} e^{\frac{\alpha}{\theta_0}} \left\{ 1 + \frac{\theta_0}{\alpha} \left(2 + \frac{1}{4} \frac{\mu}{\lambda} e^{\frac{\alpha}{\theta_0}} \right) \right\}. \quad (44)$$

При $\theta_0 = 1$ формула (44) переходит в (26).

Сравнивая (44) с (26), мы, кроме того, видим, что период индукции при адиабатическом сжатии значительно короче, чем при самовоспламенении при начальной температуре T_0 , но такого же порядка, как и во время самовоспламенения при температуре стенок, равной T_N .

¹⁾ Разложение $\text{Ei} \left(\frac{\alpha}{\theta_0} \right)$ в ряд (23) в данном случае также вполне допустимо, так как обычно $\theta_0 < 2$ и $\frac{\alpha}{\theta_0} > 17$.

Влияние инертных примесей

Добавляя к реагирующему газу различные примеси, мы можем весьма резко изменять кинетику идущей реакции (гомогенные положительные и отрицательные катализаторы). Границы воспламенения и период индукции при этом также изменяются соответственно изменению константы скорости реакции k по формулам (12) и (24). Кроме того, при добавлении подобных примесей может изменяться и энергия активации суммарной реакции E .

Существует, однако, для данной реакции ряд веществ, добавление которых практически не влияет на изотермическую кинетику.

Подобными инертными примесями являются обычно азот и благородные газы. Добавляя эти инертные вещества к реагирующему газу, мы тем самым будем увеличивать молекулярную теплоемкость c^1) и, вообще говоря, изменять коэффициент теплоотдачи χ .

Если пренебречь зависимостью χ от примеси, то из формул (12) и (24) следует, что в первом приближении граница воспламенения (парциальное давление реагирующего газа) не зависит от количества примеси, а период индукции линейно растет с последней.

Выводы

Полученные в этой работе результаты (зависимость границы воспламенения и периода индукции от различных факторов, определяющих воспламенение) могут быть с незначительными поправками в большинстве случаев (при не слишком малом тепловом эффекте λ) перенесены и на случай реакции с нормальной кинетикой. Для реакций с саморазгоняющейся кинетикой положение несколько изменится, в особенности для периода индукции. Для адиабатического воспламенения при этом возможно даже некоторое понижение температуры во время периода индукции.

Выражаю свою благодарность Н. Н. Семенову и М. Б. Нейману, ценными советами которых я имел возможность пользоваться при выполнении этой работы.

Ленинград
Институт химической физики

Поступило в редакцию
13 декабря 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Г. Вант-Гофф, Очерки по химической динамике, 111, 1936.
2. Taffanel et Le Floche, Compt. rend., 156, 1544; 157, 469, 714, 1913.
3. N. N. Semenov, Z. Physik, 42, 571, 1928.
4. О. М. Тодес, Журнал физич. химии, 4, 78, 1933; Т. А. Конторова и О. М. Тодес, Журнал физич. химии, 4, 81, 1933.
5. N. N. Semenov, Z. physik. Chem., B. 11, 464, 1930.
6. О. М. Тодес, Журнал физич. химии, 4, 70, 1933.
7. G. Bredig u. T. Epstein, Z. anorg. Chem., 42, 431, 1904.

¹) Теплоемкость c , рассчитанная на одну молекулу реагирующего вещества, будет в этом случае равна: $c = c_0 + \frac{b}{a} c_1$. Здесь b есть концентрация, а c_1 — теплоемкость примеси, рассчитанная на одну молекулу.