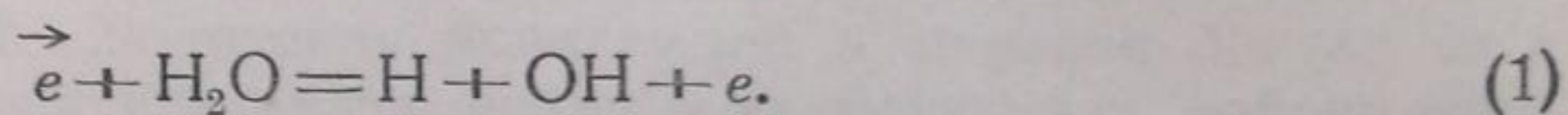


К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕКОМБИНАЦИИ ГИДРОКСИЛА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ПАРАХ ВОДЫ

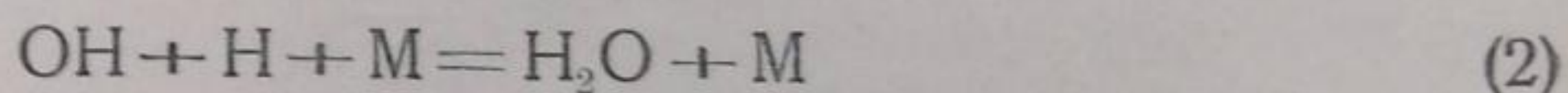
В. Кондратьев

Показано, что в механизме уничтожения гидроксила, возникающего в электрическом разряде в парах воды, процессы $2\text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ и $\text{OH} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ должны играть приблизительно одинаковую роль. При повышенных температурах, наряду с этими процессами, идет бимолекулярный процесс $\text{OH} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{O}$, который становится преобладающим при температурах выше 300° .

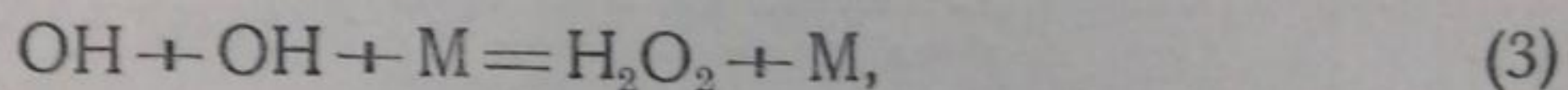
В настоящее время мы располагаем, повидимому, совершенно убедительными экспериментальными данными^{1, 2, 3}, приводящими к однозначному установлению механизма возникновения гидроксила в электрическом разряде в парах воды. Этот механизм заключается в расщеплении молекулы H_2O на атом $\dot{\text{H}}$ и радикал OH в результате удара электрона, обладающего достаточной для этого энергией (\vec{e}):



Однако, механизм исчезновения гидроксила в разрядной трубке остается еще в значительной мере невыясненным, хотя можно считать твердо установленным гомогенный характер процессов, определяющих скорость исчезновения OH . На основании ненаблюдаемости перекиси водорода в зоне разряда Фрост и Ольденберг⁴ заключают, что главным процессом, лежащим в основе механизма исчезновения гидроксила, должен быть процесс:



($\text{M} = \text{H}_2\text{O}$). В противоположность этому автором настоящей статьи в основу рассматриваемого механизма был положен процесс



причем ненаблюдаемость перекиси водорода объяснялась быстрым ее разложением в результате реакции с атомами H , радикалами OH , а также гетерогенным разложением на стенках разрядной трубки. Основным моим доводом в пользу предпочтения процесса (3) процессу (2) является значительное превышение теоретического значения константы скорости процесса (3) над значением константы скорости последнего процесса (см. ниже). Однако применимость этого довода предполагает приблизительно равенство концентраций H и OH в зоне разряда, что в действительности не имеет места, как это мы увидим ниже. Таким образом, мы видим, что механизм исчезновения гидроксила в разряде требует более детального анализа, которому в основном и посвящена настоящая статья.

Обозначив скорость образования гидроксила и атомного водорода в процессе (1) через K , в стационарном состоянии мы имеем:

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = K - k_{\text{OH}} p (\text{OH})_0^2 - k_{\text{H}} p (\text{H})_0 (\text{OH})_0 = 0$$

и

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = K - k_{\text{H}} p (\text{H})_0 (\text{OH})_0 - k p (\text{H})_0^2 = 0,$$

где k_{OH} , k_{H} и k — соответственно константы скорости процессов (3), (2) и процесса



и p — общее давление в зоне разряда. Таким образом, из условий стационарности мы получаем:

$$k_{\text{OH}} (\text{OH})_0^2 = k (\text{H})_0^2 \quad (5)$$

или

$$(\text{H})_0 = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}}{k}} (\text{OH})_0. \quad (5')$$

Для приблизительной оценки соотношения стационарных концентраций H и OH и, следовательно, относительной роли процессов (2) и (3) в механизме исчезновения гидроксила в стационарных условиях мы можем воспользоваться следующими данными. Представляя константу тримолекулярной реакции в виде⁷:

$$k_3 = \gamma \frac{8\pi N^2 10^{12} d_1^2 d_2^2 \tau}{(760)^2 \sqrt{\mu_1 \mu_2} RT} \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}, \quad (6)$$

где γ — стерический множитель, который мы можем положить в случае процессов (2), (3) и (4) равным $\frac{1}{4}$, d_1 и d_2 — диаметры молекул, μ_1 и μ_2 — приведенные молекулярные веса, N — число Авогадро и τ — средняя продолжительность жизни соответствующей квази-молекулы, и занимая у Кимбалла⁸ значения последней величины ($\tau_{\text{OH}} = 3 \cdot 10^{-10}$ сек. и $\tau_{\text{H}} = 3 \cdot 10^{-12}$ сек.), мы найдем из выражения (6) для $T = 300^\circ$ абс. и $d_1^2 = d_2^2 = 10^{-15}$ см² следующие приближенные значения величин k_{OH} и k_{H} :

$$k_{\text{OH}} = 5000 \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}, \quad k_{\text{H}} = 150 \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}.$$

Значение величины k может быть вычислено из непосредственно измеренной Штейнером и Вике⁹ константы рекомбинации, отвечающей процессу $\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}_2$. Перечисляя найденное этими авторами значение константы рекомбинации на случай $\text{M} = \text{H}_2\text{O}$, мы получим:

$$k = 4 \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}.$$

С помощью найденных таким путем приближенных значений констант k_3 мы получим из (5'): $(\text{H})_0 \approx 35 (\text{OH})_0$. Следовательно, стационарная концентрация атомного водорода в несколько десятков раз превышает стационарную концентрацию гидроксила. Представляя далее скорость процесса (2) в стационарных условиях $k_{\text{H}} (\text{H})_0 (\text{OH})_0$ в виде $\sqrt{\frac{k_{\text{OH}}}{k}} k_{\text{H}} (\text{OH})_0^2$ и сравнивая ее со скоростью процесса (3) — $k_{\text{OH}} (\text{OH})_0^2$, мы найдем, что скорости обоих процессов имеют одинаковый порядок величины. Следовательно, в механизме исчезновения гидроксила в зоне разряда оба эти процесса должны играть приблизительно одинаковую роль.

Покажем, что это заключение остается приблизительно справедливым и для послеразрядного периода, т. е. для нестационарных условий.

Написав уравнения, определяющие скорость исчезновения OH и H в этих условиях:

$$-\frac{d(\text{OH})}{dt} = k_{\text{OH}} p (\text{OH})^2 + k_{\text{H}} p (\text{H})(\text{OH})$$

и

$$-\frac{d(\text{H})}{dt} = k_{\text{H}} p (\text{H})(\text{OH}) + kp (\text{H})^2,$$

мы получим из них, положив $x = (\text{OH})$, $y = (\text{H})$ и $z = \frac{(\text{OH})}{(\text{H})}$:

$$-\frac{dz}{dt} = (k_{\text{H}} - k) p (1 + cz) x,$$

где

$$c = \frac{k_{\text{OH}} - k_{\text{H}}}{k_{\text{H}} - k}.$$

Последнее уравнение вместе с уравнением

$$-\frac{dx}{dt} = k_{\text{OH}} px^2 + k_{\text{H}} pxy = p (k_{\text{H}} + k_{\text{OH}} z) \frac{x^2}{z}$$

дает

$$\frac{dz}{dx} = (k_{\text{H}} - k) \frac{1}{x} \frac{1 + cz}{k_{\text{H}} + k_{\text{OH}} z} z.$$

Интегрируя полученное уравнение, мы найдем:

$$\frac{x}{x_0} = \left(\frac{z}{z_0}\right)^a \left(\frac{1 + cz_0}{1 + cz}\right)^b,$$

где

$$x_0 = (\text{OH})_0, \quad z_0 = \frac{(\text{OH})_0}{(\text{H})_0}, \quad a = \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{H}} - k} \quad \text{и} \quad b = a - \frac{k_{\text{OH}}}{k_{\text{H}} - k}.$$

Определяя из последнего равенства величину x и подставляя ее в уравнение для z , мы получим:

$$-\frac{dz}{dt} = (k_{\text{H}} - k) \frac{x_0 (1 + cz_0)^b}{z_0^a} \frac{z^a}{(1 + cz)^{b-1}}.$$

Это уравнение легко интегрируется при $b = a - 1$, т. е. в случае $\frac{k_{\text{OH}}}{k_{\text{H}} - k}$, мало отличающегося от 1. Допуская это имеющим место (в предыдущей приближенной оценке величин k_{OH} и k_{H} мы имели: $k_{\text{OH}} = 5000 \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ и $k_{\text{H}} = 150 \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}$), мы получим после интегрирования:

$$\frac{1}{z} = -c + \left(\frac{1}{z_0} + c\right) (1 + kpy_0 t)^{1-a},$$

откуда в виду малости величины $1 - a = -\frac{k}{k_{\text{H}} - k}$ (ср. $k_{\text{H}} = 150 \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ и $k = 4 \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}$) находим:

$$z \approx z_0, \quad \text{т. е.} \quad \frac{(\text{OH})}{(\text{H})} \approx \frac{(\text{OH})_0}{(\text{H})_0}.$$

Используя этот результат, мы можем написать уравнение для скорости исчезновения гидроксила в виде:

$$-\frac{d(\text{OH})}{dt} = k_{\text{OH}} p (\text{OH})^2 + kp \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}}{k}} (\text{OH})^2,$$

или

$$-\frac{d(\text{OH})}{dt} = \beta (\text{OH})^2,$$

(7)

где

$$\beta = \left(k_{\text{OH}} + k_{\text{H}} \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}}{k}} \right) p. \quad (8)$$

Интегрируя это уравнение, мы найдем:

$$\frac{1}{(\text{OH})} = \frac{1}{(\text{OH})_0} + \beta t. \quad (9)$$

Вытекающая из равенства (9) линейная зависимость величины $\frac{1}{(\text{OH})}$ от времени, протекшего после прекращения разряда (t), равно как и пропорциональность величины β давлению (8), экспериментально были установлены Фростом и Ольденбергом⁴.

Известным доводом в пользу правильности указанного механизма исчезновения гидроксида служит также совпадение порядков величины суммарной константы скорости реакции β и величины, вычисленной на основании известного значения константы k и приближенных теоретических значений констант k_{OH} и k_{H} . Как это явствует из формулы (9), для нахождения экспериментального значения величины β , определяющейся тангенсом угла наклона прямой $\frac{1}{(\text{OH})}$, t , необходимо знать абсолютные концентрации гидроксида. Последние могут быть определены на основании данных Авраменко и Кондратьева¹⁰, изучавших поглощение света гидроксидом при известных его концентрациях, и на основании измеренной в аналогичных условиях Ольденбергом и Рике¹¹ ширины линий поглощения гидроксида. В опытах тех и других авторов поглощение света гидроксидом изучалось в условиях термически диссоциированного водяного пара в смеси $\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3} \text{O}_2$ при атмосферном давлении и температуре 1473° абс. (и выше). Определенная при температуре 1473° абс. Ольденбергом и Рике ширина линий поглощения гидроксида ν' оказывается равной $0,58 \text{ см}^{-1}$. Измеренные Авраменко и Кондратьевым в тех же условиях по методу линейчатого поглощения показатели поглощения $\bar{\mu}l$ линий $Q_1(^9/2)$ и $Q_1(^{13}/2)$ оказались равными соответственно 0,508 и 0,580. Этими данными мы и воспользуемся для вычисления абсолютных концентраций гидроксида в условиях разряда.

Однако, прежде мы покажем, что эти данные приводят к вероятностям квантовых переходов, практически совпадающим с вероятностями, вычисленными Ольденбергом и Рике на основании измеренных ими площадей линий поглощения гидроксида.

Представляя показатель поглощения данной индивидуальной линии в виде

$$\bar{\mu}_i l = \mu_i^0 \int n(J'') dl, \quad (10)$$

где μ_i^0 — константа, характерная для этой линии, и $n(J'')$ — число молекул гидроксида (в см^3), находящихся на данном вращательном уровне, мы можем определить величину μ_i^0 из измерений показателя поглощения и величины $\int n(J'') dl$. Входящая в этот интеграл величина $n(J'')$ может быть представлена в следующем виде¹⁾:

$$n(J'') = \frac{\chi(J'')}{1 + e^{-\frac{hc\omega''}{kT}}} n = \frac{(2J'' + 1) e^{-\frac{hcF_1(J'')}{kT}}}{2 \sum_{J''=2/2, 3/2, \dots} (2J'' + 1) e^{-\frac{hcF_1(J'')}{kT}} + 2 \sum_{J''=1/2, 3/2, \dots} (2J'' + 1) e^{-\frac{hcF_2(J'')}{kT}}} \times \frac{n}{1 + e^{-\frac{hc\omega''}{kT}}}; \quad (11)$$

1) 2 в знаменателе учитывает Λ -раздвоение вращательных уровней гидроксида.

где $F_1(J'')$ и $F_2(J'')$ — вращательные термы гидроксила, приближенно выражающиеся формулами¹²:

$$F_1(J'') = 16,60 \left[J''(J'' + 1) - \frac{9}{4} \right] \text{ см}^{-1}$$

и

$$F_2(J'') = 140,3 + 20,57 \left[J''(J'' + 1) - \frac{1}{4} \right] \text{ см}^{-1},$$

$hc\omega''$ — колебательный квант нормального гидроксила, равный 8475,5 кал/моль, и n — равновесное число молекул гидроксила в см^3 . Последнее может быть определено из константы равновесия $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{OH}}^2}$, отвечающей

равновесию $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{OH}$, как

$$n = \frac{4,6 \cdot 10^{21}}{T \sqrt{K_p}} \quad (12)$$

Зная распределение температуры вдоль абсорбционной трубки и значения константы равновесия для каждой данной температуры, мы можем вычислить по формуле (12) соответствующие значения n и по формуле (11) — значения $n(J'')$. Результаты этих вычислений мы приводим в нижеприведенной таблице, в первом столбце которой указаны расстояния от центра абсорбционной трубки в см , во втором — измеренные на этих расстояниях температуры, в третьем — значения $\sqrt{K_p}$, вычисленные по данным, приводимым Цейзе¹³, далее — значения

$$n, \alpha = 1 + e^{-\frac{hc\omega''}{kT}}, \chi(9/2), \chi(13/2), n(9/2) \text{ и } n(13/2).$$

Таблица 1

Расстояние в см	$T^\circ\text{K}$	$\sqrt{K_p} \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-15}$	α	$\chi(9/2)$	$\chi(13/2)$	$n(9/2) \cdot 10^{-14}$	$n(13/2) \cdot 10^{-14}$
0	1473	1,06	2,94	1,055	0,0328	0,0313	1,83	1,74
2	1469	1,07	2,92	1,055	0,0329	0,0313	1,82	1,73
4	1462	1,15	2,74	1,054	0,0330	0,0314	1,71	1,63
6	1449	1,29	2,46	1,053	0,0331	0,0314	1,55	1,47
8	1430	1,51	2,12	1,051	0,0335	0,0315	1,35	1,27
10	1402	1,95	1,68	1,048	0,0340	0,0316	1,09	1,02
12	1352	3,16	1,07	1,043	0,0347	0,0319	0,71	0,66
14	1257	8,52	0,43	1,034	0,0364	0,0322	0,30	0,27
16	977	560	0,01	1,013	—	—	~0,005	~0,005

Вычисленные графическим путем на основании данных таблицы 1 значения интегралов $\int n(J'') dl$ для $J'' = 9/2$ и $J'' = 13/2$ оказываются соответственно равными $1,90 \cdot 10^{15}$ и $1,79 \cdot 10^{15}$, откуда находим по формуле (10) следующие значения константы μ_i^0 : $2,68 \cdot 10^{-16}$ ($9/2$) и $3,24 \cdot 10^{-16}$ ($13/2$).

Взяв за меру вероятности квантовых пореходов величину f_i , связанную с константой μ_i^0 соотношением¹⁴

$$f_i = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \mu_i^0 dv_1 \quad (\nu \text{ в } \text{см}^{-1}) \quad (13)$$

(m и e — масса и заряд электрона и c — скорость света), из последнего мы можем вычислить значения f_i для рассматриваемых линий. Для этого необходимо вычислить „площадь“ линии поглощения $\int \mu_i^0 dv$, которая практически во всех случаях оказывается равной:

$$\int \mu_i^0 dv = K \mu_i^0 v',$$

где v' — ширина линии. Величина K зависит от формы линии и в случае дисперсионной формы оказывается равной $\frac{\pi}{2} = 1,57$, в случае доплеровской формы: $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} = 1,065$. Поскольку доплеровская ширина линии при температуре 1473° абс. составляет $0,21 \text{ см}^{-1}$, т. е. приблизительно $\frac{1}{3}$ измеренной ширины ($0,58 \text{ см}^{-1}$), мы можем считать, что в рассматриваемом случае форма линии на $\sim \frac{2}{3}$ определяется ударным уширением и на $\sim \frac{1}{3}$ — эффектом Доплера. Вычисляя графическим путем площадь линии поглощения по соответствующей этому случаю формуле¹⁵, мы получим $\int \mu_i^0 dv = 1,39 \mu_i^0 v'$, т. е. $K = 1,39$ ¹⁾. С помощью этого числа и $v' = 0,58 \text{ см}^{-1}$ из формул (13) и (14) мы найдем следующие значения величин f_i для линий Q_1 ($^0/2$) и Q_1 ($^{13}/2$): $2,43 \cdot 10^{-4}$ и $2,94 \cdot 10^{-4}$ — вместо значений соответственно $2,42 \cdot 10^{-4}$ и $2,59 \cdot 10^{-4}$, полученных²⁾ Ольденбергом и Рике^{10, 11, 16}.

Возвращаясь к определению абсолютных концентраций гидроксила в электрическом разряде в парах воды и имея в виду линейчатое поглощение, в этом случае показатель поглощения мы можем представить следующей формулой (справедливой в случае слабого поглощения):

$$\bar{\mu}l = \frac{v'}{\sqrt{v'^2 + v_0'^2}} \mu_m l, \quad (15)$$

где v' и v_0' — ширина линий поглощения и испускания и μ_m — максимальный коэффициент поглощения. Так как далее ширина спектральных линий в условиях разряда определяется практически исключительно эффектом Доплера, то, считая температуры источника света и абсорбционной трубки близкими, мы можем переписать предыдущую формулу в виде:

$$\bar{\mu}l = \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_m l. \quad (15')$$

Представляя величину μ_m в виде:

$$\mu_m = \mu_i^0 \chi(J'') n,$$

мы получим далее:

$$\bar{\mu}l = \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_i^0 \chi(J'') nl. \quad (16)$$

Входящую в это выражение константу μ_i^0 мы можем вычислить из формулы (13). Представляя „площадь“ линии $\int \mu_i^0 dv$ в виде $1,065 \mu_i^0 v'$

1) Практически совпадающее с этим значение множителя K мы получаем, вычисляя среднее из значений для дисперсионной и доплеровской формы линий, т. е.

$$K = 1,57 \cdot \frac{37}{58} + 1,07 \cdot \frac{21}{58} = 1,387.$$

2) Вычисленные этими авторами по данным Авраменко и Кондратьева значения величин f_i оказываются равными соответственно $2,84 \cdot 10^{-4}$ и $3,45 \cdot 10^{-4}$. Различие этих и вычисленных выше значений, повидимому, в основном обусловлено тем, что Ольденберг и Рике пользовались значением $K = 1,57$, справедливым лишь при дисперсионной форме линий.

(доплеровская форма линии) и вычисляя ширину (доплеровскую) линии, составляющую в условиях разряда около $0,1 \text{ см}^{-1}$, из этой формулы мы найдем [для линии $Q_1 (^{0}/_2)$] $\mu^0 = 2,0 \cdot 10^{-15}$. Вычисляя далее величину $\chi (^{0}/_2)$ для 400° абс. (см. ниже) — $0,0515$ и взяв $l = 110 \text{ см}$, мы перепишем формулу (16) в виде:

$$\bar{\mu}l = 8 \cdot 10^{-15} n \quad (16')$$

или

$$(\text{OH}) = p_{\text{OH}} \approx 0,005 \bar{\mu}l \text{ мм.} \quad (16'')$$

Для определения величины константы скорости рекомбинации гидроксила мы воспользуемся данными, полученными Зискиным¹⁾ и приведенными в табл. 2. В этих опытах на ряду с измерениями поглощения

Таблица 2

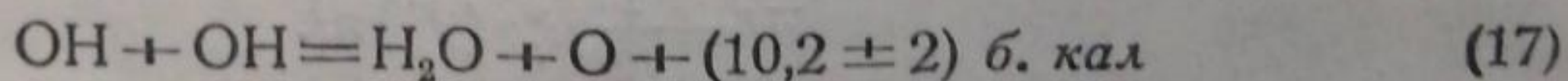
$t^\circ \text{C}$	$\bar{\mu}l \ t = 0,024$	$\bar{\mu}l \ t = 0,064$
20	0,722	0,458
200	0,258	0,136
320	0,234	0,074
390	0,110	0,007

гидроксила при комнатной температуре производились также измерения при повышенных температурах, для чего рядная трубка нагревалась специальной печью. Температура печи указана в первом столбце табл. 2. Во втором и третьем столбцах приведены средние для ряда измерений значения показателей поглощения линии $Q_1 (^{0}/_2)$ соответственно при $t = 0,024$ сек. и $t = 0,064$ сек. Давление водяного пара составляло около $0,7 \text{ мм}$.

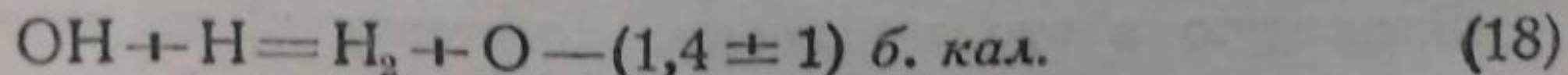
Из данных первой строки табл. 2 (комнатная температура) мы находим на основании формул (9) и (16'') $\beta = 4000 \text{ мм}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Вычисляя, с другой стороны, величину β по формуле (8) из $k_{\text{OH}} = 5000 \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, $k_{\text{H}} = 150 \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, $k = 4 \text{ мм}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ и $p = 0,7 \text{ мм}$, мы найдем $\beta = 7200 \text{ мм}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, близкое совпадение вычисленного и измеренного значений величины β еще раз доказывает правильность приведенного выше механизма исчезновения гидроксила в разряде. Вместе с тем это совпадение показывает, что взятые для вычисления величины β приближенные значения констант k_3 должны быть близки к действительным.

Как мы видим из табл. 2, с повышением температуры происходит резкое уменьшение концентрации гидроксила. Этот факт не может быть объяснен увеличением скорости рекомбинации гидроксила, так как в силу уменьшения величин τ с повышением температуры⁸ скорее нужно было бы ожидать обратного эффекта. Как мы покажем в дальнейшем, уменьшение концентрации гидроксила с повышением температуры, повидимому, нужно связать с изменением механизма исчезновения гидроксила, заключающимся в включении в механизм этой реакции бимолекулярных процессов.

Таковыми в первую очередь могут быть процессы:



и



Что касается первого из этих процессов, то на большую его скорость и, следовательно, малую энергию активации указывают Бонгеффер и Пирсон¹⁾. Однако, так как к этому заключению указанные авторы приходят на основании оказавшегося неверным вывода о быстром исчезновении гидроксила в зоне разряда в парах воды, то, очевидно, это заключение нельзя считать доказательным. Рассматривая реакцию, обратную (17),

1) Неопубликованная работа.

и принимая во внимание ее значительную эндотермичность, мы должны приписать ей значительную энергию активации, исключаящую большую скорость и реакции (17). Поэтому при рассмотрении бимолекулярных процессов (17) и (18) нам представляется более правильным отдать предпочтение процессу (18), тем более, что согласно вышеизложенному и концентрация атомного водорода в зоне разряда значительно превышает концентрацию гидроксила.

Гартеком и Копп¹⁷ была изучена реакция, обратная (18), для которой они находят энергию активации равной 6 ± 1 б. кал. Отсюда для энергии активации процесса (18) мы получаем $A = 7,4 \pm 2$ б. кал. Воспользовавшись этим числом, мы можем приблизительно оценить величину константы скорости процесса (18), положив ее равной

$$\Delta = z_2 e^{-\frac{A}{kT}} = \frac{3}{4} 2 \sqrt{2\pi d^2} \frac{10^6 N}{760 \sqrt{\mu R T}} e^{-\frac{A}{kT}} \text{ мм}^{-1} \text{ сек}^{-1}. \quad (19)$$

Подставляя сюда $d^2 = 10^{-15} \text{ см}^2$, $A = 7,4$ б. кал и $T = 600^\circ$ абс., мы найдем $\Delta = 28\,000 \text{ мм}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, т. е. величину, в несколько раз превышающую величину $\beta = 4000 \text{ мм}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Отсюда видно, что при температуре 600° абс. процесс (18) может с успехом конкурировать с тримолекулярными процессами (2) и (3).

Представив величину β в виде

$$\beta = \beta_0 + \Delta, \quad (20)$$

где $\beta_0 = \left(k_{\text{OH}} + k_{\text{H}} \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}}{k}} \right) p$, и считая при комнатной температуре $\frac{\Delta}{\beta_0} \ll 1$, что явствует из пропорциональности величины β давлению⁴, мы можем на основании данных первой строки табл. 2 и формул (9) и (16'') показатель поглощения гидроксила при температуре T выразить следующей формулой:

$$(\bar{\mu}l)_T = \frac{1}{0,9 \sqrt{1 + \frac{\Delta}{\beta_0} + 20 \left(1 + \frac{\Delta}{\beta_0} \right) t}}. \quad (21)$$

Для нахождения величины $\frac{\Delta}{\beta_0}$ для данной температуры мы можем воспользоваться одним из значений $(\bar{\mu}l)_T$, приведенных в табл. 2. При этом нужно, однако, иметь в виду, что температура, указанная в первом столбце таблицы (температура стенок разрядной трубки) не соответствует температуре газа. Так, измеренная Зискиным спектроскопическим путем температура газа в опытах при комнатной температуре стенок (первая строка табл. 2) в среднем оказывается равной 400 абс., превышая температуру стенок на $\sim 110^\circ$. Приблизительно считая, что такое же превышение температуры газа над температурой стенок имеет место и при других температурах, мы должны, очевидно, для нахождения истинной температуры газа соответственно повысить приведенные в табл. 2 температуры на 110° .

Взяв в качестве исходной точки значение величины $(\bar{\mu}l)_T$ для $t^\circ = 0,024$ сек. и $t^\circ = 390^\circ \text{ C}$ (соответствующая температура газа равна $390 + 110 + 270 = 770^\circ$ абс.), равное $0,110$ (табл. 2), мы найдем для этой температуры $\frac{\Delta}{\beta_0} = 11,2$. Из полученного числа, вычисляя величину $e^{-\frac{7400}{kT}} = 7,9 \cdot 10^{-3}$, мы найдем далее величину $\frac{z_2}{\beta_0} = 1,43 \cdot 10^3$ и, следовательно:

$$\frac{\Delta}{\beta_0} = 1,43 \cdot 10^3 e^{-\frac{7400}{kT}}. \quad (22)$$

Таблица 3

T° абс.	$\frac{\Delta}{\beta_0}$	$t = 0,024$ сек.		$t = 0,064$ сек.	
		Вычисл.	Измер.	Вычисл.	Измер.
400	0,13	0,661	0,722	0,414	0,458
500	0,81	0,479	—	0,283	—
580	2,3	0,306	0,258	0,169	0,136
700	6,9	0,158	0,234	0,079	0,074
770	11,2	0,110	0,110	0,053	0,007

По последней формуле мы можем вычислить значения величины $\frac{\Delta}{\beta_0}$ для любой температуры и, подставляя их в выражение (21), определить величину $(\bar{\mu}l)_T$ для заданных T° и t . Результаты такого вычисления приведены в табл. 3, в первом столбце которой указана температура газа, во втором вычисленные по формуле (22)

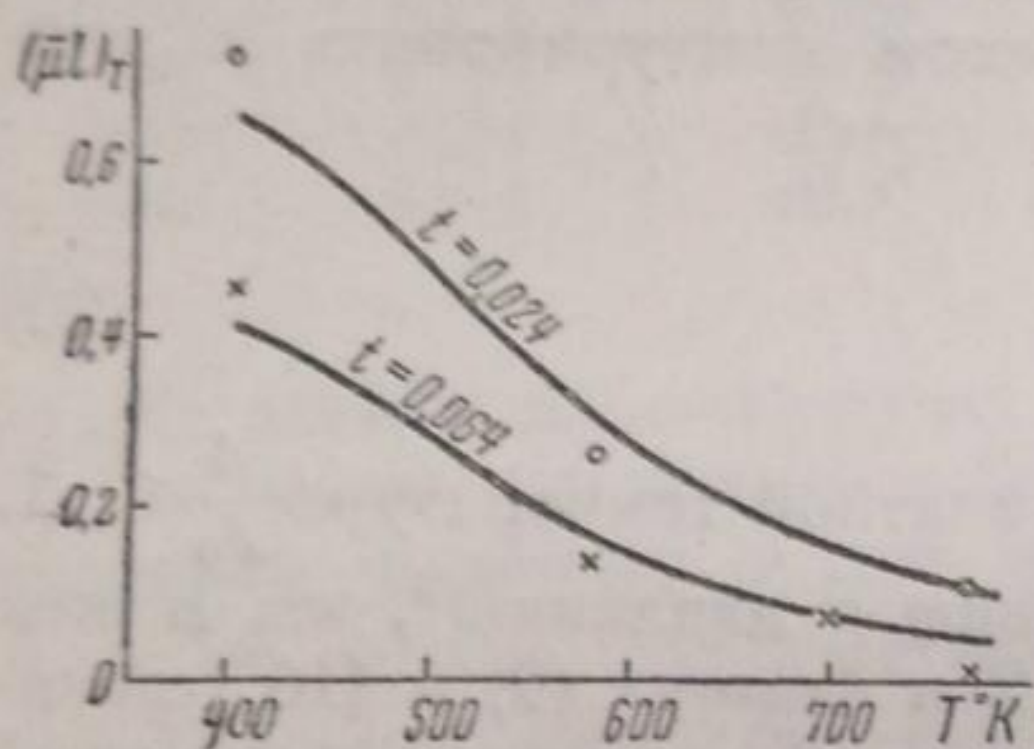


Рис. 1

значения величины $\frac{\Delta}{\beta_0}$, в третьем и пятом — вычисленные по формуле (21) значения $(\bar{\mu}l)_T$ и, наконец, в столбцах четвертом и шестом — соответствующие экспериментальные значения.

Данные табл. 3 графически представлены на рис. 1, где кривые построены по формуле (21), а экспериментальные значения величины $(\bar{\mu}l)_T$ представлены кружками ($t = 0,024$ сек.) и крестиками ($t = 0,064$ сек.).

Из этого рисунка мы видим, что формула (21) правильно отображает ход показателей поглощения гидроксила с температурой, в чем можно видеть подтверждение правильности введения процесса (18) в механизм исчезновения гидроксила при повышенных температурах.

Ленинград
Институт химической физики
Лаборатория элементарных процессов

Поступило в редакцию
7 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K. F. Bonhoeffer u. T. G. Pearson, Z. physik. Chem., 14, 1, 1931.
2. O. Oldenberg, Phys. Rev., 37, 1550, 1931; 46, 210, 1934.
3. V. Kondratjew a. M. Ziskin, Acta Physicochimica URSS, 5, 301, 1936.
4. A. A. Frost a. O. Oldenberg, J. Chem. Phys., 4, 642, 1936.
5. V. Kondratjew, Acta Physicochimica URSS, 8, 315, 1938.
6. W. H. Rodebush a. M. H. Wahl, J. Chem. Phys., 1, 696, 1933.
7. W. Steiner, Z. physik. Chem., B 15, 249, 1932.
8. G. E. Kimball, J. Chem. Phys., 5, 310, 1937.
9. W. Steiner u. F. W. Wicke, Z. physik. Chem.; Bodenstein, Festband 817, 1931.
10. L. Avramenko a. V. Kondratjew, Acta Physicochimica URSS, 7, 567, 1937.
11. O. Oldenberg a. F. F. Rieke, J. Chem. Phys., 6, 169, 439, 1938.
12. E. C. Kemble, Phys. Rev., 30, 387, 1927.
13. H. Zeise, Z. Elektrochem., 43, 704, 1937.
14. R. Ladenburg, Z. Phys., 4, 451, 1924; R. C. Tolman, Phys. Rev., 23, 693, 1924.
15. V. Weisskopf, Z. Phys., 75, 287, 1932.
16. O. Oldenberg a. F. F. Rieke, J. Chem. Phys., 6, 779, 1938.
17. P. Harteck u. U. Kopsch, Z. physik. Chem., B 12, 327, 1931.

ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

Е. Познер

Свойство пересыщенных растворов многих веществ кристаллизоваться по истечении некоторого „индукционного“ периода изучалось рядом исследователей; однако, до сих пор общепринятого объяснения тех изменений, которые происходят в этих растворах до начала кристаллизации, не существует.

Иенсен¹, изучавший кристаллизацию CaF_2 из пересыщенных растворов, предполагает что индукционный период в данном случае связан с образованием в единицу времени одинакового числа зародышей, непрерывно растущих до достижения видимых размеров.

Кампбелл и Кампбелл², исследовавшие янтарнокислый барий, дающий характерно выраженные индукционные периоды, полагают, что стабильность (продолжительность индукционного периода — *Е. П.*) определяется не только числом зародышей, но и скоростью кристаллизации.

Выяснению природы индукционного периода кристаллизации были посвящены многочисленные наблюдения Фишера³, которые, однако, не привели его к определенным выводам о сущности происходящих в течение этого периода изменений.

Индукционный период кристаллизации щавелевокислого магния Германн⁴ объяснял образованием дисперсной фазы и агрегацией ее частичек.

Взгляды Германна полностью совпадают с нашими выводами в работе по изучению влияния MgC_2O_4 на растворимость CaC_2O_4 ⁵. В этом случае было установлено, что при концентрациях MgC_2O_4 , превышающих $0,38 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{--}]$ делается приблизительно равным $8,6 \cdot 10^{-8}$ и сохраняет это значение при возрастающих концентрациях MgC_2O_4 . Такое постоянство привело к выводу, что в растворах, где значения $[\text{MgC}_2\text{O}_4]$ превышают $0,38 \cdot 10^{-2}$ моль/л, щавелевокислый магний находится в виде дисперсной фазы и что, следовательно, пересыщенные растворы MgC_2O_4 представляют собой гетерогенные системы. Отсюда возникло представление, что дисперсная фаза с момента ее образования непрерывно изменяется, благодаря агрегации составляющих ее частичек, и эта агрегация через определенный промежуток времени, зависящий от начального количества дисперсной фазы, приводит в конце концов к потере частичками, достигшими значительных размеров, кинетической устойчивости — к седиментации. Проведенные затем нефелометрические наблюдения показали, что пересыщенные растворы MgC_2O_4 дают эффект светорассеяния с момента их возникновения и что интенсивность светорассеяния в течение индукционного периода непрерывно возрастает и достигает к концу индукционного периода максимума, а затем падает.

В результате возникло предположение, что индукционные периоды пересыщенных растворов других веществ по своей природе не отличаются от индукционных периодов кристаллизации MgC_2O_4 .

Для подтверждения были проведены наблюдения над рядом солей MgC_2O_4 (при 0; 20 и 30°), PbCl_2 , PbBr_2 и PbJ_2 , дающих пересыщенные растворы, имеющие индукционные периоды.

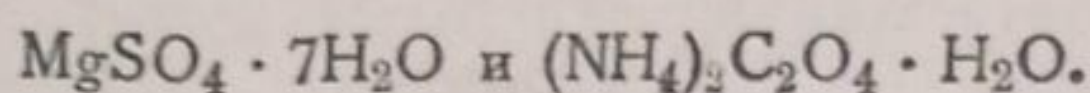
Методика эксперимента

Концентрация растворов:

$PbCl_2$ — (19°) 0,4905 г в 1 мл — пересыщенность $^6 \sim 11$ м,
 $PbBr_2$ — ($19,5^\circ$) 0,4273 г в 50 мл — пересыщенность $^6 \sim 13$ м,
 PbJ_2 — (19°) 40 м в 50 мл — пересыщенность $^6 \sim 10$ м,
 MgC_2O_4 — 1/16 моль/л.

Для приготовления пересыщенных растворов $PbCl_2$, $PbBr_2$ и PbJ_2 соли очищались перекристаллизацией, навески растворялись в горячей воде, быстро охлаждались, фильтровались через фильтр Шотта и переливались в сосуд нефелометра. На последние операции уходило приблизительно до 3 мин.

Растворы MgC_2O_4 готовились смешиванием растворов



Указанные выше концентрации выбирались после предварительных опытов так, чтобы продолжительность опыта не превышала 3—4 час.

Наблюдения обычно проводились при комнатной температуре за исключением наблюдений над MgC_2O_4 , которые были проведены при 0; 20 и 30° . В таких случаях для поддержания постоянной температуры сосудики нефелометра находились в небольших стеклянных кожухах, через которые протекала вода определенной температуры.

Наблюдения проводились в темноте с помощью нефелометра Клейнмана.

Стандартами сравнения служили растворы желатины (0,1; 0,2%). По предварительным испытаниям растворы желатины показывали не меняющуюся в течение 4 час. яркость.

При проведении наблюдений ширина щели стандарта устанавливалась на близкую к исследуемому раствору яркость и в дальнейшем менялась лишь тогда, когда яркость раствора начинала сильно отличаться от стандарта. В этом случае при вычислении яркостей, относимых всегда к яркости в начале наблюдений, вводилась соответствующая поправка.

Так, например, если вначале щель стандарта была установлена на деление 18 и для уравнения яркостей щель раствора была установлена на деление 24 (случай 1/16 MgC_2O_4), то через 90 мин. пришлось, вследствие сильно увеличившейся яркости раствора, установить щель стандарта на деление 36 при соответственном делении щели раствора 5,2. Яркость светорассеяния раствора через 90 мин. после начала наблюдений вычисляется в этом случае равной:

$$R_{90} = 24 : \frac{5,2}{2} = 9,25.$$

Во всех случаях пересыщенные растворы этих солей показывали непрерывно увеличивающуюся до наступления помутнения раствора яркость светорассеяния (табл. 1), и природа индукционного периода на основе этих наблюдений с ее качественной стороны могла считаться выясненной.

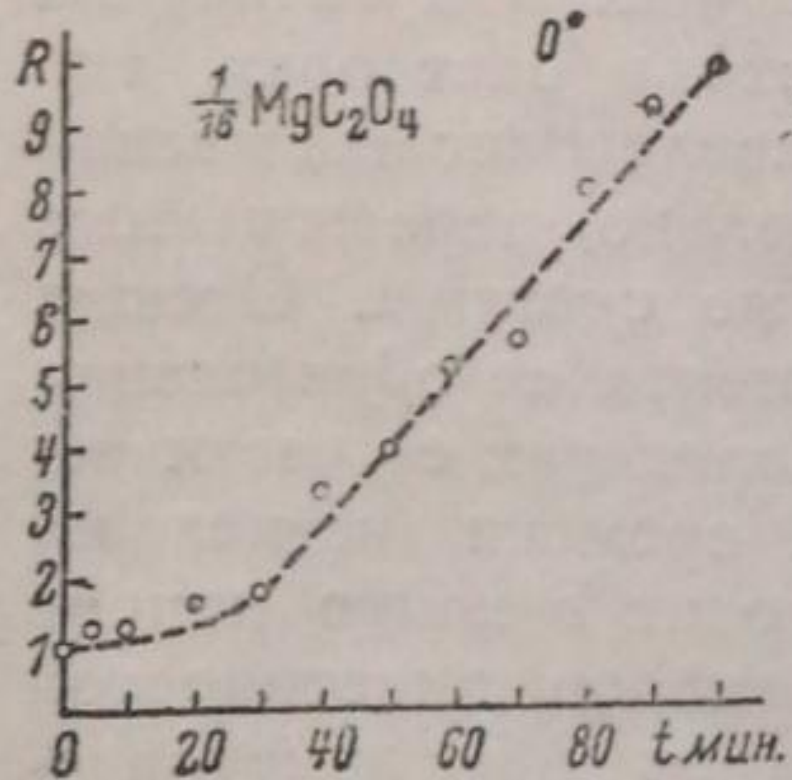


Рис. 1

Вначале казалось, что кривые яркости светорассеяния, качественно подтверждающие представление об агрегации частичек дисперсной фазы, не могут быть интерпретированы количественно в отношении числа или объемов частичек, поскольку закон светорассеяния выведен Рэлеем для монодисперсной фазы и для монохроматического света, т. е. для условий, отличных от имевшихся в наших наблюдениях. Однако, попытка расшифровки этих кривых привела к результатам, указывающим на ход агрегации в согласии с теорией коагуляции Смолуховского⁷ и Мюллера⁸, и тем самым к большему подтверждению правильности изложенных представлений о природе индукционного периода.

Кривые изменения интенсивности светорассеяния (единица — начальная яркость) во времени имеют частично плавный, непрерывно возрастающий криволинейный ход, затем переходят в прямые и остаются таковыми до конца индукционного периода.

На рис. 1 изображена кривая для пересыщенного раствора MgC_2O_4 1/16 моль/л при 0° как типичная; в табл. 2, 3, 4, 5, 6, 7 приведены для

прямолинейных участков кривых яркости, наблюдаемые ($R_{найд}$) и вычисленные ($R_{выч}$) по формуле:

$$R = a(t - t_1) + \beta,$$

где t — момент, с которого начинается прямолинейный ход кривых, β — наблюдаемые в этот момент яркости, a — угловые коэффициенты, вычисленные как средние значения $\frac{\Delta R}{\Delta t}$.

Таблица 1

t мин.	MgC_2O_4 (0°)	MgC_2O_4 (20°)	MgC_2O_4 (30°)	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbJ_2
0	1	1	1	1	1	1
5	1,2	1,5	4,3	—	—	—
10	1,3	3,2	8,0	1,01	1,01	1,03
15	—	6,9	26,7	—	—	—
20	1,6	12,7	64,0	1,02	1,02	1,08
25	—	17,6	80,0	—	—	—
30	1,8	36,4	—	1,05	1,03	1,22
35	—	51,0	160,0	—	—	—
40	3,4	—	—	1,08	1,04	1,68
45	—	110,9	213,3	—	—	—
50	4,0	—	—	1,11	1,30	1,84
55	—	120,9	—	—	—	—
60	5,3	—	—	1,30	1,50	2,14
65	—	—	—	—	—	—
70	5,7	—	—	1,34	1,62	—
75	—	—	—	—	—	—
80	8,0	—	—	1,47	1,79	—
85	—	—	—	—	—	—
90	9,3	—	—	1,56	1,86	—
95	—	—	—	—	—	—
100	9,8	—	—	1,64	1,90	—
105	—	—	—	—	—	—
110	—	—	—	1,87	1,93	—
115	—	—	—	—	—	—
120	—	—	—	2,00	2,00	—
125	—	—	—	—	—	—
130	—	—	—	2,32	2,12	—
135	—	—	—	—	—	—
140	—	—	—	2,53	2,24	—

Таблица 2

MgC_2O_4 1/16 моль/л 0°

$a = 0,014; \beta = 1,8; t_1 = 30$

t	$R_{найд}$	$R_{выч}$
30	1,8	1,84
40	3,4	2,94
50	4	4,08
60	5,3	5,22
70	5,7	6,36
80	8	7,5
90	8,4	8,64
100	9,8	9,78

Таблица 3

MgC_2O_4 1/16 моль/л 20°

$a = 3,42; \beta = 17,6; t_1 = 25$

t	$R_{найд}$	$R_{выч}$
25	17,6	17,6
30	36,4	34,7
35	51,0	51,8
45	111,0	86
55	121,0	120,2

Таблица 4

MgC₂O₄ 1/16 моль/л 30° $\alpha = 5,54; \beta = 8; t_1 = 10$

t	$R_{найд}$	$R_{выч}$
10	8	8
15	26,7	35,2
20	64	63,4
25	80	91,1
35	160	146,5
45	213	211,9

Таблица 5

PbCl₂ $\alpha = 0,0149; \beta = 1,34; t_1 = 76$

t	$R_{найд}$	$R_{выч}$
70	1,34	1,34
80	1,47	1,49
90	1,56	1,64
100	1,64	1,79
110	1,85	1,94
120	2,00	2,09
130	2,32	2,24
140	2,53	2,39

Таблица 6

PbBr₂ $\alpha = 0,011; \beta = 1,30; t_1 = 50$

t	$R_{найд}$	$R_{выч}$
50	1,30	1,30
60	1,50	1,41
70	1,62	1,52
80	1,79	1,63
90	1,86	1,74
100	1,90	1,85
110	1,93	1,96
120	2,00	2,07
130	2,12	2,18
140	2,24	2,29

Таблица 7

PbJ₂ $\alpha = 0,0265; \beta = 1,08; t_1 = 20$

t	$R_{найд}$	$R_{выч}$
20	1,08	1,08
30	1,22	1,34
40	1,68	1,61
50	1,84	1,87
60	2,14	2,14

При условии постоянства значения ν яркость светорассеяния по формуле Рэлея есть функция независимых переменных ν и λ :

$$R = 9\pi \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{\nu \nu^2}{\lambda^4} I_\lambda,$$

где n_1 — показатель преломления вещества дисперсной фазы, n_2 — показатель преломления среды, ν — число частиц объема ν в единице объема, λ — длина волны падающего света, I_λ — его интенсивность.

Для монохроматического света данной интенсивности формула Рэлея может быть переписана следующим образом:

$$R = \text{const } \nu \nu^2 f(\lambda).$$

Представляется вероятным, что при освещении раствора белым светом

$$R = \text{const } \nu \nu^2 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) d\lambda.$$

При рассеянии света полидисперсной фазой с объемами частичек $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m$ и числом $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m$ мы наблюдаем некоторый интегральный эффект, где

$$R = \text{const } \varphi(\nu_1 \nu_1^2, \nu_2 \nu_2^2, \dots, \nu_m \nu_m^2) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) d\lambda.$$

Простейшим предположением было бы, что

$$f(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_m v_m^2) = \sum_{\nu=\nu_1; v=v_1}^{\nu=\nu_m; v=v_m} \nu v^2,$$

однако, если мы откажемся от каких-либо предположений, то это не повлияет на наши выводы.

При нефелометрических наблюдениях, проводившихся нами в одном из двух сосудов, находился стандарт сравнения, ширина щели которого a_c не изменялась, ширина же щели перед сосудом с раствором a_p суживалась или расширялась до уравнения яркостей. Следовательно, яркость светорассеивания раствора R_p и стандарта R_c могут быть соответственно выражены равенствами:

$$R_p = a_p \text{ const } \varphi(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2)(p) \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} f(\lambda) d\lambda;$$

$$R_c = a_c \text{ const } \varphi(\nu'_1 v'^2_1, \nu'_2 v'^2_2, \dots, \nu'_m v'^2_m)(c) \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} f(\lambda) d\lambda.$$

По существу нефелометрических наблюдений для любого момента времени t мы имеем:

$$a_{pt} \text{ const } \varphi(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2)(p) \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} f(\lambda) d\lambda =$$

$$= a_c \text{ const } \varphi(\nu'_1 v'^2_1, \nu'_2 v'^2_2, \dots, \nu'_m v'^2_m)(c) \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} f(\lambda) d\lambda.$$

или

$$a_{pt} = \frac{\text{const}_1}{\varphi(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2)}.$$

Строя наши кривые, мы сравнивали яркости (обратно пропорциональные a_p) с начальной яркостью и находили яркость в момент времени $t - R_t$, делением a_{p_0} , относящегося к началу наблюдения, на a_{pt} , относящегося к моменту времени t :

$$R_t = \frac{a_{p_0}}{a_{pt}}.$$

Если соответствующие значения $\varphi(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2)$ мы отметим значками o и t , то

$$R_t = \frac{\text{const}_1}{\varphi_0(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2)} : \frac{\text{const}_1}{\varphi_t(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2)} = \frac{\varphi_t(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2)}{\varphi_0(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2)},$$

и так как знаменатель в последней дроби остается неизменным для всех значений R_t , то

$$R_t = K \varphi_t(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2).$$

Следовательно, наши цифровые данные показывают ход изменения $K \varphi(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2)$, и мы видим, что с некоторого момента времени t_1 эта функция принимает вид:

$$R = K \varphi(\nu_1 v_1^2, \nu_2 v_2^2, \dots, \nu_x v_x^2) = a(t - t_1) + \beta,$$

где a , t и β — постоянные.

Если мы теперь обратимся к уравнению Смолуховского⁷

$$\Sigma v = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T}},$$

где Σv — число частиц агрегирующей дисперсной фазы в момент времени t , v_0 — начальное число частиц, T — некоторая постоянная, то увидим, что она дает возможность выразить в зависимости от времени средний объем частиц \bar{v} в том случае, когда они при агрегации входят в тесное непосредственное соприкосновение, образуя новые индивидуальные кристаллики. Тогда $\Sigma v\bar{v}$ будет сохранять постоянное значение в течение всего процесса агрегации и, следовательно:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{\Sigma v\bar{v}}{\Sigma v} = \Sigma v\bar{v} : \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T}} = \frac{\Sigma v\bar{v} \left(1 + \frac{t}{T}\right)}{v_0} = \\ &= \frac{\Sigma v\bar{v}}{v_0} t + \frac{\Sigma v\bar{v}}{v_0} = a_1 t + \beta_1, \end{aligned}$$

где a_1 и β_1 — постоянные.

Другими словами, следствием выведенной Смолуховским зависимости числа частиц агрегирующей дисперсной фазы от времени является линейная зависимость от времени среднего объема частиц.

Этот вывод из уравнения Смолуховского дает основание считать, что

$$R = K\varphi(v_1 v_1^2, v_2 v_2^2, \dots, v_x v_x^2)$$

с момента времени t_1 принимает линейный ход по той причине, что дисперсная фаза делается монодисперсной или весьма приближается к монодисперсности, так как какой бы вид ни имела

$$\varphi(v_1 v_1^2, v_2 v_2^2, \dots, v_x v_x^2),$$

она должна для случая, когда

$$v_1 \approx v_2 \approx \dots \approx v_x \approx \bar{v},$$

принимать соответственно установленной Рэлеем зависимости R от v вид:

$$R = K v \bar{v}^2 = K v \bar{v} \cdot \bar{v} = K_1 \bar{v}.$$

Поскольку же v изменяется в линейной зависимости от t , по тому же закону с момента времени t_1 , т. е. с того момента, когда частички делаются весьма близкими по размерам, должно изменяться и $R = K_1 \bar{v}$.

Соответственно изложенному выше криволинейные участки кривых R отображают полидисперсность фазы до момента времени t_1 , так как в той стадии процесса, когда

$$v_1 \neq v_2 \neq \dots \neq v_x \neq \bar{v}, R = K\varphi(v_1 v_1^2, v_2 v_2^2, \dots, v_x v_x^2),$$

не может изменяться по линейному закону, если даже она имеет простейший вид $R = K \Sigma v v^2$.

Это следует из того, что $\Sigma v v^2 \neq \bar{v} \Sigma v v$ и может отличаться от $\bar{v} \Sigma v v$ при постоянном значении $\Sigma v v$ весьма различным образом, так как вообще

$$\frac{\Sigma v v^2}{\bar{v} \Sigma v v} = \gamma,$$

где γ может принимать очень большое число различных значений (от единицы до некоторого максимального), определяемых гетеродисперсностью фазы.

Изложенное рассмотрение участков кривых R , соответствующих ранним и более поздним стадиям агрегации дисперсной фазы, приводит к следующим представлениям о ее ходе.

Частички, образующиеся из молекул растворенного вещества в момент образования пересыщенного раствора, агрегируют друг с другом и дают полидисперсную фазу. Полидисперсная фаза вследствие роста более крупных частичек за счет мелких приближается к монодисперсности и в этом состоянии остается до конца процесса.

Экспериментальным подтверждением перехода дисперсной фазы от полидисперсности к монодисперсности могут служить описанные Иенсеном¹ результаты измерений кристалликов CaF_2 , выделявшихся из пересыщенных растворов: „в осадке, полученном из данного раствора, все частицы, в пределах точности, с которой можно измерять с помощью окуляра такие маленькие частицы, имеют одинаковые размеры“.

Вместе с тем представление о переходе от полидисперсности к монодисперсности согласуется с теоретическими выводами Мюллера⁸ о ходе агрегации полидисперсных коллоидов: „кривые Σv_i , охватываемые кривой Σv , имеют ход, совершенно аналогичный кривым, и в случае монодисперсного (в начале коагуляции — Е. П.) золя“.

Выводы

1. Пересыщенные растворы, имеющие индукционный период кристаллизации, являются гетерогенными системами.

2. Индукционный период кристаллизации есть время, в течение которого происходит агрегация частичек дисперсной фазы до потери ими кинетической устойчивости.

3. Выводы эти (пп. 1 и 2) подтверждаются установленным ранее постоянством значения $[\text{Mg}'] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4'']$ в растворах MgC_2O_4 различных степеней пересыщенности и непрерывным до видимого помутнения увеличением яркости светорассеяния растворов MgC_2O_4 , PbCl_2 , PbBr_2 и PbJ_2 , описанным в настоящей работе.

4. Криволинейный ход зависимости яркости от времени в начальных стадиях индукционного периода и прямолинейный в более поздних объясняется переходом дисперсной фазы от полидисперсности к монодисперсности в согласии с теорией коагуляции Смолуховского, распространенной Мюллером на полидисперсные системы.

5. Из уравнения Смолуховского для зависимости числа частиц от t следует, что при постоянстве Σv средний объем частиц коагулирующей дисперсной фазы должен находиться в линейной зависимости от времени.

Экспериментальная часть работы проводилась совместно с студентами САГУ К. Асамовым (MgC_2O_4) и К. Костылевым (PbCl_2 , PbBr_2 и PbJ_2).

Ташкент
Среднеазиатский государственный
университет
Лаборатория неорганической химии

Поступило в редакцию
21 июня 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Tovborg Jenssen, Z. physik. Chem., 180, 93, 1937.
2. A. N. Campbell a. A. J. R. Campbell, Trans. of the Farad. Soc., 33, 249, 1937.
3. W. M. Fischer, Z. allg. anorg. Chem., 145, 311, 1925.
4. Z. Hermann, Z. allg. anorg. Chem., 182, 395, 184, 289, 1929.
5. Е. Познер, Журнал прикл. химии, 9, 2284, 1936.
6. L. — В. I, I, 678, 1923.
7. M. Smoluchowski, Z. physik. Chem., 92, 129, 1918.
8. H. Müller, Kolloidchemische Beihefte, 26, 257, 1928, цит. по перев. в сборнике „Коагуляция коллоидов“, ОНГИ, 71, 1936.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗОВ С ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ

В. А. Ройтер и В. А. Радченко

При рассмотрении химического взаимодействия газов с твердыми телами с образованием нелетучих твердых продуктов принято обычно считать, что химический процесс протекает настолько быстро по сравнению со скоростью диффузии¹⁾ газа через слой продуктов реакции, что скорость всего процесса определяется исключительно скоростью диффузии. Между тем опыт показывает, что это далеко не так, в особенности в первый период реакции, представляющий часто наибольший практический интерес. При применении уравнений для скорости диффузии допускают обычно упрощения: например, принимают линейный характер падения концентрации газа в слое продукта реакции, пренебрегают часто постепенным уменьшением реагирующей поверхности, которое имеет место при зерненном поглотителе, и т. п.

В настоящей работе мы попытались вывести общее уравнение кинетики процесса химического связывания газов твердым зерненым поглотителем с образованием твердого продукта (хемосорбция), свободное от подобных допущений.

Мы полагаем, что процесс состоит из двух стадий: 1) диффузии газа к свежей поверхности зерна поглотителя и 2) химического связывания продиффундировавшего газа поверхностью поглотителя.

Для вывода общего кинетического уравнения суммарного процесса находим отдельно уравнение кинетики диффузии газа сквозь слой отработанного поглотителя и уравнение кинетики химического процесса. Совместное решение этих двух уравнений и дает нам искомое общее кинетическое уравнение.

Зерна поглотителя будем рассматривать условно в виде шаров одинакового диаметра и все дальнейшие расчеты произведем для одного зерна. Нетрудно видеть, что полученные результаты легко могут быть применены и ко всему объему поглотителя, если мы знаем величину его зерен.

Скорость диффузии можно выразить уравнением Фика:

$$\frac{dx}{dt} = -Ds \frac{dc}{d\rho}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, s — поверхность шара, c — концентрация газа, ρ — толщина отработанного поглотителя.

Приведенное уравнение справедливо для любой сферы внутри шара, так как никаких ограничительных условий не вводилось.

При стационарном протекании процесса диффузии сквозь любую, произвольно взятую внутри шара, концентрическую сферическую поверх-

1) Термином „диффузия“ мы в этой работе будем пользоваться как для обозначения собственно диффузии, так и для явления газопроницаемости сквозь пористые тела, так как не всегда имеются точные данные для отличия этих двух процессов друг от друга; вывод же общего уравнения аналогичен в обоих случаях.

ность') диффундирует внутрь шара одинаковое количество газа. Таким образом, скорость $\frac{dx}{dt}$ для данного момента времени во всех слоях одинакова.

Этих соображений достаточно для вывода уравнения диффузии внутрь шара, которое может быть непосредственно использовано при выводе кинетического уравнения.

Поступим следующим образом: пусть в данный момент времени зерно поглотителя радиусом r_0 отработано на некоторую глубину (рис. 1; свежее ядро зерна заштриховано).

Рассмотрим некоторую произвольную сферическую поверхность, лежащую на глубине ϱ (пунктир). Величина этой поверхности $S = 4\pi(r_0 - \varrho)^2$. Уравнение (1) для этой поверхности будет:

$$\frac{dx}{dt} = -4\pi D(r_0 - \varrho)^2 \frac{dc}{d\varrho}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) определим $\frac{dc}{d\varrho}$ и разделим переменные

$$dc = -\frac{\frac{dx}{dt} d\varrho}{4\pi D(r_0 - \varrho)^2}.$$

Проинтегрировав это выражение, считая, как выше было отмечено, $\frac{dx}{dt}$ независимым от ϱ , получаем:

$$c = -\frac{\frac{dx}{dt}}{4\pi D(r_0 - \varrho)} + \text{const.} \quad (3)$$

Но при $\varrho = 0$, $c = c_0$ (c_0 — концентрация газа на наружной поверхности зерна).

Отсюда

$$c_0 = -\frac{\frac{dx}{dt}}{4\pi D r_0} + \text{const}$$

и

$$\text{const} = c_0 + \frac{dx}{dt} \frac{1}{4\pi D r_0}. \quad (4)$$

Подставляя значение const из (4) в (3) получим:

$$\frac{dx}{dt} = 4\pi D r_0 (r_0 - \varrho) \frac{c_0 - c}{\varrho}. \quad (5)$$

Уравнение (5) справедливо для поверхности, лежащей на любой глубине отработанного слоя, и, следовательно, для самой внутренней поверхности отработанного слоя, т. е. для скорости диффузии газа сквозь всю толщу отработанного поглотителя к свежей поверхности зерна.

В этом случае ϱ — толщина отработанного слоя, а c — концентрация газа непосредственно у свежей поверхности зерна.

Полученное уравнение (5) скорости диффузии внутрь зерна свободно от каких-либо произвольных допущений о характере градиента падения концентрации по толщине слоя и учитывает уменьшение величины свежей поверхности зерна по мере проникновения газа в глубь последнего.

1) Лежащую, конечно, в толще отработанного поглотителя.

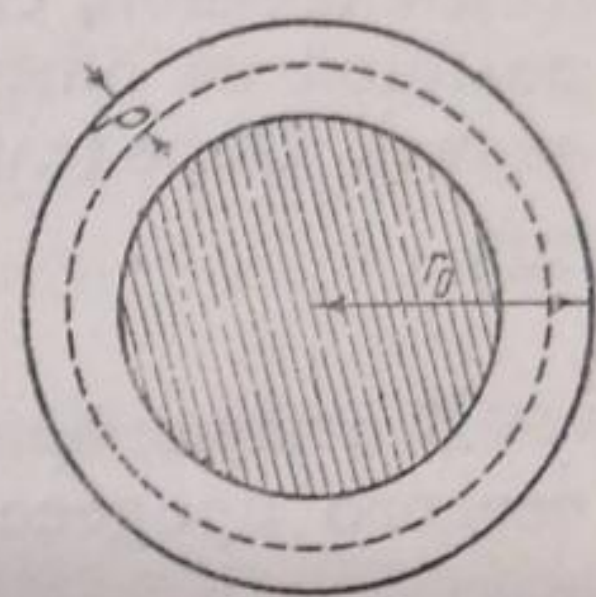


Рис. 1

Уравнение для скорости химического процесса связывания газа поглотителем на свежей поверхности зерна в общем виде (принимая порядок реакции первым) можно представить:

$$\frac{dy}{dt} = ksc \quad \text{или} \quad \frac{dy}{dt} = 4\pi k (r_0 - \varrho)^2 c. \quad (6)$$

Таким образом, для двух последовательных стадий процесса хемосорбции мы имеем два уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 4\pi D r_0 (r_0 - \varrho) \frac{c_0 - c}{\varrho} \text{ — диффузия,} \\ \frac{dy}{dt} &= 4\pi k (r_0 - \varrho)^2 c \text{ — химический процесс.} \end{aligned}$$

Величиной, связывающей оба эти уравнения и вместе с тем не определяемой на опыте, является c (концентрация газа у свежей поверхности зерна). Определим c из уравнения (5) и подставим в уравнение (6):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{4\pi D r_0 (r_0 - \varrho) c_0}{\varrho} - \frac{D r_0}{k \varrho (r_0 - \varrho)} \frac{dy}{dt}. \quad (7)$$

В стационарном состоянии скорости обеих стадий, диффузии и химического процесса должны быть практически равны друг другу и равны общей скорости хемосорбции $\frac{da}{dt}$. Отсюда, заменяя в уравнении (7) $\frac{dx}{dt}$ и $\frac{dy}{dt}$ на $\frac{da}{dt}$, после несложных преобразований получаем:

$$\frac{da}{dt} = \frac{4\pi (r_0 - \varrho)^2 r_0 D k c_0}{k \varrho (r_0 - \varrho) + D r_0}, \quad (8)$$

Уравнение (8), которое можно более кратко записать также в форме:

$$\frac{da}{dt} = \frac{D k r_0 c_0 s}{k \varrho (r_0 - \varrho) + D r_0},$$

является искомым общим кинетическим уравнением хемосорбции. Это уравнение синтезирует обе стадии процесса хемосорбции, протекающие одновременно и влияющие друг на друга.

Уравнение выведено для одного зерна. При желании использовать его для описания скорости процесса, отнесенной к единице массы поглотителя, например к 1 г, следует представить его в форме:

$$\frac{da}{dt} = n \frac{4\pi (r_0 - \varrho)^2 r_0 D k c_0}{k \varrho (r_0 - \varrho) + D r_0}, \quad (9)$$

где n — число зерен поглотителя, содержащееся в 1 г его.

Уравнение (8) может быть непосредственно использовано для обработки экспериментальных данных. Получая на опыте кривую зависимости a от t , определяют графически или аналитически $\frac{da}{dt}$ для различных значений a . Последние связаны с соответствующими значениями ϱ уравнением:

$$a = aV = 4\pi a \left(\frac{\varrho^3}{3} - r_0 \varrho^2 + r_0^2 \varrho \right), \quad (10)^1$$

где V — объем отработанной части зерна, а a — коэффициент, соответствующий максимальному количеству газа, которое может поглотить единица объема поглотителя (стехиометрическая активность поглотителя).

При желании использовать уравнение (8) при различных концентрациях газа необходимо учесть, что c_0 представляет собой не объемную

1) Практически удобно построить заранее график a, ϱ и пользоваться им для перехода от a к ϱ .

концентрацию газа, а концентрацию газа на поверхности зерна, следовательно, нужно принять во внимание эффект адсорбции газа поверхностью. В большинстве случаев c_0 достаточно удовлетворительно может быть выражено через c (объемную концентрацию) при помощи уравнения Фрейндлиха:

$$c_0 = \gamma c^{1/n}.$$

Во многих случаях более удобно пользоваться уравнением (8) в интегрированном виде. Интегрирование можно осуществить, заменив предварительно в уравнении (8) $\frac{da}{dt}$ на $\frac{d\varrho}{dt}$. Соотношение между этими производными находим, дифференцируя уравнение (10):

$$\frac{da}{dt} = 4\pi a (r_0 - \varrho)^2 \frac{d\varrho}{dt}. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (8), имеем:

$$\frac{d\varrho}{dt} = \frac{r_0 D k c_0}{a k \varrho (r_0 - \varrho) + a D r_0} \quad (12)$$

и, интегрируя (12) в пределах от 0 до ϱ и, естественно, от 0 до t , получаем:

$$\frac{r_0 D c_0 t}{a} = \frac{D}{k} r_0 \varrho + \frac{r_0}{2} \varrho^2 - \frac{\varrho^3}{3}. \quad (13)$$

При замене c_0 на c уравнение принимает вид:

$$\frac{r_0 D \gamma c^{1/n} t}{a} = \frac{D}{k} r_0 \varrho + \frac{r_0}{2} \varrho^2 - \frac{\varrho^3}{3}. \quad (14)$$

Данное уравнение легко может быть проверено на опыте [значения ϱ получаем из a по уравнению (10)] и дает возможность определить отношение коэффициента диффузии к константе скорости химического процесса $\frac{D}{k}$. Нетрудно видеть, что если изучена изотерма адсорбции газа на продукте реакции, т. е. известны значения γ и $\frac{1}{n}$, то легко определяются и значения D и k в отдельности. Значение показателя $\frac{1}{n}$ может быть, впрочем, определено и без специального изучения адсорбции из сопоставления кинетики хемосорбции при разных концентрациях газа.

Если опыт вести при постоянной концентрации газа и принять $r_0 = 1$ (изменив, соответственно, размерность и для ϱ и для a), уравнение (14) значительно упрощается и принимает вид:

$$At = \frac{D}{k} \varrho + \frac{\varrho^2}{2} - \frac{\varrho^3}{3}. \quad (15)$$

Приведенные уравнения были проверены на ряде случаев хемосорбции. Проверка дала хорошие результаты. Для примера приводим кривые кинетики хемосорбции хлористого водорода на одном из щелочных поглотителей (рис. 2). Видно хорошее совпадение экспериментальных точек с кривыми, нанесенными по уравнению (14). Показатель $\frac{1}{n}$ был вычислен равным 0,5. Отношение $\frac{D}{k} = 0,053$ оставалось постоянным для всех исследованных концентраций.

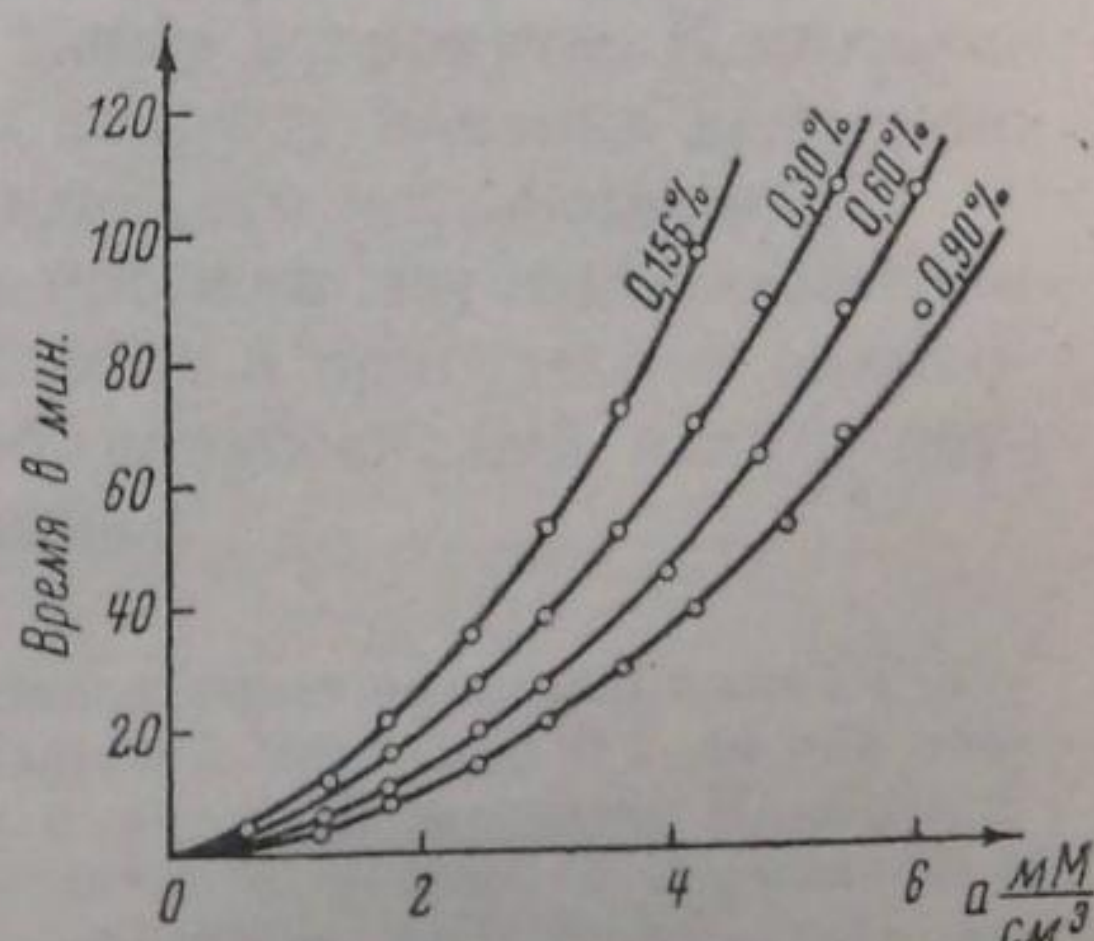


Рис. 2

Выводы

1. Дан вывод уравнения кинетики процесса химического поглощения газа твердым телом с образованием твердого продукта реакции.
2. Уравнение дает зависимость скорости реакции от времени, концентрации и величины зерна.
3. Уравнение позволяет определить отношение коэффициента диффузии газа и константы скорости химического процесса и расчленить, таким образом, соответствующие стадии процесса хемосорбции. При дополнительном изучении изотермы адсорбции на продуктах реакции является возможным определить и самые эти константы в отдельности.
4. Результаты проверки уравнения для поглощения HCl щелочным поглотителем показали хорошее согласие уравнения с опытом.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
им. акад. Л. В. Писаржевского

Поступило в редакцию
13 сентября 1938 г.

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОТАХ
В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

С. А. Плетенев и С. Л. Сосунов

Как было показано в ряде работ одного из нас с сотрудниками¹, процесс взаимодействия между металлом (медь, кадмий) и растворами окислителей [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , CuCl_2] подчиняется уравнению скорости реакции первого порядка, и скорость этого процесса регулируется скоростью диффузии. Изучение кинетики растворения металлов в кислотах, проводившееся другими авторами², не дало сколько-нибудь общих закономерностей, характеризующих кинетику этой реакции. По нашему мнению, причину получения разноречивых данных при изучении кинетики реакции растворения металла в кислотах следует искать в том, что выделяющийся в результате этой реакции на металлической пластинке водород поляризует эту пластинку (совершенно аналогично тому, как это имеет место при работе гальванического элемента), и скорость дальнейшего процесса растворения определяется не только скоростью диффузии к поверхности пластинки ионов водорода и скоростью элементарных реакций $2\text{H}^+ + \text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{H}$ и $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$, но и скоростью процесса деполяризации. Можно утверждать, что скорость процесса деполяризации не является бесконечно большой, а это приводит к невозможности подыскания какой-либо рациональной зависимости между скоростью растворения металла и концентрацией реагирующей с ним кислоты.

Нам представлялось по этой причине, что изучение кинетики реакции растворения металлов в кислотах в присутствии деполяризаторов может содействовать внесению ясности в этот вопрос.

В работах Кинга и его сотрудников³ вопросы растворения металлов в кислотах в присутствии окислителей были также затронуты. К сожалению, они не отличаются должной полнотой, и вопросу влияния деполяризаторов указанным автором не дано исчерпывающего истолкования.

Руководствуясь этими соображениями, мы провели изучение кинетики растворения цинка, кадмия и алюминия в кислотах в присутствии некоторых деполяризаторов (перекись водорода, бромноватокислый калий, дихромовокислый калий, марганцевокислый калий).

Методика работы сводилась к следующему. Цинковая пластинка размером 20 см² электролитически покрывалась ровным слоем цинка толщиной примерно 0,1 см для обеспечения возможно большей чистоты реагирующего с кислотой металла. Кадмиевые пластинки (той же поверхности) отливались из электролитного кадмия, а алюминиевые были вырезаны из слитка алюминия, подвергнутого в институте МОСВАМИ электролитической рафинировке в ванне Хупса. Приготовленные таким образом пластинки, края которых были защищены от растворения слоем воска, погружались в стакан с кислотой; он был помещен в термостат и снабжен мешалкой, скорость вращения которой строго регулировалась. Скорость реакции определялась путем титрования пробы раствора едкой щелочью.

Первые опыты, проведенные с цинковой пластинкой и серной кислотой, в которую в качестве деполяризатора добавлялась перекись водорода, показали, что, с точки зрения кинетики, реакция взаимодействия в этих условиях цинка с серной кислотой относится к реакциям первого порядка. Для подтверждения этого можно привести результат одного из опытов,

проделанных в целях установления порядка реакции, которые дали вполне согласные результаты (табл. 1).

Таблица 1

Условия опыта: температура 25° , концентрация H_2O_2 2,5 г-эка/л, скорость перемешивания — 350 оборотов мешалки в 1 мин, объем раствора $v = 700 \text{ см}^3$

Время от начала реакции в часах t	Концентрация H_2SO_4 в г-эка/л $a - x$	Константа скорости реакции $k = \frac{2,3v}{t} \lg \frac{a}{a-x}$
0	0,1960	—
0,5	0,1663	230
1,0	0,146	232
1,5	0,1208	225
2,0	0,1039	222
2,5	0,0886	222
3,0	0,0757	219
3,5	0,0653	217
4,0	0,0564	217

Изучение влияния на константу скорости реакции интенсивности перемешивания, повышения температуры и изменения вязкости среды показало, что кинетика растворения цинка в серной кислоте в присутствии перекиси водорода является диффузионной. Так, из табл. 2 видно, что константа скорости сильно изменяется в зависимости от интенсивности перемешивания; табл. 3 показывает, что повышение температуры на 10° вызывает увеличение скорости реакции примерно на 15%, т. е. в этом случае мы имеем температурный коэффициент скорости, характерный для реакции диффузионного типа, а из табл. 4 видно, что изменение константы скорости в зависимости от вязкости раствора отвечает равенству:

$$k\eta = \text{const}$$

(где k — константа скорости, а η — вязкость раствора), справедливому для всех изучавшихся ранее одним из нас реакций диффузионного типа¹.

Таблица 2

Влияние перемешивания на константу скорости растворения цинка в H_2SO_4 . Условия опыта: температура 25° , концентрация $\text{H}_2\text{O}_2 \sim 2,5$ г-эка/л, объем раствора $v = 700 \text{ см}^3$

Время от начала опыта в часах t	Концентрация H_2SO_4 в г-эка/л $a - x$	Константа скорости реакции $k = \frac{2,3v}{t} \lg \frac{a}{a-x}$
--------------------------------------	---	--

Скорость перемешивания — 400 оборотов мешалки в 1 мин.

0	0,176	—
0,5	0,140	228,7
1,0	0,105	229,9
1,5	0,080	259,9

Скорость перемешивания — 216 оборотов мешалки в 1 мин.

0	0,080	—
0,5	0,069	143,4
1,0	0,062	123,4
1,5	0,053	131,6

Т а б л и ц а 3

Влияние температуры на константу скорости растворения цинка в H_2SO_4 . Условия опыта: концентрация $H_2O_2 \sim 3$ г-экв/л. Скорость перемешивания—400 оборотов мешалки в 1 мин.

Время от начала опыта в часах t	Концентрация H_2SO_4 в г-экв/л $a - x$	Константа скорости реакции $k = \frac{2,3v}{t} \lg \frac{a}{a-x}$
Температура 25°		
0	0,153	—
0,5	0,118	256,8
1,0	0,090	256,9
		Средн. 256,8
Температура 35°		
0	0,090	—
0,5	0,066	293,4
1,0	0,049	295,7
		Средн. 295

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{295}{256,8} = 1,15.$$

Т а б л и ц а 4

Влияние вязкости раствора на константу скорости растворения цинка в H_2SO_4 . Условия опыта: температура 25°, концентрация $H_2O_2 \sim 2,5$ г-экв/л. Скорость перемешивания—400 оборотов мешалки в 1 мин.

Относительная вязкость раствора η	Среднее значение константы скорости k	$k\eta$
1,01	222,9	225
1,09	215,6	235
1,24	204,2	254
1,50	155,2	233
1,81	119,2	216

Изменение вязкости при опытах, результаты которых приведены в табл. 4, достигалось путем введения в исследуемый раствор различных количеств тростникового сахара. Приведенные в той же таблице значения вязкости (η) представляют собой относительную вязкость растворов по сравнению с водой, определенную по времени вытекания в вискозиметре Оствальда.

Далее нами была исследована зависимость константы скорости реакции от концентрации деполаризатора. Как видно из табл. 5 и рис. 1, по мере увеличения концентрации взятой для этих опытов в качестве деполаризатора H_2O_2 константа скорости реакции сперва растет (примерно линейно) с возрастанием концентрации перекиси водорода, а затем, достигнув определенного значения, делается независимой от концентрации.

С нашей точки зрения установленная зависимость является вполне закономерной, поскольку мы допускаем, что скорость взаимодействия между металлом и кислотой тормозится водородной поляризацией; чем выше концентрация прибавляемого деполаризатора (в данном случае перекиси водорода) тем, естественно, скорее происходит процесс деполя-

ризации, тем бóльшая часть поверхности реагирующего металла освобождается от являющегося продуктом основной реакции водорода; при больших концентрациях деполяризатора устранение водорода происходит достаточно быстро со всей поверхности реагирующего металла, в силу чего дальнейшее возрастание концентрации деполяризатора перестает оказывать влияние на константу скорости основной реакции (взаимодействие металла с кислотой). Как видно из табл. 6 и рис. 1, совершенно аналогичная картина имеет место при растворении цинка в серной кислоте в присутствии в качестве деполяризатора бромноватокислого калия, причем предельное значение константы скорости очень близко к таковому, полученному при применении в качестве деполяризатора перекиси водорода.

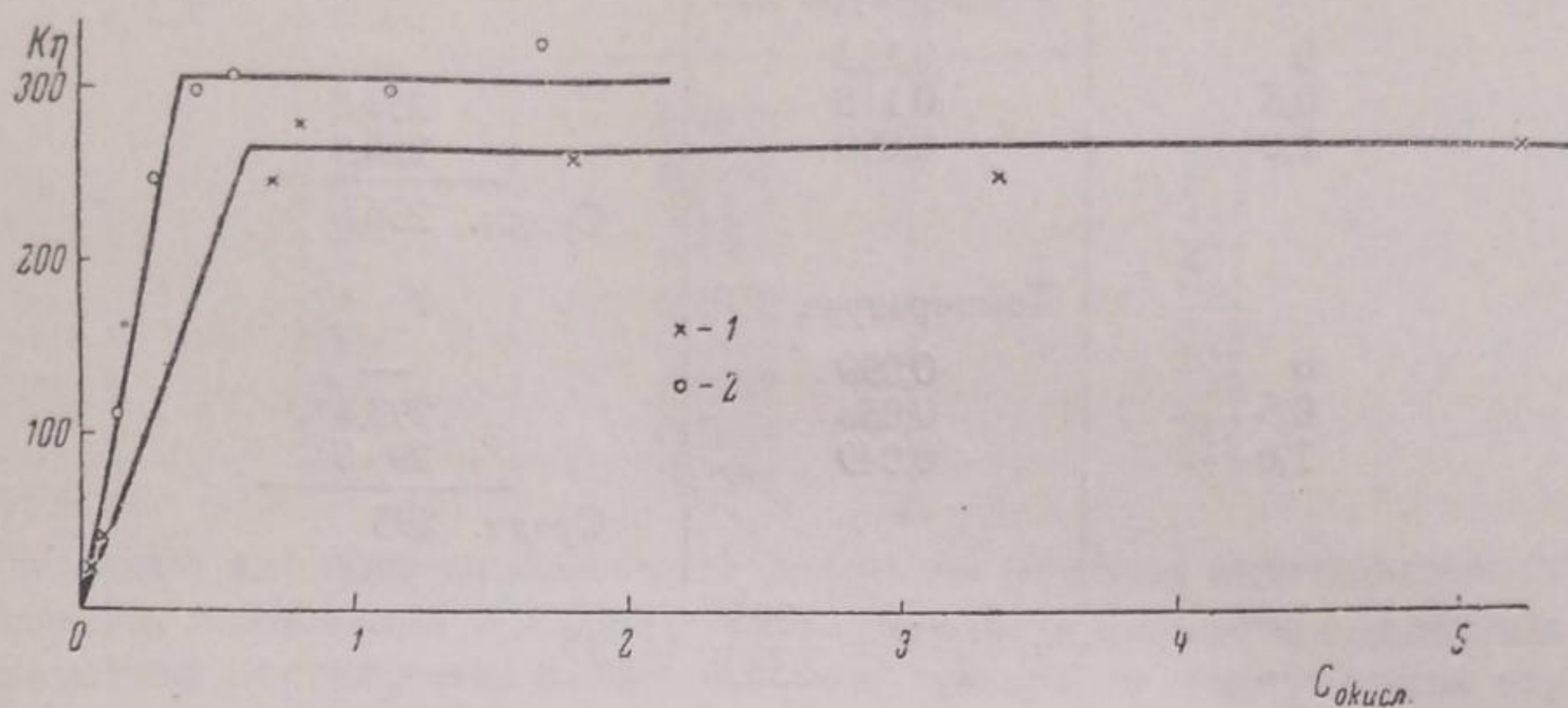


Рис. 1. 1 — растворение цинка в серной кислоте с H_2O_2 ; 2 — растворение цинка в серной кислоте с броматом калия

Таблица 5

Влияние концентрации H_2O_2 на константу скорости растворения цинка в H_2SO_4 . Условия опыта: температура 25° , скорость перемешивания — 360 оборотов мешалки в 1 мин.

Концентрация H_2O_2 в г-экв/л C	Среднее значение константы скорости k	Относительная вязкость раствора η	$k\eta$
0,035	20,4	1,05	21,4
0,08	39,0	1,05	41
0,25	106,9	1,05	112
0,69	234,2	1,05	246
0,79	267,9	1,05	281
1,78	226,9	1,16	263
3,35	203,4	1,22	248
5,22	219,0	1,22	267

Таблица 6

Влияние концентрации бромноватокислого калия на константу скорости растворения цинка в H_2SO_4 . Условия опыта: температура 25° , скорость перемешивания — 360 оборотов мешалки в 1 мин.

Концентрация $KBrO_3$ в г-экв/л C	Среднее значение константы скорости k	Относительная вязкость раствора η	$k\eta$
0,14	111,2	1,00	111,2
0,28	248,8	1,00	248,8
0,42	299,2	1,00	299,2
0,56	307,6	1,00	307,6
1,12	299,2	1,00	299,2
1,68	317,2	1,02	323,5

Таблица 7

Влияние концентрации двуххромовокислого калия на константу скорости растворения цинка в H_2SO_4 . Условия опыта: температура 25° , скорость перемешивания — 360 оборотов мешалки в 1 мин.

Концентрация C	Среднее значение константы скорости k
0,01	11,8
0,02	23,5
0,06	66,6
0,10	87,7
0,20	53,0
0,60	54,7
1,00	90,2

На поверхности цинковой пластинки образуется серовато-желтая пленка

Попытки подтвердить установленную закономерность, применяя при растворении цинка в серной кислоте в качестве депполяризатора двуххромовокислый калий и марганцевоокислый калий, не привели к положительным результатам. Как видно из табл. 7, в случае применения в качестве депполяризатора двуххромовокислого калия, константа скорости растворения сперва ра-

стет, как обычно, с повышением концентрации депполяризатора, но при дальнейшем росте концентрации последнего, прежде чем будет достигнуто предельное значение константы скорости, после чего скорость делается независимой от концентрации депполяризатора, константа скорости внезапно падает. Одновременно с этим цинковая пластинка покрывается серо-желтой пленкой, состоящей из продуктов раскисления $K_2Cr_2O_7$. Примерно тот же результат, только и для весьма низких концентраций, был получен при применении в качестве депполяризатора марганцевоокислого калия.

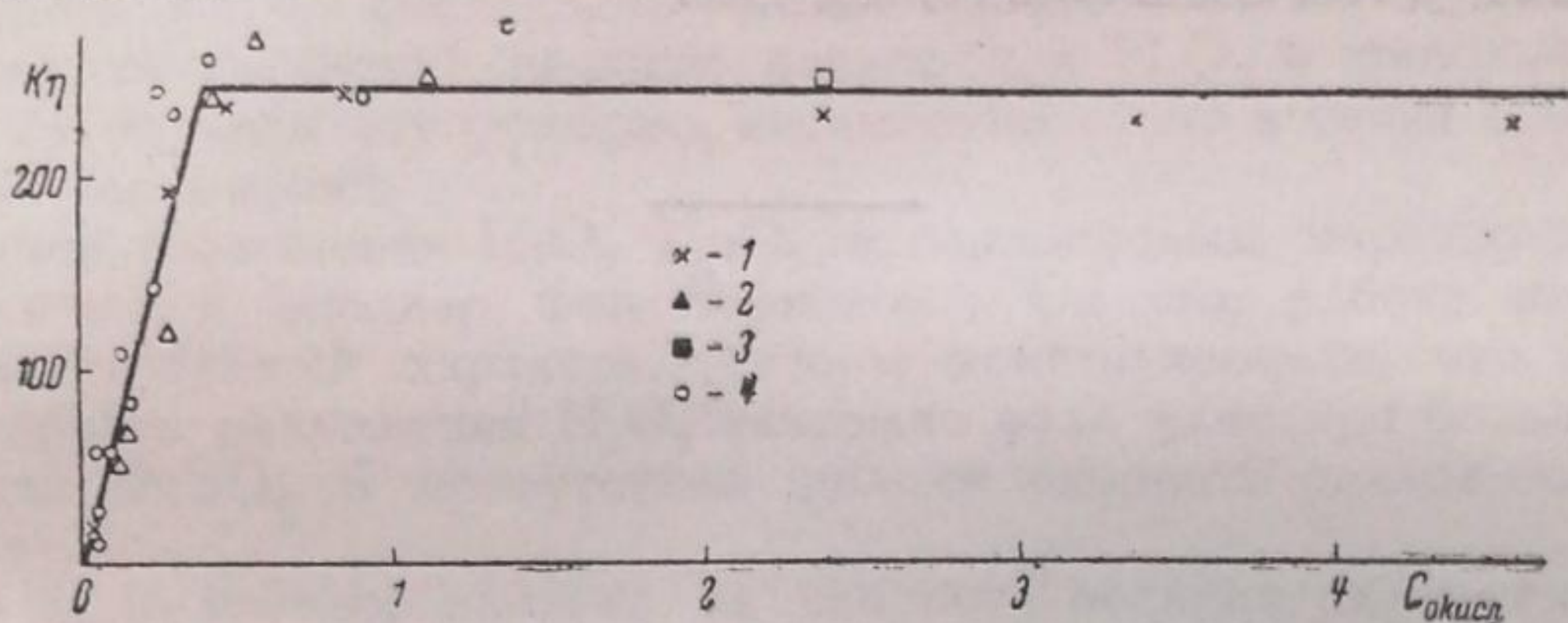


Рис. 2. 1 — растворение кадмия в серной кислоте с H_2O_2 ; 2 — растворение кадмия в серной кислоте с броматом калия; 3 — растворение кадмия в соляной кислоте с H_2O_2 ; 4 — растворение алюминия в соляной кислоте с H_2O_2

Проведенные затем опыты по кинетике растворения кадмия в серной и соляной кислотах и алюминия в соляной кислоте в присутствии депполяризаторов (H_2O_2 , $KBrO_3$) дали совершенно аналогичные приведенным выше результаты. Реакции растворения и этих металлов в указанных условиях оказались также диффузионными, подчиняющимися уравнению скорости реакции первого порядка. Как видно из рис. 2, где представлена зависимость константы скорости растворения кадмия и алюминия в кислоте от концентрации депполяризатора, установленная применительно к процессу растворения цинка в кислоте закономерность соблюдается и в случае этих металлов: константа скорости по мере роста концентрации депполяризатора растет, достигая при больших концентрациях предельного значения.

Выводы

1. Исследована кинетика растворения цинка, кадмия и алюминия в кислотах в присутствии окислителей.
2. Показано, что реакция растворения металлов в указанных условиях подчиняется уравнению скорости реакции первого порядка и что скорость растворения регулируется скоростью диффузии.

3. Сделано предположение о том, что процесс растворения металлов в кислоте тормозится водородной поляризацией.

4. Сделанное предположение подтверждено установлением зависимости между константой скорости растворения металла и концентрацией деполяризатора: показано, что по мере повышения концентрации деполяризатора константа скорости растворения металла в кислоте растет, стремясь к некоторому предельному значению, отвечающему полному устранению поляризации.

Московский полиграфический
институт
Лаборатория физической и коллоидной
химии

Поступило в редакцию
7 января 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Плетенев и В. Н. Розов, *Z. Elektrochem.*, **40**, 600, 1934; Журнал прикл. химии, **5**, 413, 1935; С. А. Плетенев и С. А. Павлов, Журнал прикл. химии, **10**, 1957, 1937; Г. Н. Кашкарова, Дипломная работа, выполненная в Институте тонкой химической технологии под руков. С. А. Плетенева.
2. M. Centnerszwer, *Z. physik. Chem.*, **141**, 297, 1929; M. Centnerszwer u. M. Straumanis, *Z. physik. Chem.*, **167**, 421, 1933.
3. C. V. King a. M. Braverman, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1744, 1932; C. V. King a. M. Schack, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1212, 1935; C. V. King a. L. Weidenhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 602, 1936.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ H_2O_2 СОЕДИНЕНИЯМИ МАРГАНЦА

О. В. Альтшулер, Б. А. Коновалова, Н. Н. Петин

Каталитическое разложение H_2O_2 под действием различных солей металлов, как показывает ряд работ, сделанных в нашей лаборатории, в большинстве случаев протекает наиболее сложно, если металл может образовывать несколько окислов. Таковы, например, реакции с солями Mo^1 и Cr^2 , которые в растворе H_2O_2 дают два или несколько промежуточных продуктов.

Из чисто гетерогенных реакций следует упомянуть реакцию с соединениями меди в щелочной среде³.

С этой точки зрения, соединения Mn представляют несомненный интерес, ибо, как показывают литературные данные⁴, при окислении соли марганца перекисью водорода в щелочной среде получается значительное число соединений высшей валентности. Очевидно, что механизм каталитической реакции разложения H_2O_2 в щелочной среде, в какой мы изучали эту реакцию, несомненно стоит в связи с образованием этих соединений.

Кинетика разложения H_2O_2 MnO_2 и сернокислым марганцем изучалась Бредигом и Мюллер фон Бернеком⁵. Однако, работа эта носит только качественный характер. Авторы констатировали, что в кислой среде скорость разложения H_2O_2 ничтожно мала даже при больших концентрациях $MnSO_4$. В присутствии щелочи скорость разложения резко возрастает.

Нами было изучено влияние на скорость реакции разложения H_2O_2 исходной концентрации H_2O_2 , концентрации $NaOH$ и катализатора. Кроме того поставлен ряд опытов с кристаллической MnO_2 .

Методика

Кинетика разложения H_2O_2 в присутствии солей Mn нами изучалась газометрически при $24,5^\circ$. Употребляемая H_2O_2 была фирмы Мерк, абсолютно бескислотная. $NaOH$ и $MnSO_4$ — химически чистые. За меру каталитического действия принимались абсолютные величины средней скорости или константы скоростей, вычисленные по уравнению первого порядка, где это было возможно.

В дальнейшем приняты следующие обозначения: $C_{H_2O_2}$ — концентрация H_2O_2 в г-экв/л, C_{NaOH} — концентрация едкого натрия; C_{MnSO_4} — концентрация сернокислого марганца; $\frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1}$ — средняя скорость разложения H_2O_2 , соответствующая средней концентрации ее в реакционной смеси за данный промежуток времени; $\frac{C_1 + C_2}{2}$ — средняя концентрация H_2O_2 ; K — константа скорости первого порядка.

Экспериментальная часть

Скорость каждой истинно каталитической реакции (если образование промежуточного продукта происходит мгновенно и обратимо) при сохранении всех прочих условий (температуры, концентрации катализатора, кислотности среды) неизменными, должна однозначно определяться наличной концентрацией субстрата. Это условие, однако, не сохраняется для

катализа H_2O_2 сернистым марганцем, как и для целого ряда других катализаторов, главным образом при совместном их действии.

Результаты опытов, в которых начальная концентрация H_2O_2 менялась от $0,7N$ до $0,2N$, приведены на рис. 1.

По оси абсцисс отложены значения $\frac{C_1 + C_2}{2}$, по оси ординат — средняя скорость. Кривые расходятся тем более резко, чем больше разница между начальной концентрацией H_2O_2 . Это равно справедливо как для

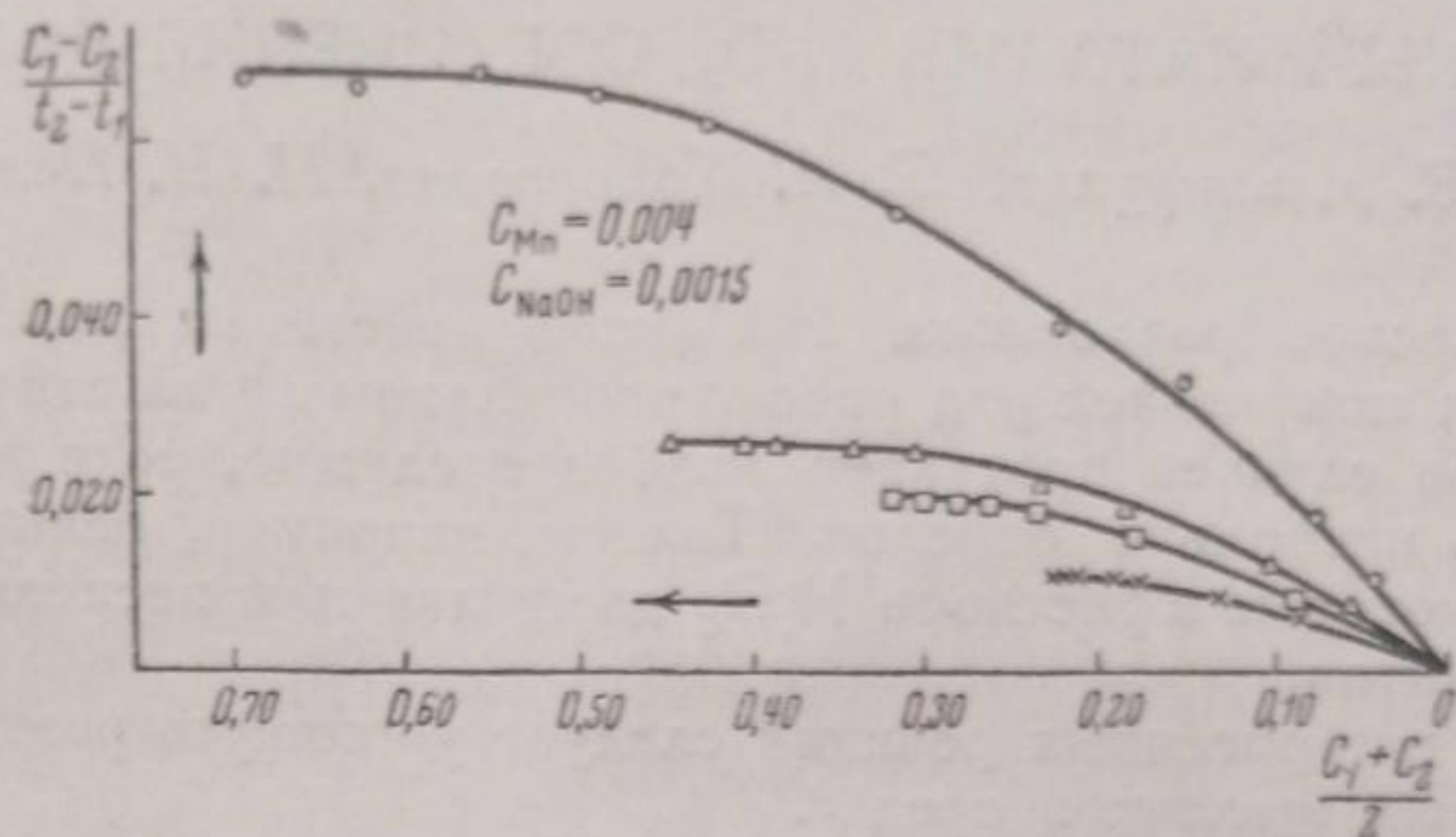


Рис. 1

опытов, в которых катализ протекал в „нейтральной“ среде, так и для опытов со свободными гидроксильными ионами в растворе. На рис. 2 концентрация Mn^{2+} вдвое больше, чем в опытах, данные которых приведены на рис. 1, концентрация NaOH несколько меньше, а концентрация H_2O_2

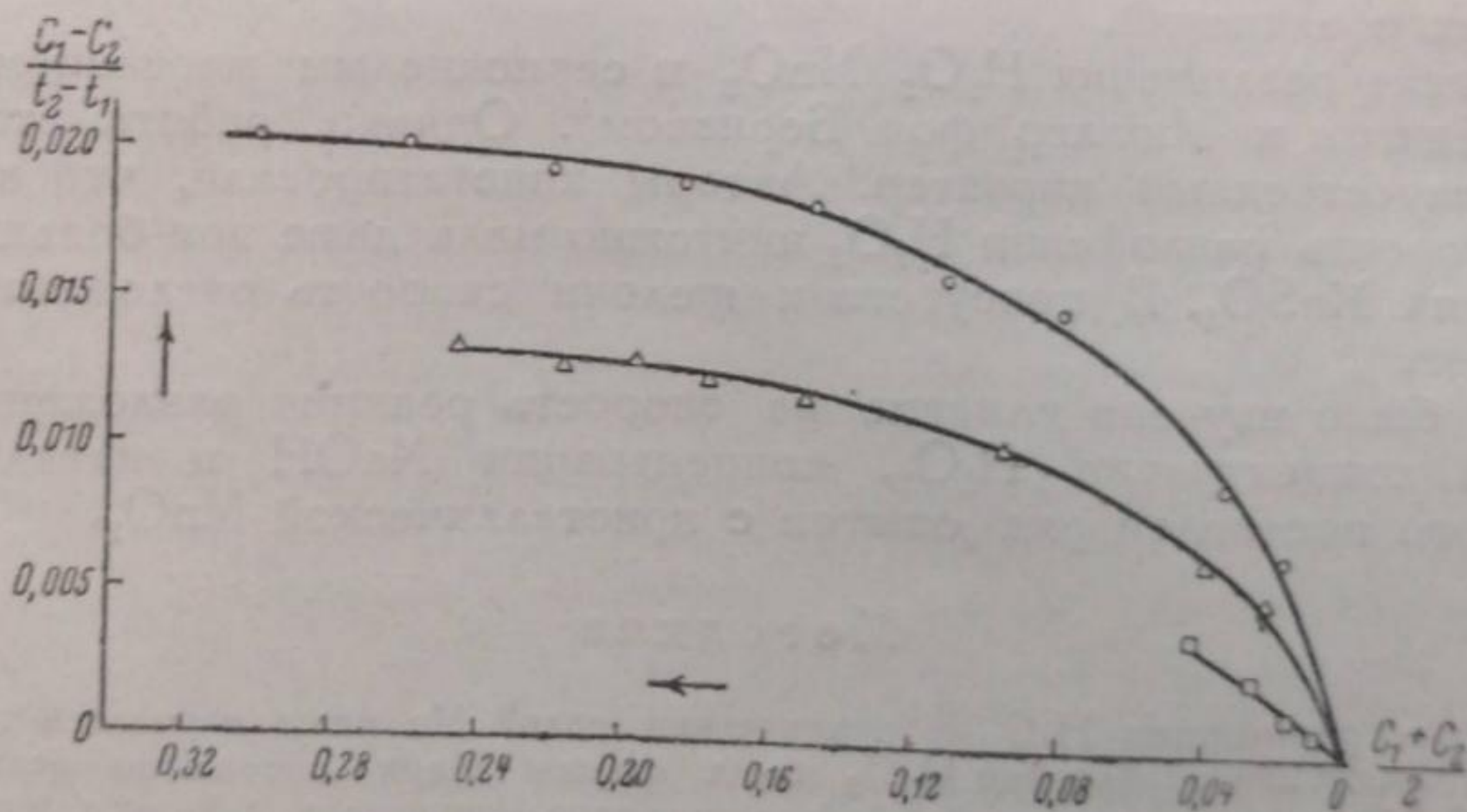


Рис. 2

меняется от $0,32$ до $0,04$. Несмотря на изменение условий, влияние начальной концентрации H_2O_2 сказывается в одном и том же направлении.

Как показывает ход кривых, только в самом конце реакции, при остающейся малой концентрации H_2O_2 наблюдается линейная зависимость. В начальный же период скорость реакции не зависит от концентрации H_2O_2 . По мере исчезновения H_2O_2 , вследствие ее разложения, реакция постепенно переходит от нулевого к первому порядку.

Горизонтальный участок кривой тем больше, чем больше начальная концентрация H_2O_2 .

Объяснение наблюдаемой зависимости скорости от начальной концентрации H_2O_2 следовало искать либо в неприменимости представления о моментальном и обратимом образовании промежуточного вещества, либо в различной степени дисперсности образующегося при воздействии различной концентрации H_2O_2 осадка микрогетерогенного катализатора.

Чтобы выяснить правильность того или другого предположения, нами была проведена серия повторных опытов. Результаты их представлены на рис. 3.

На этом рисунке кривые двух опытов, отличающихся различной начальной концентрацией H_2O_2 , резко расходятся; причем, как об этом уже говорилось, кривая с большей концентрацией лежит выше кривой с меньшей начальной концентрацией H_2O_2 .

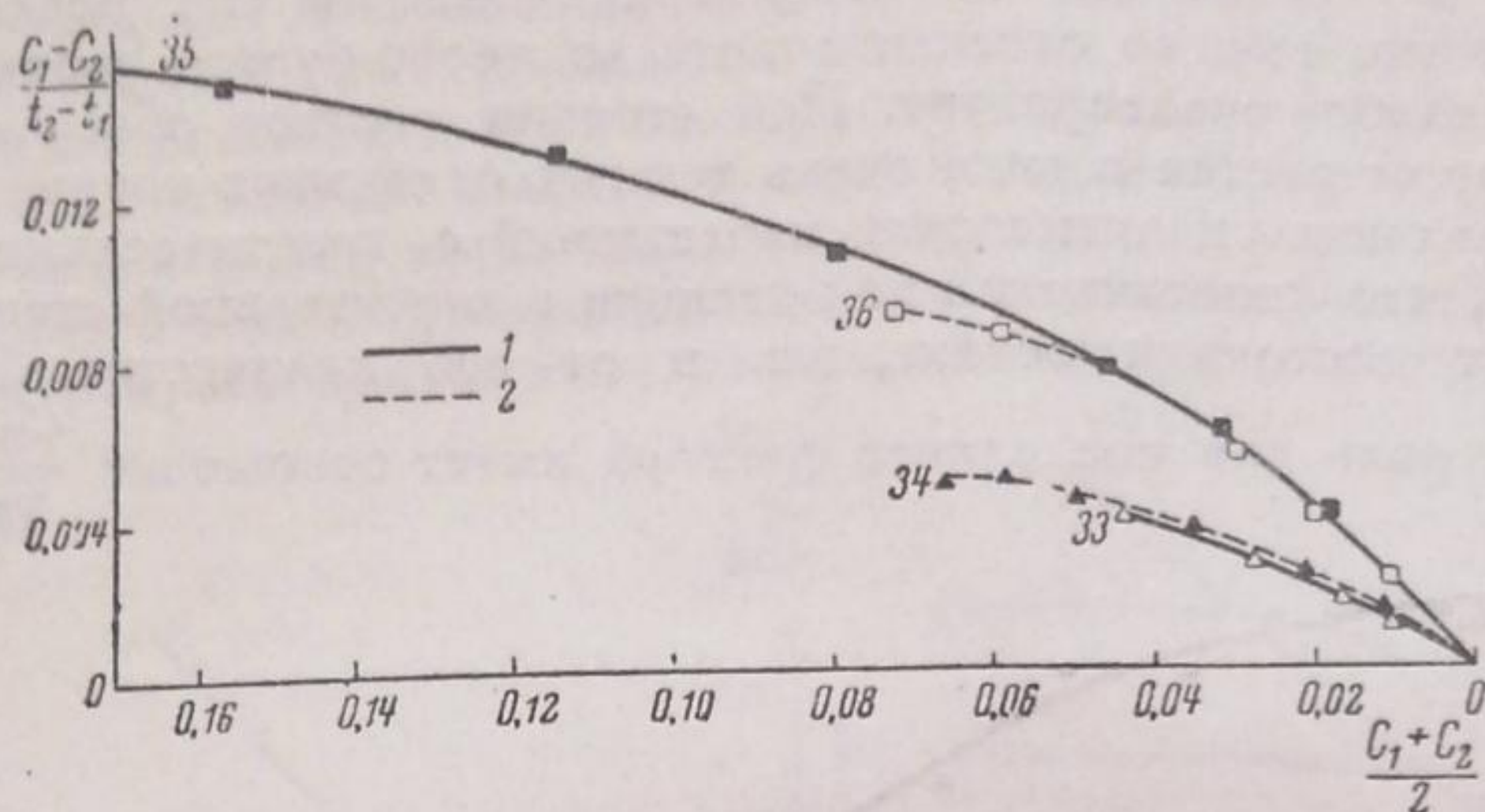


Рис. 3. 1 — первоначальные опыты; 2 — повторные опыты.
 $C_{H_2O_2}$: 35 — 0,4196; 33 — 0,0555; 36 — 0,0836; 34 — 0,0836

По окончании реакции в реакционную смесь были внесены новые порции H_2O_2 одинаковой концентрации. Кривые 34 и 36 на рис. 3 иллюстрируют кинетический ход этих повторных опытов. Эти кривые не налагаются друг на друга, но практически совпадают с кривыми соответствующих первых опытов.

Таким образом, несмотря на одинаковую концентрацию $NaOH$ и $MnSO_4$, осадок, образующийся в реакционной смеси

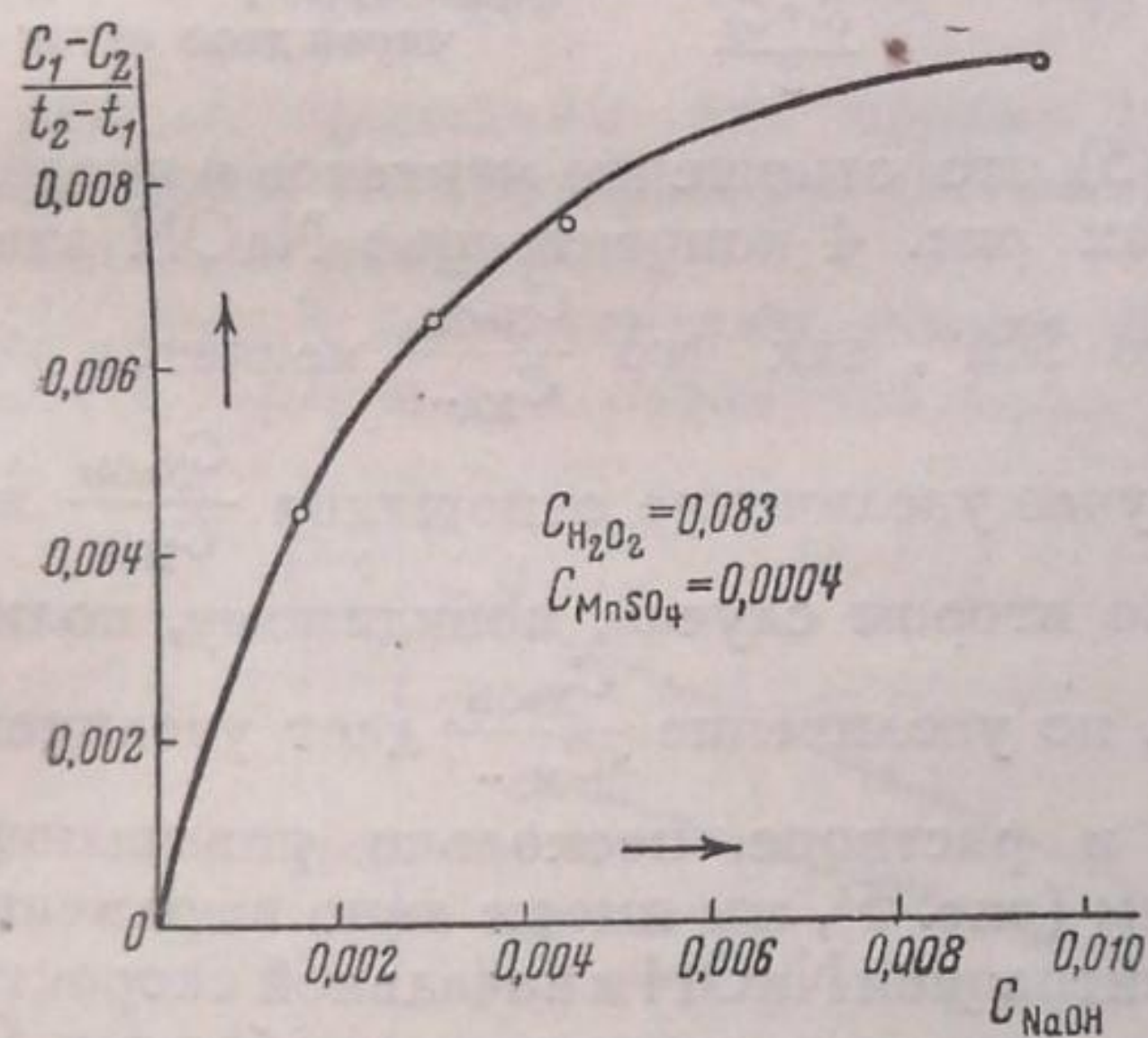


Рис. 4

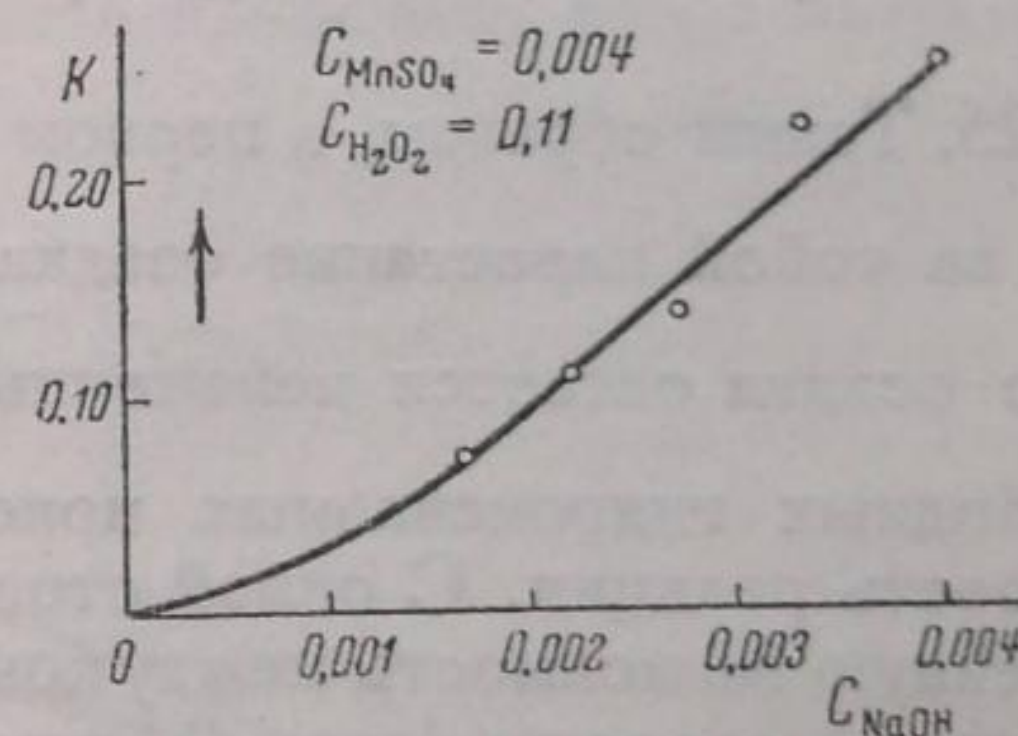


Рис. 5

в присутствии различной начальной концентрации H_2O_2 и остающийся по окончании опыта, обладает различными каталитическими свойствами, как в первичной реакции, так и при вторичной обработке хотя бы и одинаковой концентрацией новой H_2O_2 (опыты 34 и 36).

Скорость разложения H_2O_2 солями Mn крайне чувствительна к концентрации гидроксильных ионов, как это заметили Бредиг и Мюллер фон Бернек⁵. Наибольшая чувствительность проявляется около „нейтральной“ точки. На рис. 4 эта зависимость скорости от концентрации прибавленной щелочи изображена графически. На оси абсцисс отложена концентрация $NaOH$, на оси ординат — скорость реакции в начальный момент, т. е. соответствующая начальной концентрации H_2O_2 .

На рис. 5 дана та же зависимость между концентрацией NaOH и скоростью, но при концентрации катализатора $Mn^{2+} = 0,004$, т. е. в 10 раз большей.

Как известно, при прибавлении к соли Mn^{2+} NaOH выпадает осадок, белый в первый момент, почти тотчас приобретающий желто-бурю окраску [окисление $Mn(OH)_2$ кислородом воздуха]. В присутствии H_2O_2 осадок быстро темнеет, при этом наблюдается значительное выделение кислорода. В зависимости от концентрации Mn^{2+} и OH^- осадок принимает различные темные оттенки вплоть до черно-бурого цвета. Раствор при этом слабо опалесцирует. При стоянии раствор обесцвечивается, и осадок формируется в виде очень темных отдельных крупинок.

Сопоставление аналитических наблюдений с кинетическими опытами показывает, что кинетический ход реакции в значительной степени зависит как от состояния осадка, так и от его количества. При этом решающую роль для последнего фактора имеет отношение $\frac{C_{NaOH}}{C_{Mn^{2+}}}$. Как

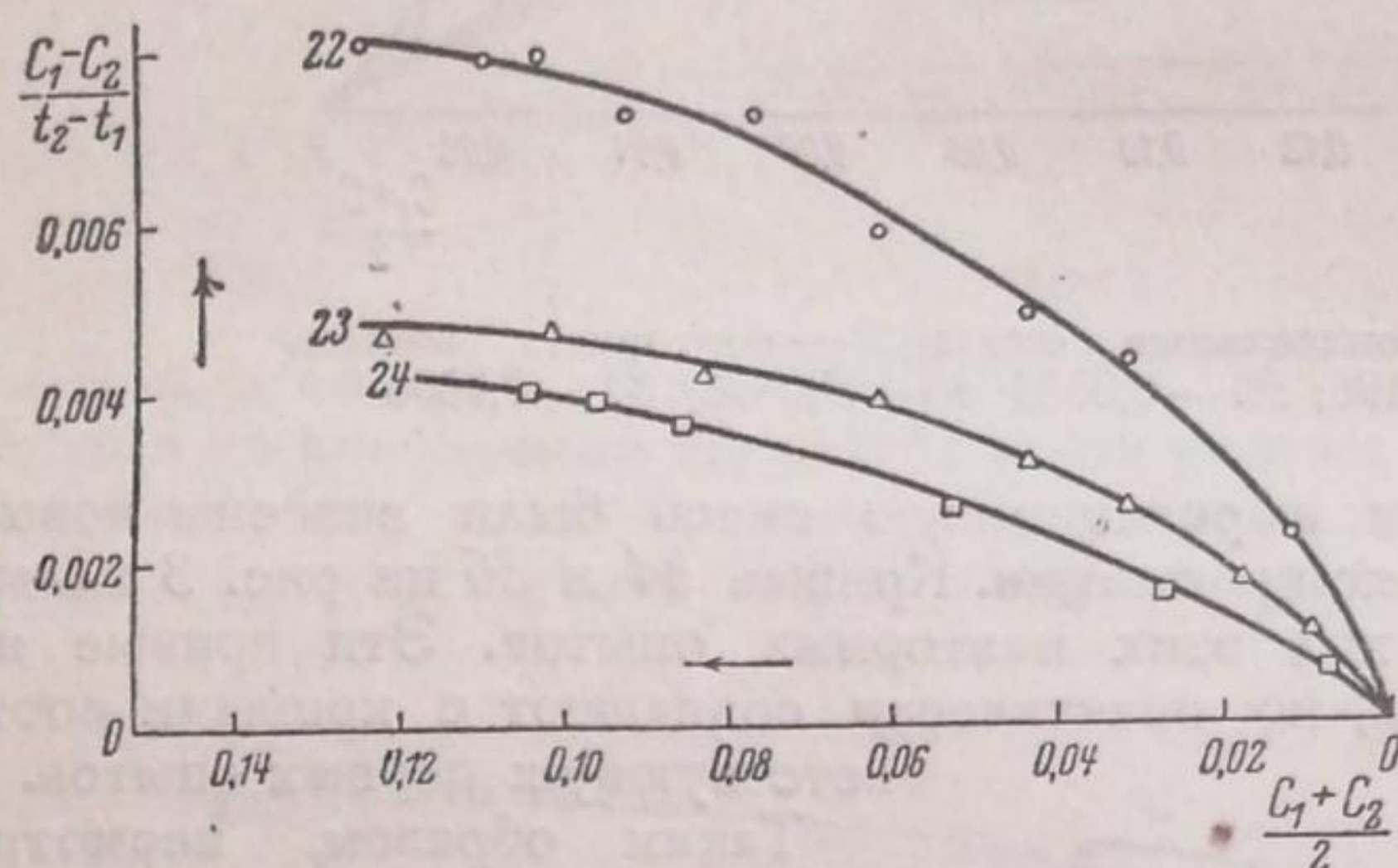


Рис. 6. 22 — начальный опыт; 23 — повторный через сутки; 24 — третий через двое суток

можно видеть из опытов (см. рис. 5), это отношение меняется в пределах от 0,25 до 1. Во всех же опытах рис. 4 концентрация NaOH значительно превосходит концентрацию Mn^{2+} , так что $\frac{C_{NaOH}}{C_{Mn^{2+}}}$ меняется от 5

до 25. Таким образом, в первом случае увеличение отношения $\frac{C_{NaOH}}{C_{Mn^{2+}}}$ влечет за собой нарастание осадка, во втором случае, повидимому, количество осадка остается неизменным, но увеличение $\frac{C_{NaOH}}{C_{Mn^{2+}}}$ дает увеличение

свободных гидроксильных ионов в растворе, несколько повышающих скорость реакции. С одной стороны (рис. 5), мы имеем явно выраженную линейную зависимость между концентрацией NaOH и начальной скоростью. С другой стороны (рис. 4), при наличии и возрастании свободных OH^- в растворе, каталитический процесс идет гораздо сложнее. Отсутствие прямой пропорциональности между концентрацией NaOH и величиной абсолютной скорости реакции объясняется тем, что скорость определяется не только величиной активной поверхности, но и концентрацией свободных OH^- .

Чтобы решить вопрос, в какой мере каталитические свойства осадка связаны с его состоянием, были снова поставлены повторные опыты. Через различные промежутки времени по окончании первичного опыта в реакционную смесь вносилось столько концентрированной H_2O_2 , чтобы концентрация ее не отличалась существенно от $C_{H_2O_2}$ соответствующего первичного опыта. На рис. 6 представлены результаты этих опытов. Если внести новую порцию H_2O_2 через сутки по окончании начального опыта, то наблюдается резкое снижение скорости. Кривые опытов, про-

веденных через сутки после повторных, лежат также несколько ниже соответствующих повторных опытов.

Повторные опыты, проведенные через 2—4 часа после первичных, не дают заметного снижения скорости.

Потеря осадком своей каталитической активности со временем, по видимому, обуславливается его свертыванием при стоянии, в согласии с качественными аналитическими опытами, и уменьшением вследствие этого его активной поверхности.

Если начальный опыт проведен в условиях, когда количество образующегося осадка значительно больше, чем в опыте рис. 6 (начальный опыт при этих условиях велся при концентрации H_2O_2 , равной 0,04 N, т. е. при концентрации, когда течение реакции вполне охватывается уравнением первого порядка), то при повторном опыте получается не только кривая, которая расположена ниже, но и показывает другой порядок реакции.

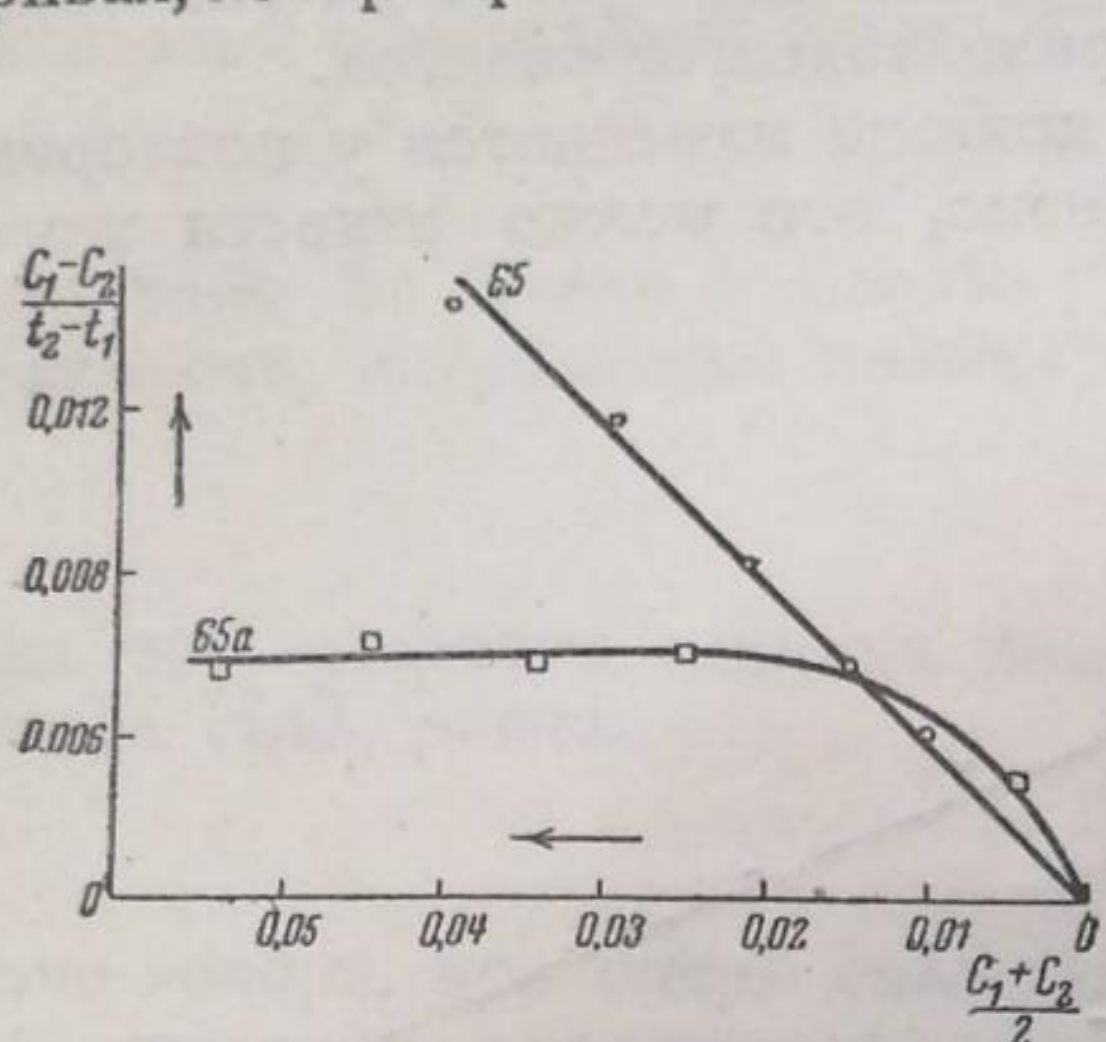


Рис. 7. 65 — Начальный опыт; 65a — повторный.

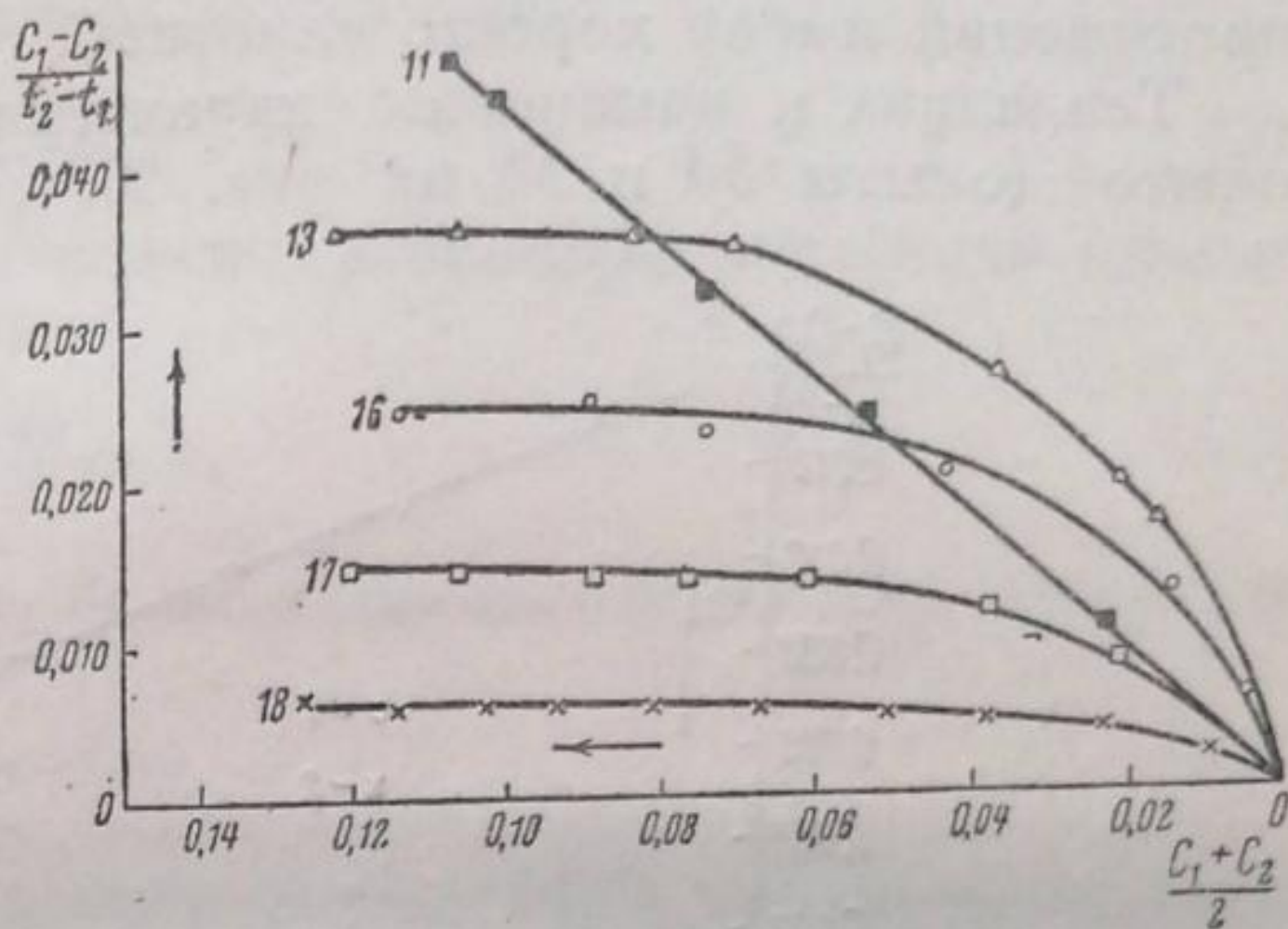


Рис. 8. C_{MnSO_4} : 11 — 0,004; 13 — 0,0016; 16 — 0,0008; 17 — 0,0004; 18 — 0,000016

На рис. 7 приведены две кривые начального и повторного опытов. В последнем случае кривая в большей своей части указывает на нулевой порядок реакции.

На рис. 8 представлены опыты при одной и той же концентрации $NaOH$ и H_2O_2 и при различной C_{Mn} . Здесь приведены результаты изу-

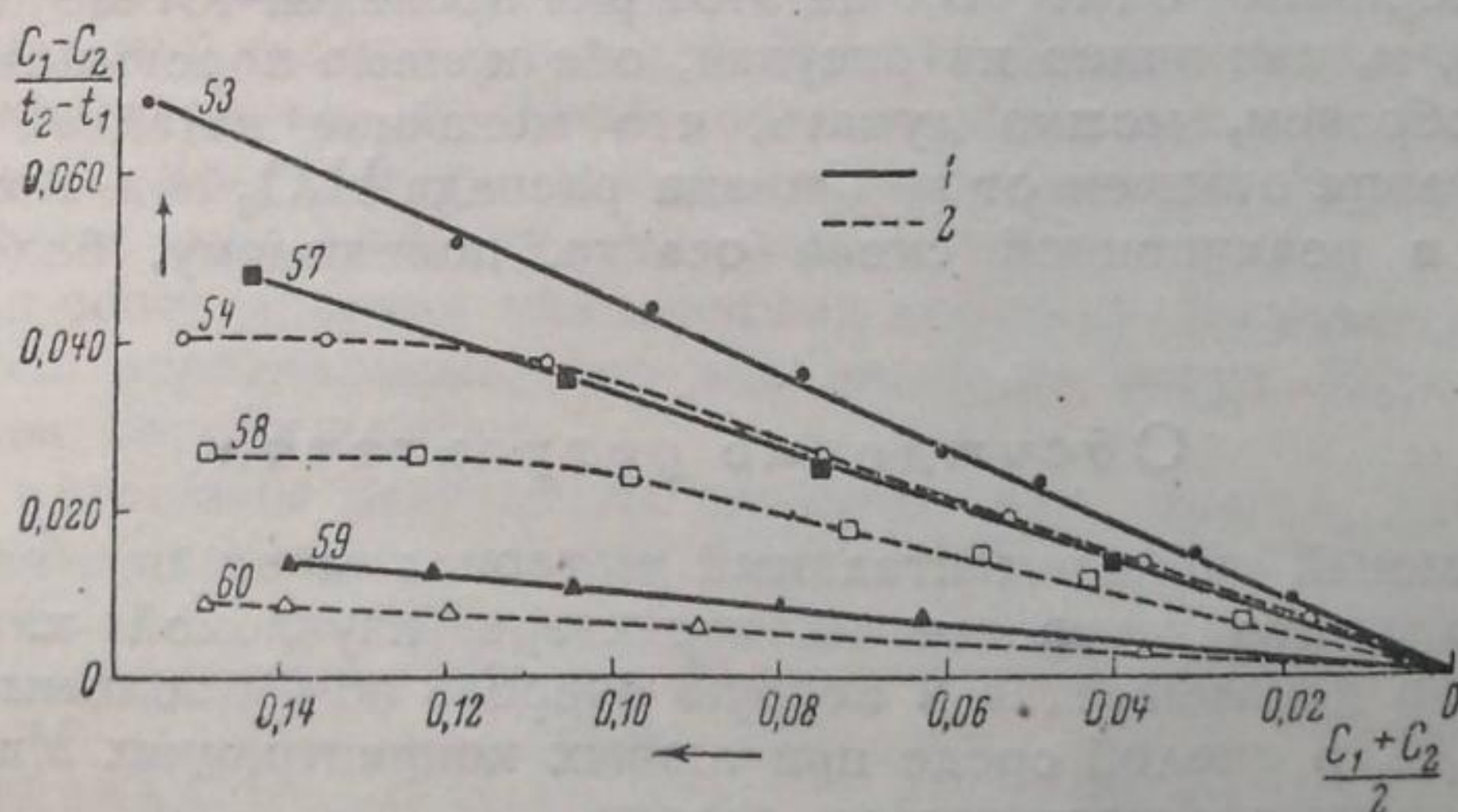


Рис. 9. 1 — начальные; 2 — повторные. Навеска MnO_2 : 53 и 54 — 0,0050; 57 и 58 — 0,0045; 59 и 60 — 0,0010

чения зависимости скорости реакции от концентрации соли марганца. При наибольшей концентрации $Mn^{++} = 0,004$ (кривая 11) имеется налицо резко выраженная кривая первого порядка. По мере уменьшения концентрации Mn^{++} , уже при концентрации в 2,5 раза меньшей, наблюдается переход к нулевому порядку. Чем ниже концентрация прибавленной соли Mn^{++} , тем более резко выражена независимость скорости реакции

от концентрации субстрата. Характер кривых 13, 16, 17 и 18 рис. 8 аналогичен кривым опытов с относительно большей концентрацией H_2O_2 .

Чтобы ближе подойти к выяснению вопроса о природе образующегося осадка, мы поставили ряд опытов с кристаллической MnO_2 .

Укажем, что нам приходилось иметь дело с незначительными навесками MnO_2 , так как иначе реакция протекала слишком быстро.

На рис. 9 приведены результаты опытов с различными навесками MnO_2 . Опыты велись в „нейтральной“ среде. Кривые, изображенные пунктиром, относятся к повторным опытам. Из рисунка видно, что независимо от количества внесенной MnO_2 неизменно получались и кривые, характерные для мономолекулярной реакции.

При концентрации $\text{MnO}_2 < 5 \cdot 10^{-5}$, в пересчете на MnSO_4 , характер кривых не меняется, тогда как для реакции разложения H_2O_2 под действием MnSO_4 в указанных условиях кинетическая кривая на некотором протяжении имеет хорошо заметный горизонтальный участок.

Тенденция к изменению характера кривых намечается у повторных опытов (опыты 54 и 58 на рис. 9). Однако, это можно отнести скорее

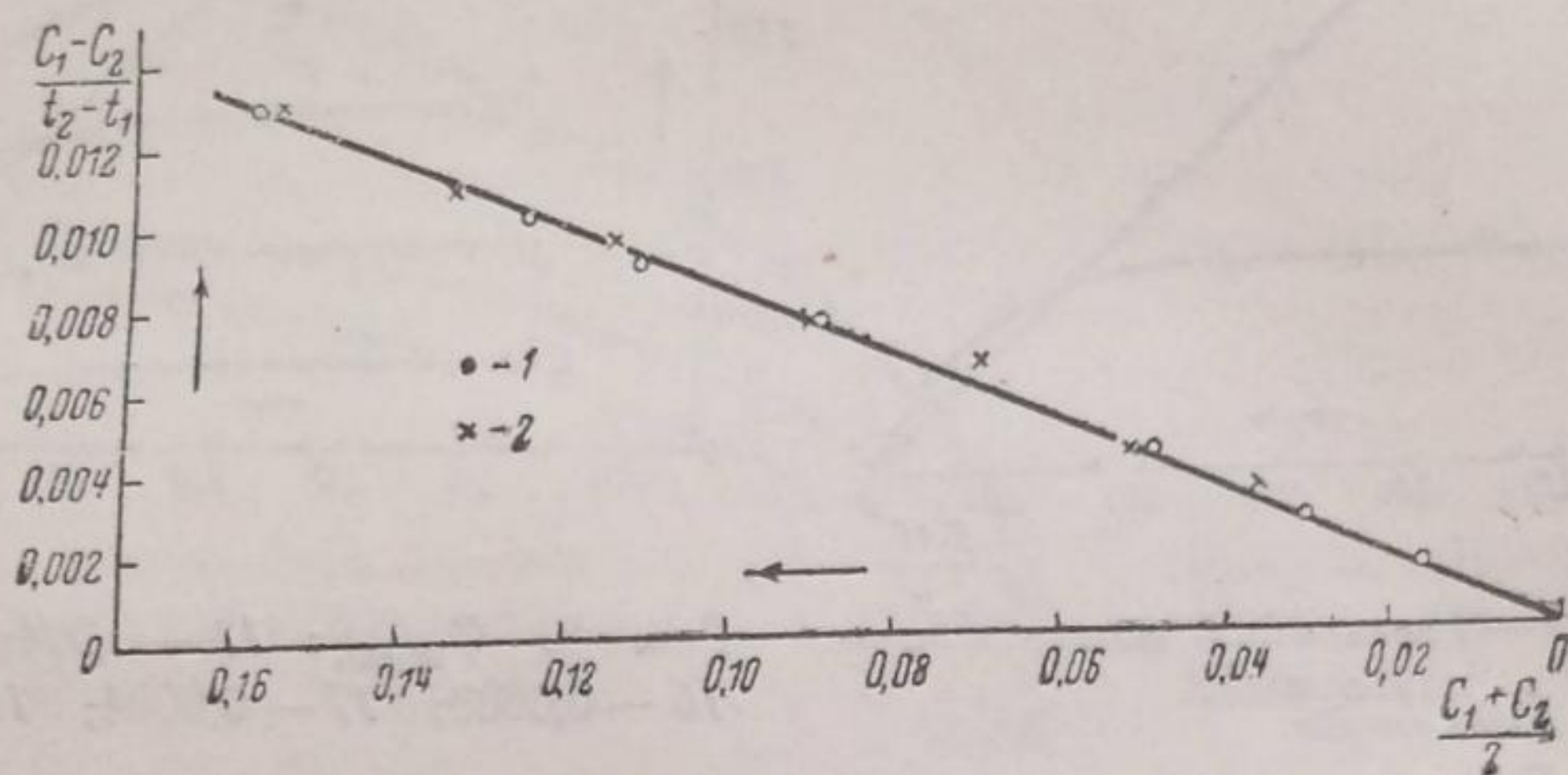


Рис. 10. 1 — начальный; 2 — повторный. Навеска MnO_2 — 0,0005 г; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1624$; $C_{\text{NaOH}} = 0,0025$

за счет „старения“ осадка. Подтверждением этого являются кривые рис. 10. Вторичный опыт был на этот раз проведен тотчас по окончании первичного, и, как видно из рисунка, обе кривые хорошо совпадают.

Таким образом, можно думать, что механизм катализа H_2O_2 перекисью марганца отличен от механизма распада H_2O_2 под влиянием образующегося в реакционной смеси осадка, повидимому, более сложного состава.

Обсуждение результатов

Приведенный экспериментальный материал дает нам все основания говорить о чисто гетерогенном характере изучаемой каталитической реакции. Это доказывается в первую очередь почти полным отсутствием распада H_2O_2 в кислой среде при любых концентрациях Mn^{2+} . Каталитически активным является только осадок.

Исходя из представления об образовании промежуточных продуктов (в той форме, в которой они применимы к случаям гетерогенного катализа), попытаемся с этой точки зрения подойти к механизму распада H_2O_2 под действием солей Mn^{2+} в щелочной среде, т. е. под действием образующегося осадка.

Предположим, что катализ H_2O_2 осуществляется путем адсорбции ее на поверхности осадка с образованием какого-то промежуточного соединения M , распределенного в виде мономолекулярного слоя. Тогда выраже-

ние для скорости реакции, пропорциональной поверхностной концентрации этого образующегося продукта, изобразится так:

$$-\frac{dc}{dt} = k\sigma, \quad (1)$$

где σ — концентрация M или активная поверхность осадка, занятая адсорбированными молекулами H_2O_2 ; k — константа скорости. Подставляя в это уравнение значение σ из уравнения Лангмюра и заменяя в нем давление p на соответствующую концентрацию перекиси водорода c , получим:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kbc}{1+bc}, \quad (2)$$

где b — константа адсорбции.

Эту константу адсорбции b можно рассматривать как константу равновесия образования промежуточного соединения:



Если член bc очень велик по сравнению с единицей, последней можно пренебречь, и уравнение примет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = k. \quad (4)$$

Если же, напротив единица много больше произведения bc , скорость распада H_2O_2 равна:

$$-\frac{dc}{dt} = kbc. \quad (5)$$

Иначе говоря, при очень больших концентрациях H_2O_2 скорость ее распада численно выражается константой скорости распада промежуточного соединения и не зависит от концентрации субстрата (нулевой порядок реакции) (4). При очень малых концентрациях H_2O_2 зависимость между скоростью каталитической реакции и концентрацией субстрата выражается прямой линией (5).

Эти два предельных случая хорошо оправдываются на наших опытах: горизонтальный участок кривых при большой концентрации H_2O_2 (рис. 1 и 2) и кривые первого порядка при малой концентрации H_2O_2 .

Константу (b) адсорбции можно вычислить из наклона кривых к оси абсцисс и начальной скорости реакции ($\text{tg } \alpha = kb$). Конечно, такой метод вычисления констант не является совершенным, так как при определении тангенсов могут быть допущены погрешности. Равным образом не у всех кривых начальный участок строго горизонтален.

Все же при сопоставлении вычисленных констант выявляются закономерности, столь определенные, что они никак не могут быть отнесены за счет ошибок метода расчета.

В табл. 1 приведены результаты расчетов для опытов, приведенных ранее на рис. 8. Напомним, что эти опыты отличаются различной концентрацией катализатора или соответственно различным количеством осадка при одной и той же $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и C_{NaOH} .

Таблица 1

$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,125;$		$C_{\text{NaOH}} = 0,0030$	
№ опыта	C_{MnSO_4}	b	K
13	0,0016	29	0,035
16	0,0008	30	0,025
17	0,0004	27	0,015
18	0,000016	30	0,005

Таблица 2

$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,0820;$		$C_{\text{Mn}} = 0,0004$	
№ опыта	C_{NaOH}	b	K
40	0,0015	25	0,0045
42а	0,0030	32	0,0065
40а	0,0095	30	0,0075

Как видно из таблицы, величина b , т. е. константа равновесия, для всех опытов остается постоянной.

Падение константы скорости распада промежуточного соединения вполне закономерно, так как она отнесена к различной величине активной поверхности. Можно думать, что при расчете на единицу поверхности получилась бы одна и та же величина.

В табл. 2 приведены данные для опытов, в которых при одной и той же концентрации Mn^{++} менялась концентрация $NaOH$, причем отношение $\frac{C_{NaOH}}{C_{Mn^{++}}}$ меняется от 3,75 до 24.

Как видно из таблицы, величина b и для этих условий сохраняется более или менее постоянной. Константа K меняется.

Однако, константа адсорбции остается независимой от кислотности среды только в определенном интервале рН.

Если количество $MnSO_4$ в реакционной смеси превышает количество $NaOH$, т. е. реакция разложения H_2O_2 протекает в слабокислой среде, обусловленной гидролитической кислотностью $MnSO_4$, константа равновесия оказывается в несколько раз меньшей.

Согласно Дюбуа, при недостатке щелочи окисление идет до Mn_2O_3 ; при избытке — до высшей степени окисления; каждый из этих окислов может поэтому обладать своей константой адсорбции.

Повидимому, осадок, состоящий из смеси обеих степеней окисления, дает какую-то среднюю величину константы. Постоянство и одинаковая величина констант, приведенных в табл. 1 и 2, дает право предполагать, что с некоторого момента увеличение рН уже не меняет состава осадка. Во всех приведенных в табл. 1 и 2 опытах концентрация H_2O_2 была сравнительно небольшой: 0,08—0,125. Если же перейти к более

высоким концентрациям H_2O_2 , обнаруживается явление, с первого взгляда противоречащее теории Лангмюра: константа равновесия резко падает с возрастанием исходной $C_{H_2O_2}$, как это видно из табл. 3.

Из приведенных таблиц можно видеть, что увеличение $C_{H_2O_2}$ и уменьшение щелочности среды сказываются на величине константы адсорбции в одном и том же направлении. Это дает повод предполагать, что действие различной концентрации H_2O_2 сводится именно к изменению рН реакционной среды.

Возрастание K с увеличением $C_{H_2O_2}$ делается понятным, если справедливо наше предположение о диспергирующем действии H_2O_2 на осадок.

Выводы

1. Исследовано разложение H_2O_2 солями закисного марганца в щелочной среде и перекисью марганца.

2. Разложение H_2O_2 соединениями Mn представляет собой случай микрогетерогенного катализа. В кислой среде реакция почти не идет.

Ход кинетических кривых зависимости от скорости реакции соотношений концентраций катализатора, H_2O_2 и щелочи находится в согласии с теорией адсорбции Лангмюра.

МГУ

Лаборатория кинетики и катализа

Поступило в редакцию
2 ноября 1938 г.

Таблица 3

№ опыта	$C_{NaOH} = 0,002;$		$C_{Mn^{++}} = 0,001$
	$C_{H_2O_2}$	b	
46	0,1253	30	0,0100
48	0,3785	16	0,0220
$C_{NaOH} = 0,0020;$ $C_{Mn^{++}} = 0,0008$			
30	0,1195	31	0,0095
31	0,2523	22	0,0135
32	0,4211	17	0,0190
$C_{NaOH} = 0,0015;$ $C_{Mn^{++}} = 0,004$			
3	0,2303	8	0,010
4	0,3578	6	0,018
7	0,4555	5	0,025
27	0,8159	4,2	0,065

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Z. physik. Chem., 1, 126, 1927.
 2. Z. anorg. Chem., 53, 184, 1907; 56, 72, 1907.
 3. Петин и Коновалова, ЖРФХО, 60, 8, 237, 1928.
 4. Carnot, Bull. Soc. Chim., (3), 1, 279, 1889; Rosenthal, Dinglers Polyt. J., 225, 1, 154, 1877; Gorgen, Bull. Soc. Chim., (7), 3, 401, 1890; (10), 3, 673, 1890; (3), 3, 606, 1890; Dubois, Ann. Chim., (11), 5, 411, 1936; Gmelin, Hand. anorg. Chem., 3, 2, 246, 251, 1908; Martinon, Bull. Soc. Chim., (2), 43, 355, 1885.
 5. Bredig u. Muller von Berneck, Z. physik. Chem., 31, 258, 1889.
-

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ

П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин

За последнее время в ряде работ¹⁻⁸ дается материал, подтверждающий теорию замедленного разряда ионов водорода. Некоторые авторы все же склонны видеть причину перенапряжения в замедленной рекомбинации водородных атомов. Так Гориути и Окамото⁹, а также Хирота¹⁰ приходят к выводу, что подобный механизм, который они называют „каталитическим“, во всяком случае справедлив для таких металлов, как Ni, Au, Ag, Cu, Pt. Что касается Sn, Hg, Pb, на которых перенапряжение велико, то для подобных металлов эти авторы считают возможным механизм, предложенный Гейровским¹¹, согласно которому перенапряжение обусловлено замедленным взаимодействием между ионом, находящимся в растворе, и уже разрядившимся атомом водорода, адсорбированным на поверхности. Этот механизм они называют электрохимическим. К этим выводам Гориути и Окамото приходят, пользуясь для расчетов теорией переходного состояния¹). Однако, как показал Фрумкин¹², с точки зрения рекомбинационного механизма невозможно истолковать влияние концентрации раствора на перенапряжение, а также рост последнего в присутствии нейтральных солей, т. е. всех эффектов, обусловленных зависимостью перенапряжения от строения двойного слоя².

Большинство авторов, изучавших явление перенапряжения, не учитывало влияния концентрации раствора, и только в некоторых работах^{11, 13} эта зависимость изучалась для очень узкого интервала концентраций.

Между тем изучение зависимости перенапряжения от концентрации не менее важно, чем исследование зависимости скорости реакции от давления в кинетике газовых реакций.

Характер влияния концентрации раствора и добавок нейтральных солей для случая ртутного катода^{14, 15} подтвердил теорию замедленного разряда ионов водорода. Представлялось существенным выяснить действие этих факторов и на металлах, которые способны хорошо адсорбировать водород и которые Гориути и Окамото относят к первой группе. Для подобных металлов Фрумкин¹², пользуясь теорией замедленного разряда, показал, что поверхностная концентрация водорода на катоде при достаточно высоких катодных поляризациях такова, что как реакция замедленного разряда ионов водорода, так и замедленное взаимодействие иона водорода с адсорбированным атомом протекают с одинаковой скоростью. Таким образом, обе эти реакции могут с равными основаниями обуславливать перенапряжение. Скоростью же ионизации адсорбированного водорода в этих условиях можно пренебречь. При слабых же поляризациях последний процесс может приобрести существенное значение и может даже превысить скорость образования молекул H₂. Для этого случая механизм, предложенный Фрумкиным, становится качественно идентичным электрохимическому механизму Гориути.

1) Недавно Гориути и Юкасима пришли к выводу, что электрохимический механизм справедлив также и для Pt (частное сообщение авторов А. Фрумкину). Замедленным процессом в данном случае они считают разряд ионизированной молекулы водорода H₂, адсорбированной на платине.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в первую очередь был взят никель как металл, который адсорбирует водород и является хорошим катализатором процесса рекомбинации атомов водорода и на котором возможно измерение перенапряжения в щелочных растворах. Последнее обстоятельство позволяет вести наблюдения также и при анодной поляризации, т. е. изучать не только кинетику разряда ионов водорода, но и кинетику обратной реакции.

Измерения велись в растворах соляной кислоты и едкого натра различных концентраций. Растворы соляной кислоты готовились путем насыщения газообразным HCl дважды дистиллированной воды (с электропроводностью около $1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$). Растворы едкого натра приготавливались разложением амальгамы натрия дважды дистиллированной водой в атмосфере водорода.

На рис. 1 изображен прибор для получения растворов едкого натра из амальгамы натрия. Амальгама натрия, полученная электролизом химически чистой щелочи на ртутном катоде, запаивалась в ампулы в атмосфере водорода. Ампула с амальгамой помещалась в трубу *A*, в сосуд *C* наливалась дважды дистиллированная вода.

Затем весь прибор, а также труба *A* наполнялись водородом через трубку *D*, с помощью электромагнитной разбивалки *B* вскрывалась ампула, и амальгама по каплям поступала в сосуд, где разлагалась водой (в отсутствие катализаторов) с образованием щелочи. Перед опытом щелочь выдавливалась током водорода по трубке *E* в измерительный прибор, также предварительно заполненный водородом (рис. 2).

Никель¹⁾, служивший катодом, перед опытом промывался горячим раствором KOH , после чего тщательно споласкивался водой. Постановка опыта ясна из рис. 2. Прибор состоял из двух частей: одна из них служила для предварительной очистки раствора электролизом, вторая — для производства поляризационных измерений.

Для очистки раствор HCl наливался, а раствор NaOH подавался по трубке *E* (рис. 1) в электролитическую ячейку, изображенную на рис. 2 слева. *g* — катодное простран-

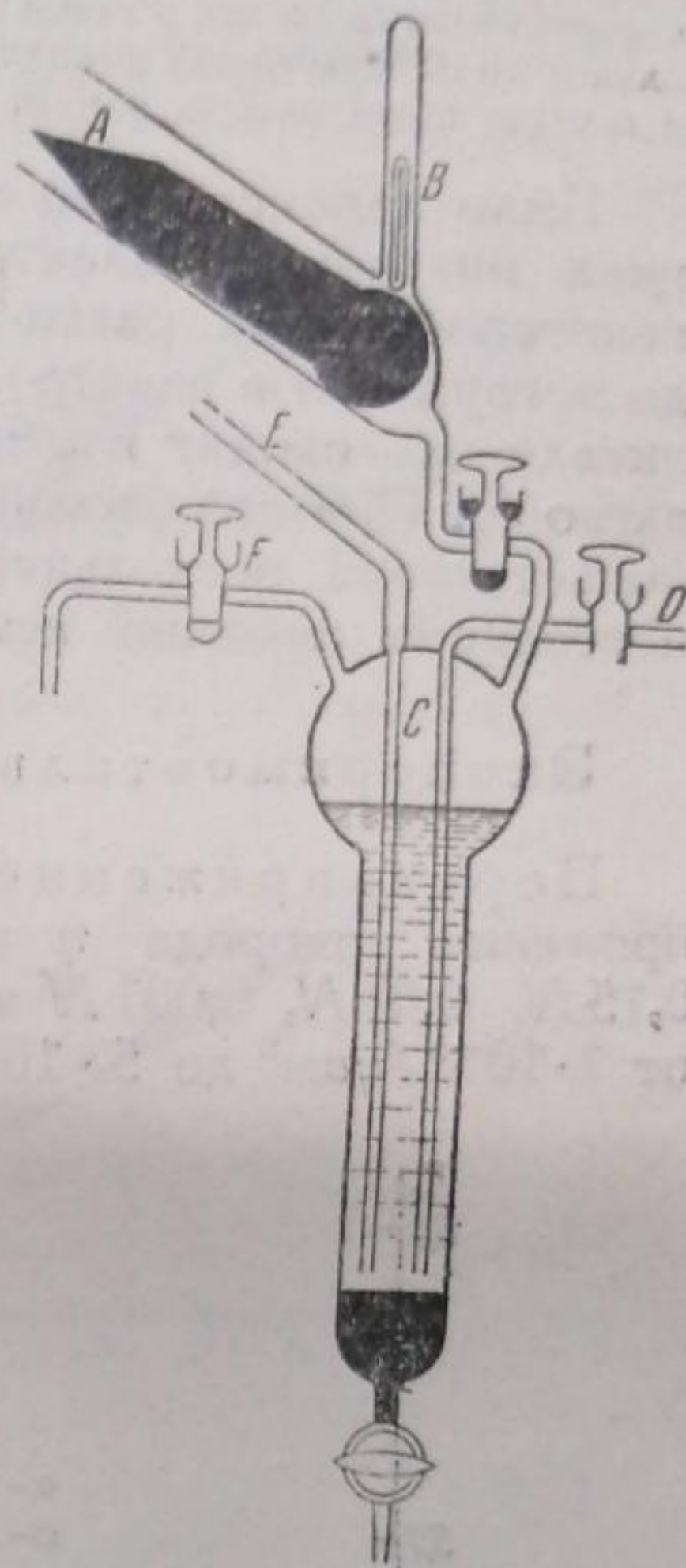


Рис. 1. Прибор для получения щелочи из амальгамы

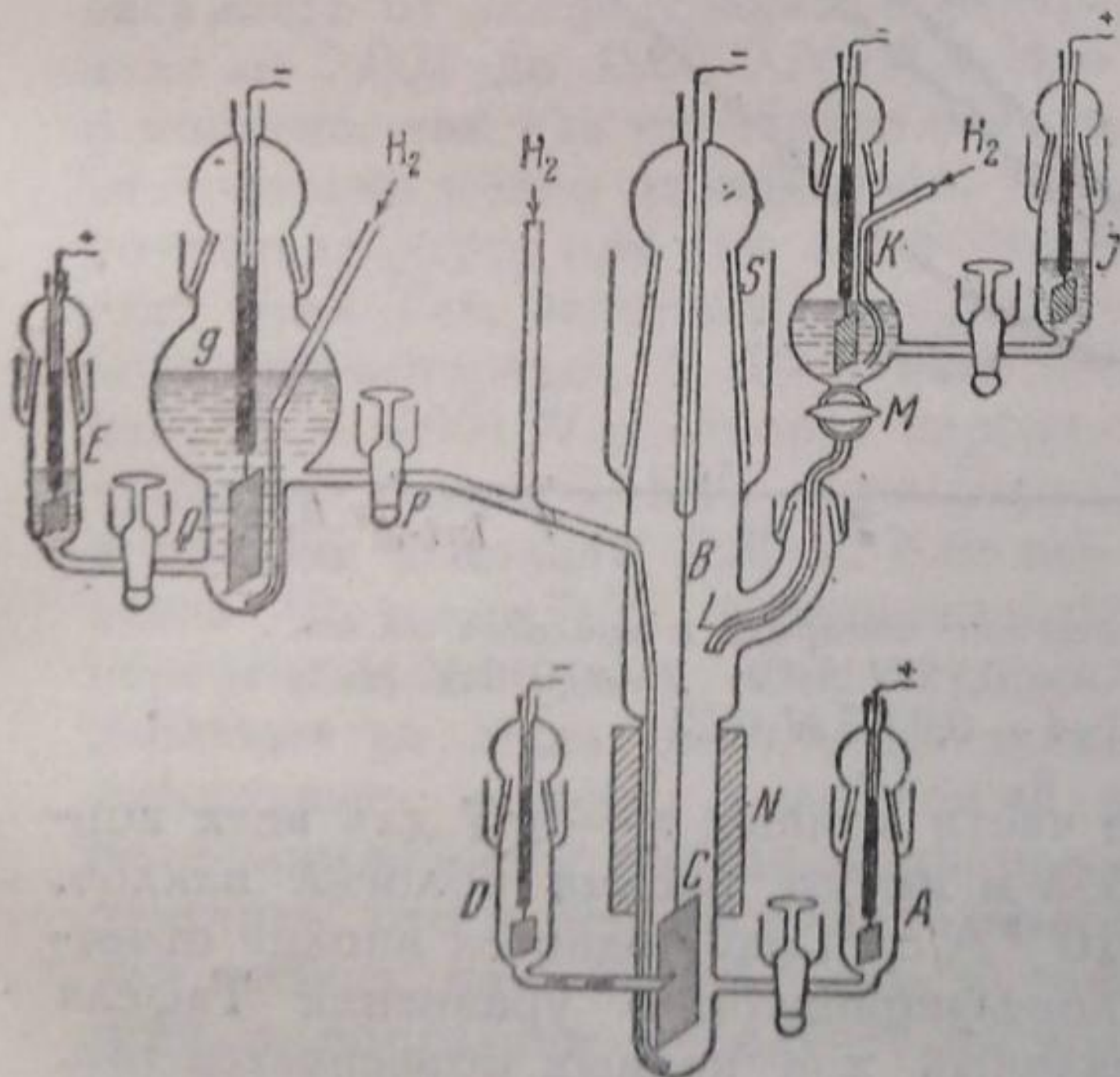


Рис. 2. Прибор для измерения перенапряжения на никеле

ство, *Q* — катод из платинированной платины. Очистка электролизом велась обычно в течение 16—18 час. при непрерывном размешивании водородом. Перед вливанием очищенного раствора в основной поляризационный прибор никелевый катод *C* прогревался в атмосфере водорода при $400-420^\circ$ для удаления окислов с поверхности. С этой целью катод поднимался на шлифе *S* на такую высоту, чтобы попасть в часть прибора, помещенную в электрическую печь. При этой операции воздух не мог проникнуть в прибор, так как шлиф *S* был залит водой. Нагревание продолжалось в течение нескольких часов, после чего катод опускался в исходное положение при плотно закрытом шлифе *S*. Остывание никеля также велось в токе водорода. Раствор HCl или NaOH наливался в поляризационный прибор путем поворота крана *P*. В качестве электрода сравнения применялась пла-

1) В качестве катода употреблялся как никель Кальбаума в виде пластинки размерами $1,5 \times 4,5$ см, так и никель Гильгера (Hilger), спектроскопически чистый, стержень диаметром 0,5 см, длиной 5 см. В обоих случаях ход кривых оставался одинаковым, но абсолютная величина перенапряжения на никеле Гильгера была на 15 мВ ниже перенапряжения на никеле Кальбаума. Это расхождение, вероятно, связано с вели-

тинированная платина, насыщенная водородом, помещенная в части прибора *D*, отделенной от катодного пространства стеклянным фильтром. Анодом *A* служила платинированная платина. Анодное пространство отделялось от катодного краном. Для добавления нейтральной соли (в случае кислот — LaCl_3 , а в случае щелочей — NaCl) служило приспособление, изображенное на рис. 2 справа. Раствор LaCl_3 в соляной кислоте или соответственно раствор NaCl в щелочи, очищенный предварительным электролизом, добавлялся по каплям через капилляр *L*. Объем капли был заранее откалиброван. Все краны и шлифы были залиты водой.

Было замечено, что непосредственно после включения тока, потенциал никелевого электрода устанавливается не сразу, а продолжает некоторое время расти¹⁾. Это явление обусловлено окислением никеля до погружения в электролит за счет кислорода воды, так как охлаждение никеля происходит в атмосфере водорода, насыщаемой парами воды (из затвора). При поляризации возрастание потенциала никеля прекращается по истечении нескольких часов. Измерения начинались по достижении постоянных значений катодных потенциалов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Перенапряжение водорода в растворах кислот. Перенапряжение водорода η на никеле в кислотах изучалось в растворах $0,15 N$, $0,01 N$, $0,001 N$ и $0,0003 N \text{HCl}$ для интервала плотностей тока i от $1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ до $5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ на видимую поверхность (рис. 3).

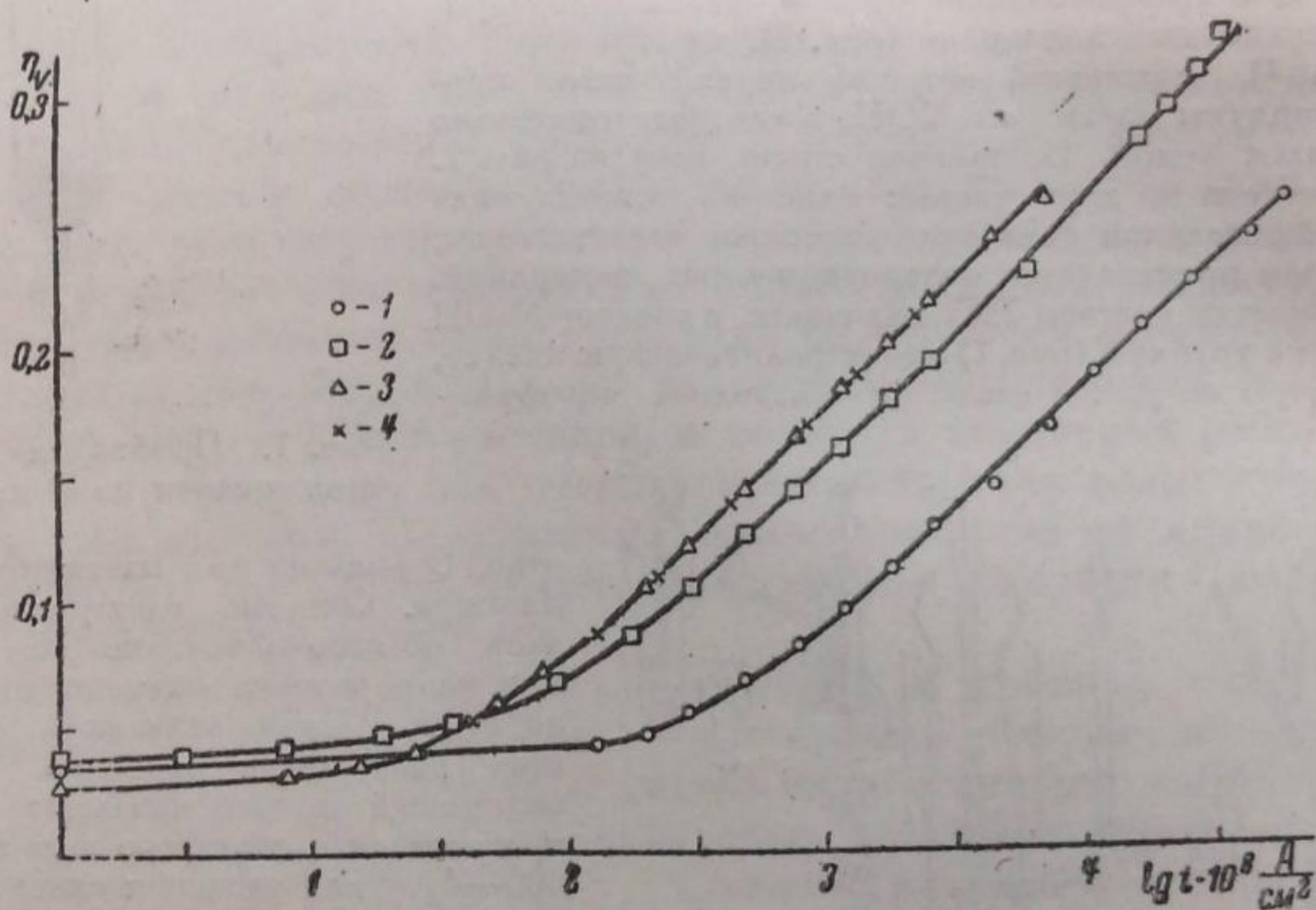


Рис. 3. Зависимость перенапряжения водорода в кислотах от логарифма плотности тока: 1 — в $0,15 N \text{HCl}$; 2 — $0,013 N \text{HCl}$; 3 — $0,0012 N \text{HCl}$; 4 — $0,0003 N \text{HCl}$

Как видно из рис. 3, начальные части кривых $\eta - \lg i$ для всех концентраций очень близки между собой и имеют весьма пологий наклон. Начиная с плотностей тока $10^{-6} - 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, наблюдается вполне отчетливый линейный ход кривых с коэффициентом b уравнения Тафеля $\eta = a + b \lg i$ равным $0,10 \text{ V}$. Начальный ход кривых объясняется тем, что стационарный потенциал никеля в растворах кислот в отсутствие поляризации отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода. Влияние взаимодействия между никелем и кислотой еще заметно

чиной истинной поверхности. Данные, приведенные на рис. 3 и 4, относятся к никелю Кальбаума, на рис. 5, 6, 7, 8 и 9 — к никелю Гильгера.

¹⁾ Это явление наблюдал еще Тафель^{16, 17}, которому не удалось добиться постоянных значений потенциала на никеле. То же относится и к некоторым другим авторам^{18, 19}, работавшим после Тафеля.

при малых поляризациях и исчезает лишь в области сравнительно высоких поляризаций. Подобный же ход кривых наблюдал и Боуден²⁰, изучавший перенапряжение на никеле в серной кислоте.

Из рис. 3 видно, что с повышением концентрации кислоты значения перенапряжения понижаются. Но в разбавленных растворах влияние концентрации не сказывается. Так, например, при плотности тока в $1 \cdot 10^{-5}$ А/см² для 0,15 N HCl перенапряжение равно 0,088 V; для 0,013 N HCl — 0,152 V и для 0,0012 N и 0,0003 N HCl — 0,172 V.

На рис. 4 (верхние кривые для 0,0012 N HCl) показано влияние хлористого лантана на перенапряжение. Кривая I выражает зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока в чистой кислоте; кривая II то же в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ N LaCl₃. В области низких плотностей тока добавление хлористого лантана понижает перенапряжение, в области же более высоких токов наблюдается повышение перенапряжения.

Полученные данные показывают, что на никеле наблюдается несколько иная зависимость перенапряжения от концентрации кислоты, чем на ртутном катоде. На последнем в интервале концентрации от 0,001 N до 0,1 N HCl имела место независимость перенапряжения от концентрации. На никеле наблюдается независимость от концентрации в интервале от 0,001 до 0,0003 N HCl. Это и понятно, так как потенциал никеля значительно менее отрицателен, чем потенциал ртути при тех же плотностях тока. Так, например, для плотности тока порядка $6 \cdot 10^{-6}$ А/см² на никеле в 0,001 N растворе перенапряжение равно 0,15 V, а на ртути в этих же условиях 0,80 V. Как показал Фрумкин^{12,14}, независимость перенапряжения от концентрации наблюдается лишь при отрицательном заряде поверхности катода. Если сопоставить эффект, вызываемый добавлением хлористого лантана на перенапряжение у никеля, с таковым для ртутного катода, то следует отметить, что в первом случае имеет место понижение перенапряжения для низких плотностей тока и повышение в области высоких плотностей, в последнем же случае на всем протяжении кривой наблюдалось только повышение перенапряжения. Характер влияния хлористого лантана на перенапряжение говорит в пользу того, что на никеле, как и на ртути, перенапряжение зависит от ζ -потенциала. Действие хлористого лантана в случае никеля становится более или менее ясным, если предположить, что у него точка нуля заряда поверхности лежит в области перенапряжения водорода, как это было показано для галлия Фрумкиным и Городецкой²¹. Поэтому в нижней части кривых, где поверхность никеля заряжена положительно, хлористый лантан понижает перенапряжение водорода; в той же части кривых, где под влиянием поляризации заряд

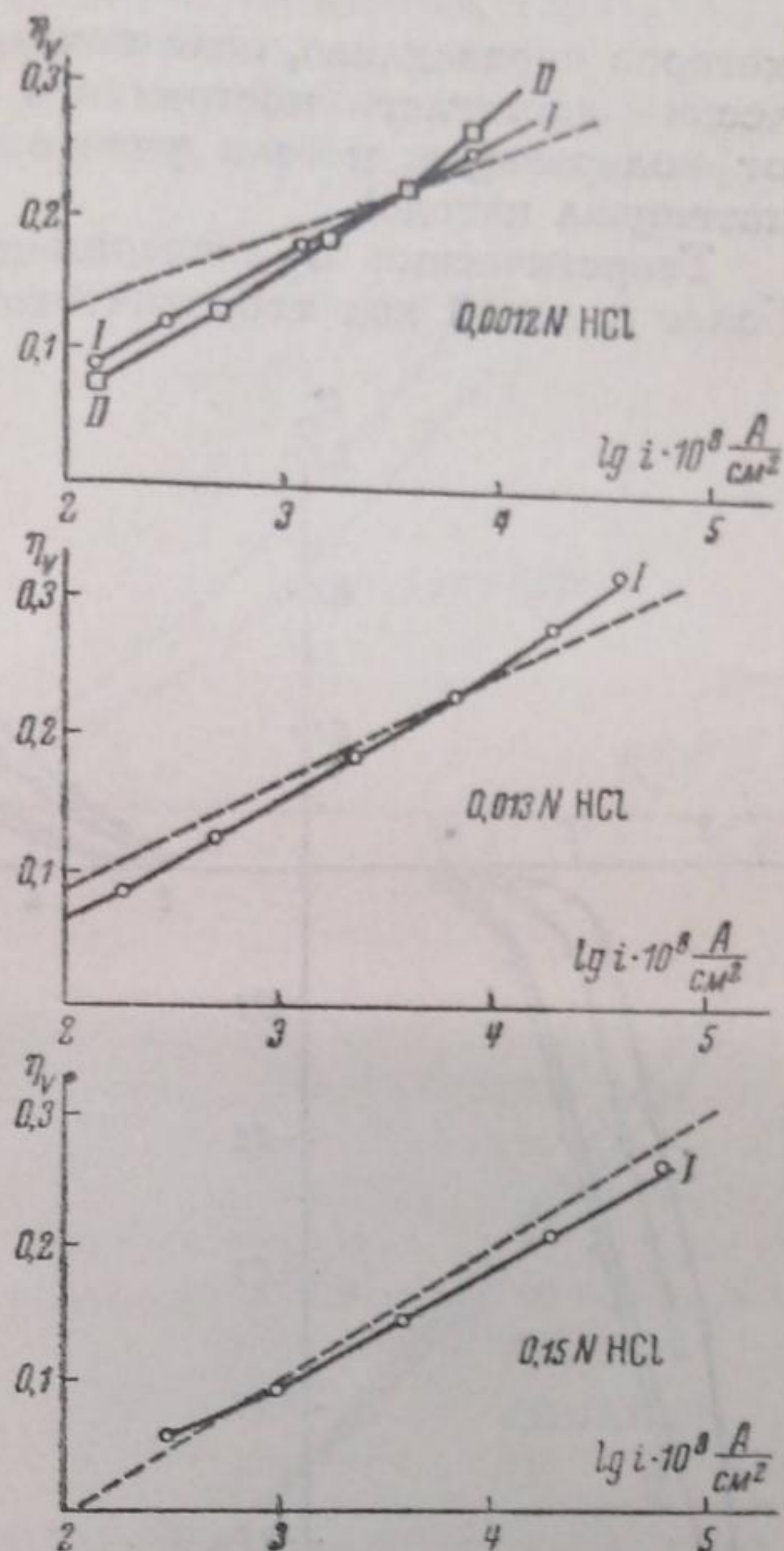


Рис. 4. Влияние хлористого лантана на перенапряжение в кислотах. Пунктирные кривые рассчитаны из теории: I — экспериментальные в чистой кислоте; II — то же в присутствии хлористого лантана

поверхности становится отрицательным, ионы лантана вызывают увеличение перенапряжения.

Пунктирные кривые рис. 4 дают теоретический ход зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока, вычисленный по уравнению:

$$\varphi + \zeta = -\frac{2RT}{F} \ln i + \frac{2RT}{F} \ln [H] + \text{const},$$

которое справедливо, если поверхностная концентрация водорода практически достигает постоянного предельного значения, независимого от поляризации, и если учесть теорию двойного слоя Штерна¹⁾ (φ — потенциал катода).

Теоретические и экспериментальные кривые близки между собой. Более пологий ход теоретической кривой для 0,0012 N HCl обусловлен

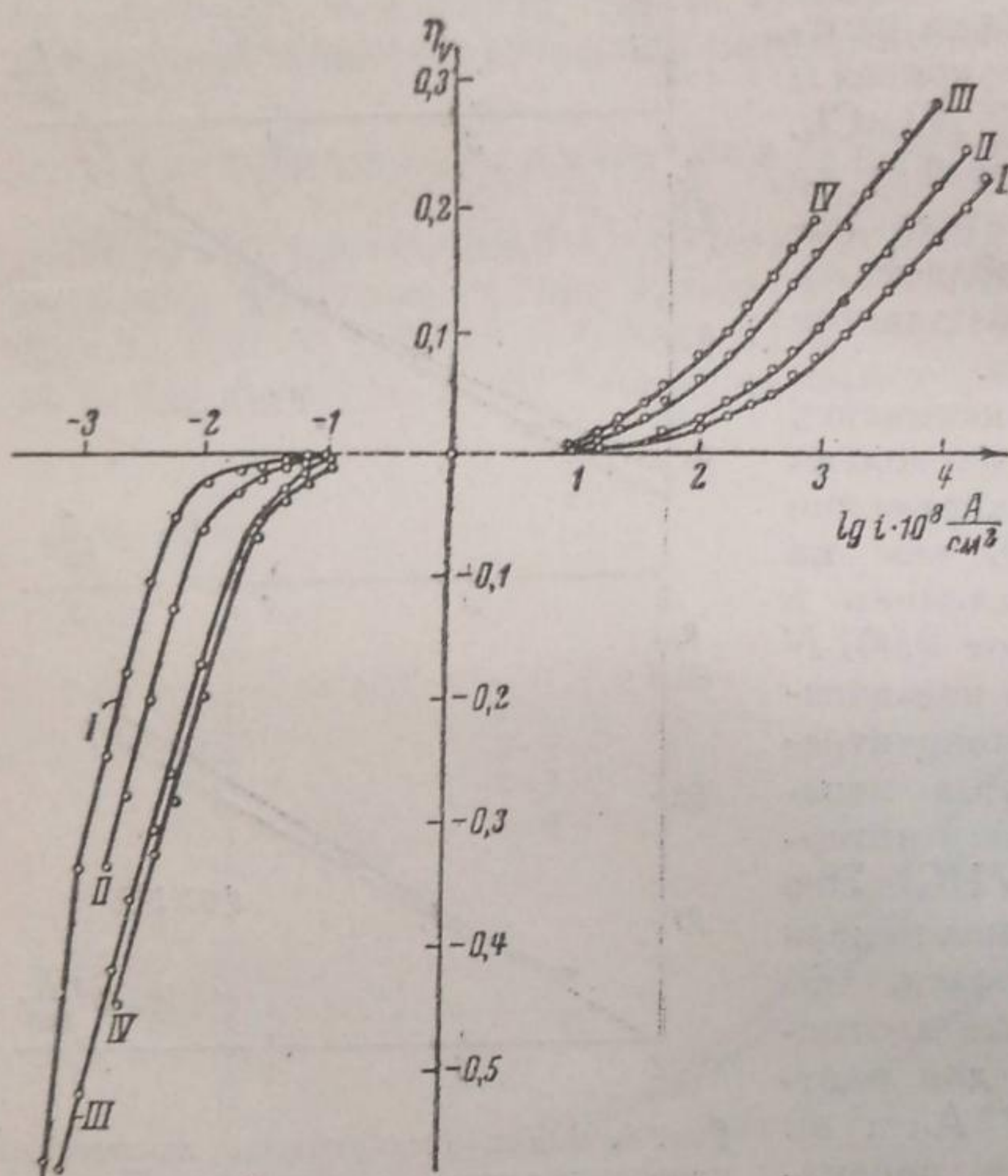


Рис. 5. Зависимость перенапряжения и анодной поляризации от логарифма плотности тока в растворах щелочей: I — в 0,42 N NaOH; II — в 0,074 N NaOH; III — в 0,0075 N NaOH; IV — в 0,001 N NaOH

изменением ζ -потенциала вблизи точки нуля заряда поверхности. При расчетах не учитывалась специфическая адсорбция анионов. Для выяснения характера влияния различных анионов на перенапряжение водорода в настоящее время в Институте им. Карпова ведутся специальные исследования.

Обобщая полученный материал, можно сказать, что на никеле, как и на ртути в растворах кислот, характер зависимости перенапряжения от концентрации раствора и строения двойного слоя подтверждает теорию замедленного разряда. Данные, полученные в кислотах, недостаточны как для решения вопроса, устанавливается ли равновесие между адсорбированным водородом и раствором, так и для того, чтобы сделать выбор между различными формами электрохимического механизма. Данные, полученные в последнее время в нашем Институте А. Леграном, как будто указывают на то, что при очень малых концен-

1) Величина емкости двойного слоя для вычисления ζ -потенциала по теории Штерна была принята равной 50 μF . Нуль заряда поверхности был взят из пересечения кривых I и II (рис. 4) в 0,0012 N HCl, при перенапряжении равном 0,234 V. Последняя величина была использована для определения константы уравнения²⁾.

трациях кислоты (порядка $10^{-4} N$ и ниже), когда разряд иона водорода становится крайне замедленным, достигается предел применимости электрохимического механизма. Этот вопрос будет рассмотрен детально в последующих работах.

Перенапряжение водорода в растворах щелочей. Перенапряжение водорода на никеле в щелочах изучалось в растворах от $8,8 N NaOH$ до $0,001 N NaOH$ для интервала плотностей тока $1 \cdot 10^{-8} A/cm^2$ до $5 \cdot 10^{-4} A/cm^2$ на видимую поверхность.

На рис. 5 вверху справа приведены кривые перенапряжения для различных концентраций щелочи. Начальные части кривых для всех концен-

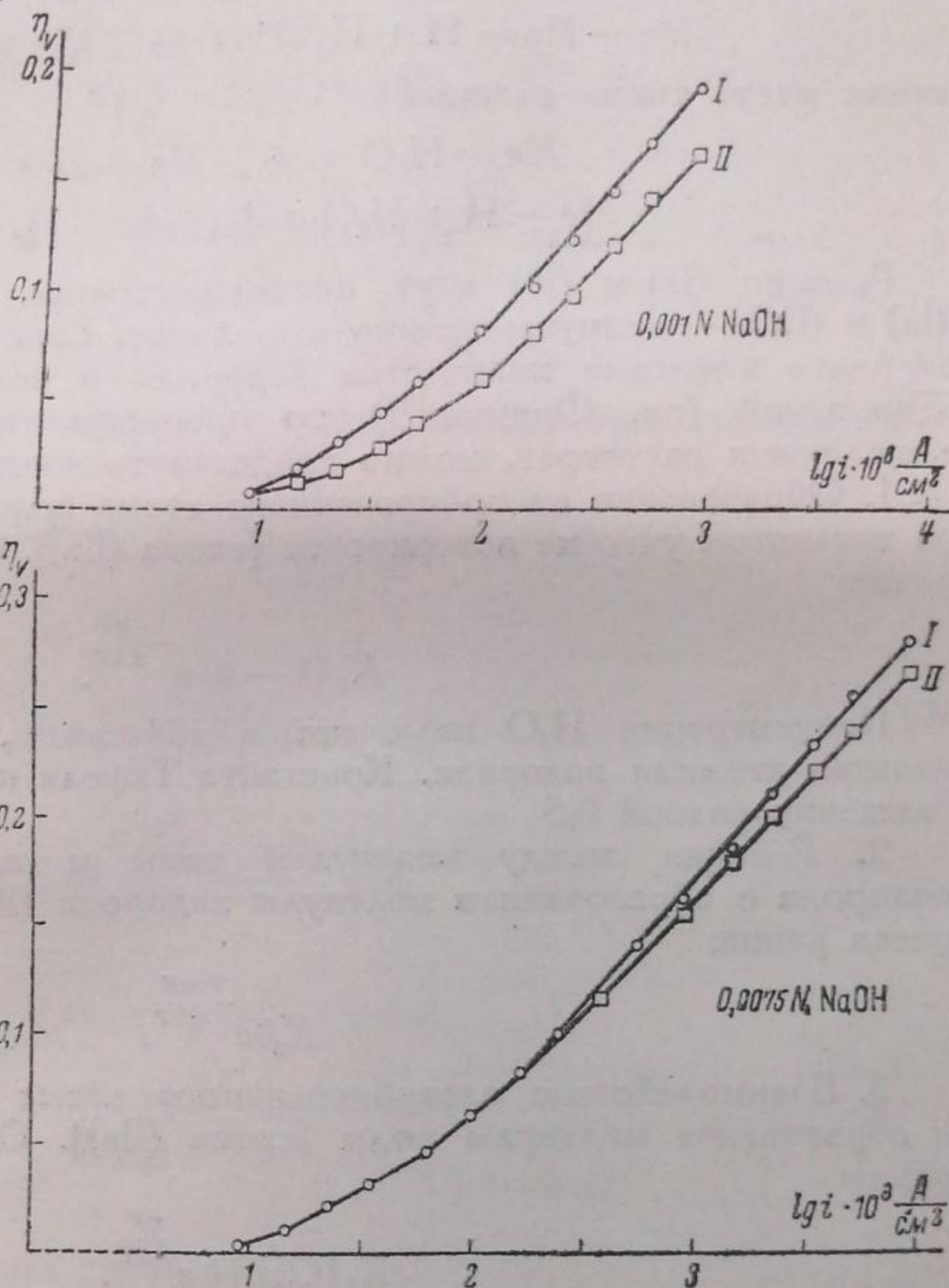


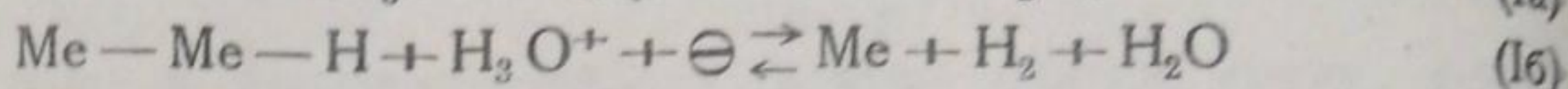
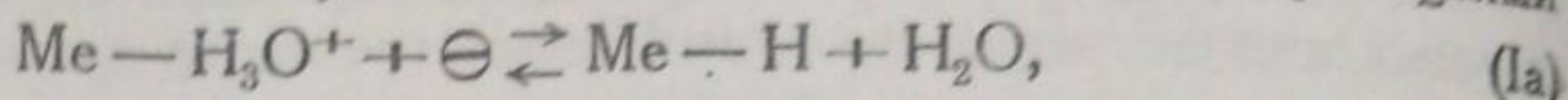
Рис. 6. Влияние хлористого натрия на перенапряжение в щелочах: I — в чистой щелочи; II — то же в присутствии $0,1 N NaCl$

траций близки к потенциалу водородного электрода в том же растворе и имеют весьма пологий наклон. Начиная с плотностей тока $1 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-5} A/cm^2$, наблюдается вполне отчетливый линейный ход кривых с коэффициентом $b = 0,108 — 0,155 V$. Таким образом, ход кривых перенапряжения — логарифм плотности тока в щелочах, аналогичен таковому в кислотах. Из рис. 5 видно, что с повышением концентрации щелочи значения перенапряжения понижаются, с другой стороны, по мере разбавления раствора влияние концентрации сказывается меньше. Так, например, для интервала концентрации от $0,4 N$ до $0,0075 N NaOH$ перенапряжение увеличивается с уменьшением концентрации $NaOH$ в 10 раз на $0,058 — 0,060 V$. Это остается справедливым и для интервала концентраций от $0,4 N$ до $8,8 N NaOH$. Для концентраций от $0,0075$ до $0,001 N NaOH$ перенапряжение увеличивается всего на $0,028 V$ при том же разбавлении.

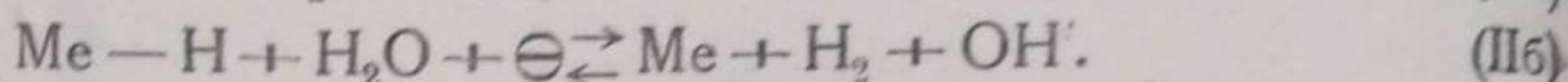
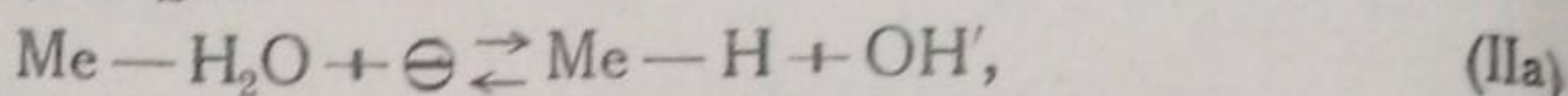
На рис. 6 показано влияние хлористого натрия на перенапряжение. Кривые I относятся к чистой щелочи; кривые II — то же в присутствии $0,10 N NaCl$.

Как видно из рис. 6, добавление хлористого натрия снижает перенапряжение и тем больше, чем разбавленнее раствор щелочи. Так, например, при плотности тока $1 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ в $0,0075 \text{ N NaOH}$ снижение перенапряжения равно $0,010 \text{ V}$, а в $0,001 \text{ N NaOH}$ $0,031 \text{ V}$. В более крепких растворах щелочей добавление хлористого натрия той же концентрации не влияет на напряжение.

Экспериментальные результаты, полученные для перенапряжения водорода на никеле в щелочных растворах, согласуются с теорией замедленного разряда ионов, если учесть, что на катоде на ряду с реакциями



имеют место также реакции



Реакции (Ia) и (Iб) идут преимущественно в кислотах, а реакции (IIa) и (IIб) — преимущественно в щелочах. Если катод способен адсорбировать заметные количества водорода и если считать поверхность однородной (см. Фрумкин¹²), то процессы, протекающие на катоде в щелочных растворах, можно представить следующим образом¹⁾:

1. Образование адсорбированного атома водорода из молекулы воды на незанятом участке поверхности [схема (IIa)]. Скорость этого процесса равна:

$$K_1 (1 - \theta) e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

Концентрация H_2O включена в константы, θ — часть поверхности, занятая атомами водорода. Константа Тафеля α принята в первом приближении равной 0,5

2. Реакция между молекулой воды и адсорбированным атомом водорода с образованием молекулы водорода (IIб). Скорость этого процесса равна:

$$K_2 \theta e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

3. Взаимодействие адсорбированного атома водорода с OH' -ионом и образование молекулы воды [схема (IIa)]. Скорость этого процесса равна:

$$K_3 [\text{OH}'] \theta e^{\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

4. Взаимодействие молекулы водорода с OH' -ионом на незанятом участке поверхности с образованием адсорбированного атома водорода [схема (IIб)]. Скорость этого процесса равна:

$$K_4 (1 - \theta) [\text{OH}'] [\text{H}_2] e^{\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

Для стационарного состояния

$$K_1 (1 - \theta) e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} - K_2 \theta e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} - K_3 [\text{OH}'] \theta e^{\frac{\varphi F}{2RT}} + \\ + K_4 (1 - \theta) [\text{OH}'] \cdot [\text{H}_2] e^{\frac{\varphi F}{2RT}} = 0;$$

1) Экспериментальные данные, полученные в нашей лаборатории, показывают, что на величину связи $\text{Pt} - \text{H}$ заметно влияет строение ионного двойного слоя. В последующих выводах влияние этого фактора не учитывается из-за отсутствия соответствующих данных для никелевого электрода.

$$\theta = \frac{K_1 + K_4 [\text{OH}'] [\text{H}_2] e^{\frac{\varphi F}{RT}}}{(K_1 + K_2) + [\text{OH}'] \{K_3 + K_4 [\text{H}_2]\} e^{\frac{\varphi F}{RT}}} \quad (1)$$

При сравнительно больших катодных поляризациях членами с $e^{\frac{\varphi F}{RT}}$ можно пренебречь, тогда

$$\theta = \frac{K_1}{K_1 + K_2}$$

При равновесии:

$$K_2 \theta' e^{-\frac{\varphi' F}{2RT}} - K_4 (1 - \theta') [\text{OH}'] [\text{H}_2] e^{\frac{\varphi' F}{2RT}} = 0$$

и

$$K_1 (1 - \theta') e^{-\frac{\varphi' F}{2RT}} - K_3 \theta' [\text{OH}'] e^{\frac{\varphi' F}{2RT}} = 0,$$

$$e^{\frac{\varphi' F}{RT}} = \frac{K_1 (1 - \theta')}{K_3 [\text{OH}'] \theta'} = \frac{K_2 \theta'}{K_4 (1 - \theta') [\text{OH}'] [\text{H}_2]},$$

где φ' — равновесный потенциал, θ' — часть поверхности, занятая атомами водорода при равновесии. Отсюда

$$\frac{\theta'}{1 - \theta'} = \sqrt{\frac{K_1 K_4}{K_2 K_3} [\text{H}_2]}^{1/2}$$

или

$$e^{\frac{\varphi' F}{RT}} = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{K_3 K_4}} \cdot \frac{1}{[\text{OH}'] [\text{H}_2]} \quad (2)$$

Для катодного тока:

$$i = 2FK_2 \theta e^{-\frac{\varphi F}{2RT}} = \frac{2FK_1 K_2}{K_1 + K_2} e^{-\frac{\varphi F}{2RT}},$$

откуда

$$\varphi = -\frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}$$

или для перенапряжения в щелочных растворах:

$$\eta = \varphi' - \varphi = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}'] + \text{const} \quad (3)$$

В то время как для кислых растворов

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}'] + \text{const} \quad (4)$$

Для средних величин рН реакции (I) и (II) идут со сравнимыми скоростями. В этом случае катодный ток равен:

$$i = 2F \{K_2 + K_3' [\text{H}']\} \theta e^{-\frac{\varphi F}{2RT}},$$

где K_3' — константа скорости разряда иона водорода на адсорбированном атоме водорода с образованием молекулы водорода [схема (16)].

Отсюда при достаточных катодных поляризациях

$$\varphi = \frac{2RT}{F} \ln \{K_3' [\text{H}'] + K_2\} - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const};$$

так как

$$\varphi' = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}'] + \text{const} = \frac{2RT}{F} \ln [\text{H}']^{1/2} + \text{const},$$

то величина перенапряжения будет равна:

$$\eta = \varphi' - \varphi = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln \{ K_3' [H^+]^{1/2} + K_2 [H^+]^{-1/2} \} + \text{const.} \quad (5)$$

Выражение $K_3' [H^+]^{1/2} + K_2 [H^+]^{-1/2}$ имеет максимум при $[H^+] = \frac{K_2}{K_3'}$. Легко

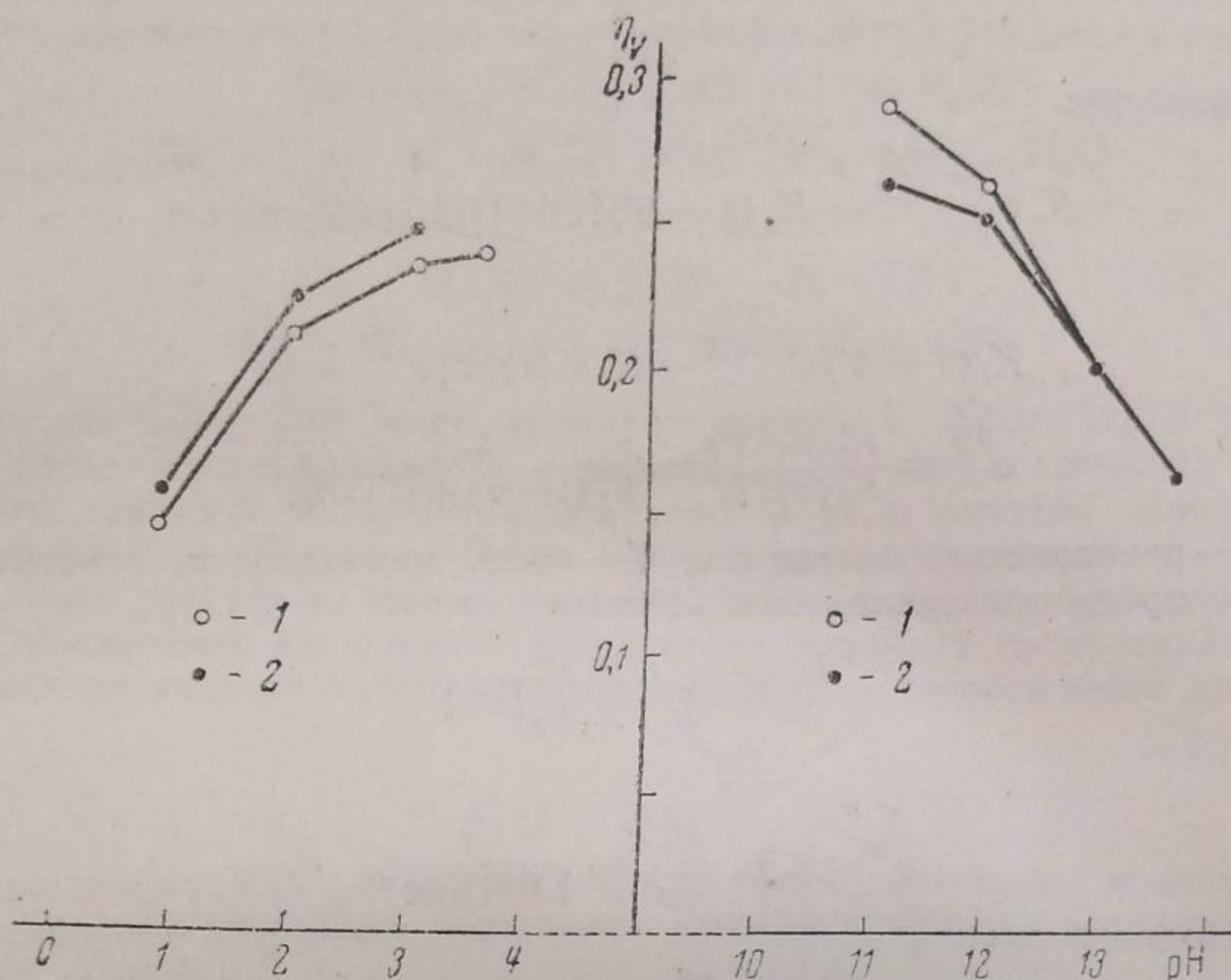


Рис. 7. Зависимость перенапряжения от рН раствора при плотности тока $1,6 \cdot 10^{-4}$ А/см²: 1 — в чистой НСl или NaOH; 2 — в НСl + 10^{-3} N LaCl₃ или в NaOH + 0,1 N NaCl

видеть, что при некоторых определенных значениях концентраций кислоты или щелочи уравнение (5) переходит в уравнение (4) или (3)¹⁾.

1) Интересно сопоставить теоретические значения перенапряжения при равных концентрациях OH⁻ и H⁺ ионов для одинаковых плотностей тока. Из уравнений (3), (4) и (5) следует:

$$\eta_{\text{щел}} - \eta_{\text{кисл}} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{K_3' \cdot K_{H_2O}}{K_2},$$

где K_{H_2O} — константа диссоциации воды. Так как K_3' соответствует кинетической константе иона H_3O^+ , а K_2 — кинетической константе молекулы воды, то должно иметь место соотношение (как это часто наблюдается при кислотно-щелочном катализе) между K_2 и K_3' следующего типа:

$$K_2 = K_3' (K_{H_2O})^\beta,$$

где β лежит между нулем и единицей.

Возможное различие в силе связи Ni—H в кислых и щелочных растворах (см. сноску на стр. 922) в данном случае не учитывается. Отсюда получается:

$$\eta_{\text{щел}} - \eta_{\text{кисл}} = (1 - 2\beta) \frac{RT}{F} \ln K_{H_2O}.$$

Для случая выделения водорода на никелевом катоде β весьма близка к $\frac{1}{2}$, и значения $\eta_{\text{щел}}$ и $\eta_{\text{кисл}}$ почти совпадают.

Экспериментальные результаты, полученные для перенапряжения в щелочах, согласуются с формулой (3). Так, значения для коэффициента $b = 0,108 - 0,115 \text{ V}$ в щелочах близки к теоретическому

$$(b = 2,3 \frac{2RT}{F} = 0,117 \text{ V}).$$

Зависимость перенапряжения от концентрации электролита, начиная от $0,01 \text{ N}$ и выше, а также в NaOH от $0,001 \text{ N}$ и выше в общем следует уравнениям (3) и (4). Это иллюстрируется рис. 7.

Уравнения (3) и (5) выведены для недиффузионного слоя, т. е. предполагая, что $\zeta = 0$. Если $\zeta \neq 0$, что справедливо для разбавленных растворов, то при катодной поляризации в щелочных растворах

$$i = 2FK_2 \theta e^{-\frac{(\varphi - \zeta)F}{2RT}},$$

так как величина ζ не влияет на поверхностную концентрацию молекул воды. Отсюда

$$\varphi - \zeta = -\frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}$$

или из уравнения (3)

$$\eta + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}'] + \text{const}.$$

При постоянных $[\text{OH}']$ и i получается $\eta + \zeta = \text{const}$ в то время как для кислых растворов $\eta - \zeta = \text{const}$ ². При добавлении нейтральных солей перенапряжение в щелочных растворах поэтому должно понижаться, в то время как в кислых растворах, во всяком случае, если катодный потенциал достаточно отрицателен, наблюдается увеличение перенапряжения. Опыты с добавлением хлористого натрия к раствору NaOH подтверждают этот вывод. Связь между перенапряжением и ζ -потенциалом в щелочных растворах показана в настоящей работе лишь качественно. Изменение перенапряжения, полученное на опыте, ниже вычисленного из соотношения $\eta + \zeta = \text{const}$ и теории Штерна.

На рис. 7 показана зависимость перенапряжения от рН раствора как в присутствии, так и в отсутствии нейтральных солей. При низких концентрациях щелочи влияние последних на перенапряжение становится менее резко выраженным, чем это можно ожидать согласно уравнениям (3) и (5). Как и в случае разбавленных кислых растворов, очень вероятно, что когда разряд молекулы H_2O становится крайне замедленным, то начинает действовать другой механизм выделения водорода на электроде. Поведение никелевого электрода вблизи потенциала обратимого водородного электрода специально не изучалось. Это предполагается сделать в последующих работах. Излагаемая в настоящей работе теория должна рассматриваться лишь как некоторое приближение, поскольку не были учтены как неоднородность поверхности никеля, так и зависимость величины $\text{Ni}-\text{H}$ -связи от строения двойного слоя.

Анодная поляризация никелевого электрода в атмосфере водорода. Измерения велись в том же приборе (рис. 2), причем электрод *A* служил катодом, а электрод *C* — анодом. В качестве электрода сравнения применялась платинированная платина, помещенная в части прибора *D*, т. е. водородный электрод в том же растворе.

Анодная поляризация никеля изучалась в тех же растворах щелочи, что и перенапряжение. На рис. 5, внизу слева, даны кривые зависимости потенциала никелевого анода от логарифма плотности тока. Как видно из рис. 5, начальные части кривых имеют пологий наклон. При более высоких плотностях тока ($5 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ для $0,0075$ и $0,001 \text{ N NaOH}$, $1 \cdot 10^{-6}$ для $0,075 \text{ N NaOH}$, $2 \cdot 10^{-6}$ для $0,42 \text{ N NaOH}$ и т. д.) потен-

циал начинает быстро возрастать и изменяется линейно с логарифмом плотности тока при наклоне $b = 0,324 - 0,390 \text{ V}^{-1}$).

В кривых зависимости между анодной поляризацией и плотностью тока при некоторых значениях последней наблюдается резкое возрастание анодного потенциала, что напоминает явление „предельного тока“, предсказанное Гориути и Окамото⁹ на основе „каталитической“ теории.

Однако, как показали наши опыты, этот быстрый рост потенциала не связан с существом процесса и обусловлен рядом побочных факто-

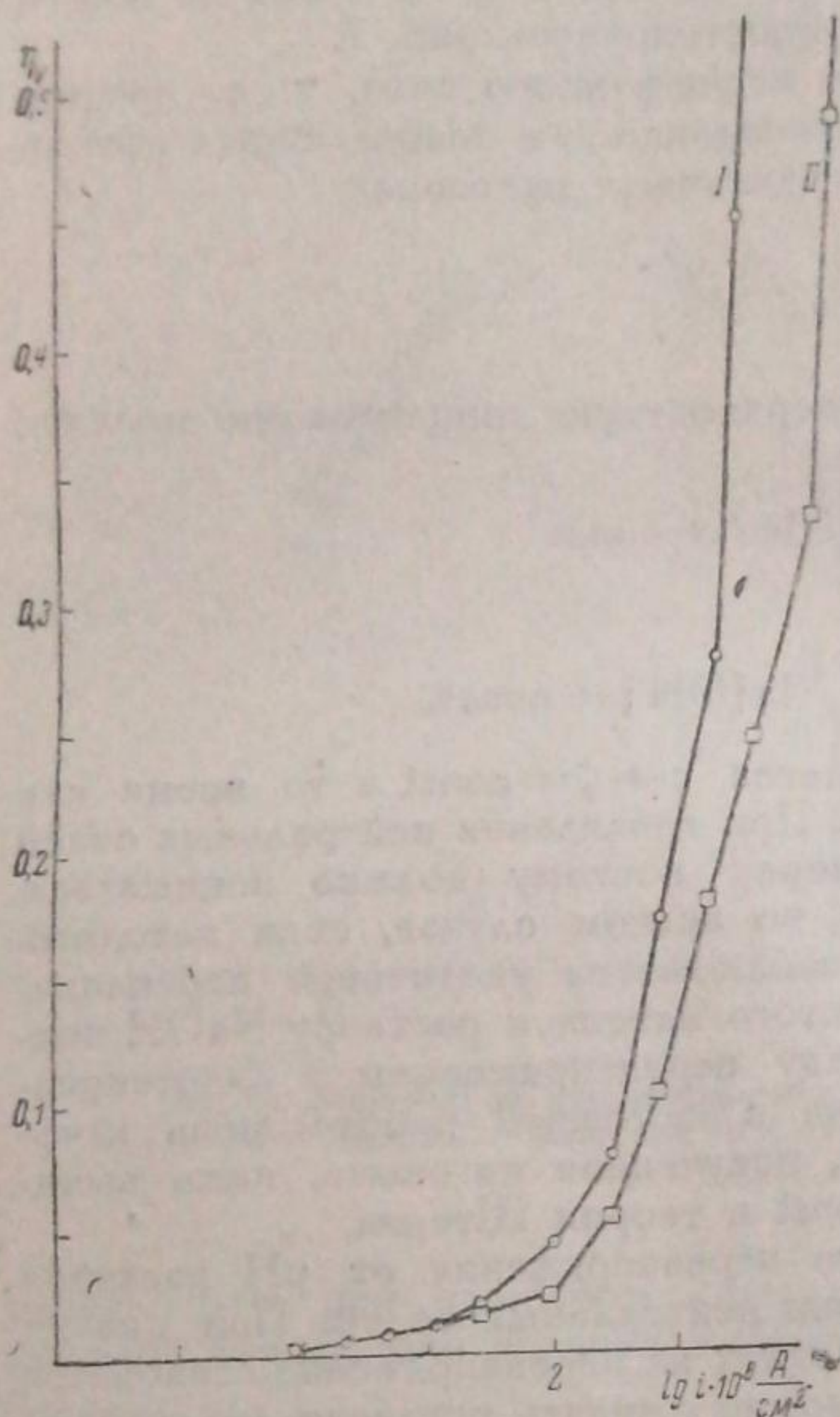


Рис. 8. Влияние размешивания на потенциал никелевого анода в $0,42 \text{ N}$: I — при слабом размешивании; II — при трехкратном увеличении скорости размешивания

ров. Рис. 8 показывает влияние размешивания электролита на потенциал никелевого анода. Кривая I дает ход потенциала при слабом размешивании; кривая II — то же при трехкратном увеличении скорости размешивания. Размешивание производилось пропусканием пузырьков водорода через раствор. Как видно из рис. 9, при более сильном размешивании резкое возрастание потенциала наступает при более высокой анодной поляризации, т. е. „предельный ток“ наблюдается не при плотности тока $4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, а при плотности тока $1 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

Опыты с никелем, истинная поверхность которого была увеличена многократным последовательным окислением и восстановлением, показали, что наступление быстрого роста потенциала зависит только от плотности тока, отнесенной к видимой поверхности. Кривые зависимости потенциала двух электродов с одинаковой видимой поверхностью, но с разной истинной, совпадают.

Эти данные свидетельствуют о том, что наблюдаемый „предельный ток“ обусловлен концентрационной поляризацией растворенного водорода. Это подтверждают опыты в $8,8 \text{ N NaOH}$.

Если в $8,8 \text{ N NaOH}$ предварительно поляризовать электрод катодно, то появляется тонкая взвесь пузырьков водорода, и раствор кажется мутным. Это объясняется, во-первых, тем, что в крепкой щелочи, как показали Кабанов и Фрумкин²², пузырьки водорода отрываются от поверхности катода при малых значениях краевых углов и, следовательно, имеют малые размеры; во-вторых, большой вязкостью раствора. Если в этих условиях снимать анодную поляризационную кривую, то она оказывается аналогична катодной, а именно, при слабых поляризациях потенциал близок к потенциалу водородного электрода в том же растворе; при более высоких поляризациях наблюдается линейная зависимость от логарифма плотности тока с коэффициентом $b = 0,112 \text{ V}$. При достаточно

1) Следует отметить, что при высоких плотностях тока наблюдается сильный рост потенциала во времени (измерения производились через 1 мин. после включения соответствующего тока).

сильных поляризациях ($1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) начинаются отклонения от этого закона. Но если снятие кривой происходит хотя и после катодной поляризации, но когда в растворе отсутствуют взвешенные пузырьки водорода, то поляризационная кривая будет аналогична таковой в слабых щелочах и лежит ниже последней. Это показано на рис. 9, где кривая I дает зависимость потенциала никелевого анода в растворе $8,8 \text{ N NaOH}$ — без пузырьков; кривая II в растворе $0,42 \text{ N NaOH}$. Таким образом, в случае раствора с пузырьками водорода так называемый „предельный ток“ наблюдается при плотности тока $2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, а в растворе без пузырьков уже при $2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, а в $0,42 \text{ N}$ при $5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Кроме того, необходимо отметить, что при работе с крепкими растворами щелочи анодные потенциалы были более устойчивы во времени. Это особенно относится к растворам с пузырьками водорода. Последнее свидетельствует о том, что появление „предельного тока“ обусловлено также окислением никелевого анода. Окисление никеля начинается при недостатке водорода на поверхности, получившегося в результате концентрационной поляризации.

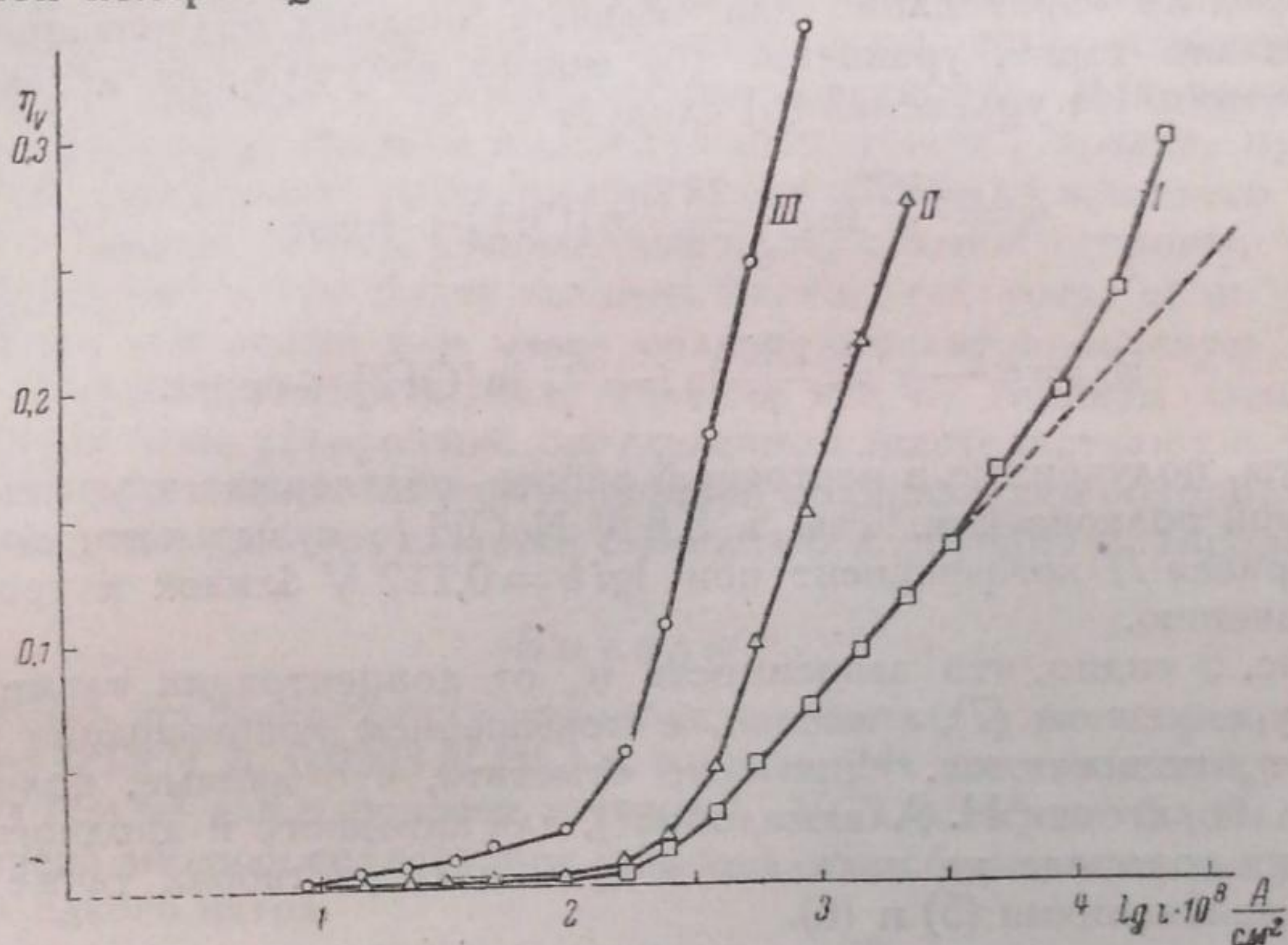


Рис. 9. Влияние взвешенных пузырьков водорода; на потенциал никелевого анода: I — в $8,8 \text{ N NaOH}$ с пузырьками водорода; II — в $8,8 \text{ N NaOH}$ без пузырьков

На окисление никеля указывает в свою очередь тот факт, что никелевый электрод, сильно поляризованный анодно, не возвращается к потенциалу обратимого водородного электрода без последующей катодной поляризации.

Ход кривой от высоких анодных поляризаций к низким дает более положительные значения потенциала, чем при обратном ходе кривой. Это явление своеобразного „гистерезиса“, которое наблюдали также Фольмер и Вик⁵, указывает на окисление никеля.

Независимо от действительного физического значения „предельного тока“ можно утверждать, что по данным настоящей работы появление „предельного тока“ наблюдается в области значительно более высоких токов, чем это предсказано Гориути и Окамото¹⁰. Так, согласно этим авторам, при анодной поляризации при $t=50^\circ$ „предельный ток“ равен $5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, что соответствует при $t=20^\circ$ $1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ¹⁾ по нашим же данным это явление наблюдается при $2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ($t=20^\circ$).

1) Пересчет сделан нами, пользуясь температурным коэффициентом из работы Гориути и сотрудинов¹⁰ $10,3 \pm 1 \text{ б. кал.}$

На основании представлений, развитых выше (см. стр. 922), анодный ток в щелочных растворах равен $i = 2FK_3 [\text{OH}'] \theta \cdot e^{\frac{\varphi F}{2RT}}$. В стационарном состоянии при анодной поляризации из уравнения (1) следует $\theta = \frac{K_4 [\text{H}_2]}{K_3 + K_4 [\text{H}_2]}$, так как величинами K_1 и K_2 можно пренебречь по сравнению с величинами, содержащими $e^{\frac{\varphi F}{RT}}$, откуда

$$i = \frac{2FK_3 K_4 [\text{H}_2]}{K_3 + K_4 [\text{H}_2]} \cdot [\text{OH}'] e^{\frac{\varphi F}{2RT}} \quad (6)$$

Подобное соотношение между i , $[\text{OH}']$ и φ можно также вывести, предполагая, что скорость процесса определяется реакцией между адсорбированным H-атомом и OH' -ионом, причем адсорбированный водород находится в равновесии с газообразным водородом. Это означает, что скорость адсорбции водорода $\text{Me} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Me} - \text{H}_2$ велика по сравнению с реакцией $\text{Me} - \text{H} + \text{OH}' \rightarrow \text{Me} + \text{H}_2\text{O}$.

Это вряд ли справедливо для сильных анодных поляризаций, и, как было показано выше, уравнение (6) можно получить, не делая такого предположения. Из уравнения (6) следует

$$\varphi = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln [\text{OH}'] + \text{const}$$

или

$$\eta_a = \varphi - \varphi' = \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}'] + \text{const} \quad (7)$$

Результаты, полученные в настоящей работе, подтверждает уравнение (7) для анодной поляризации. Так, в 8,8 N NaOH (с пузырьками водорода) (рис. 9, кривая I) коэффициент при $\lg i$ $b = 0,112$ V близок к теоретическому значению.

Из рис. 5 видно, что зависимость η_a от концентрации также согласуется с уравнением (7), а именно, с повышением концентрации щелочи значения η_a понижаются. Интересно отметить, что данные, полученные в нашей лаборатории Н. Аладжаловой¹⁾, для катодного и анодного перенапряжения водорода на палладию в щелочных растворах также согласуются с уравнениями (5) и (6).

Исходя из данных, полученных при изучении перенапряжения на никеле в кислотах и щелочах в широком интервале концентраций и плотности тока, можно сделать следующие выводы.

Характер изменения перенапряжения в зависимости от концентрации раствора, повышение перенапряжения при добавлении нейтральных солей в кислотах и понижение в щелочах, находится в согласии с теорией, считающей, что кинетика процесса определяется ионной реакцией, на которую влияет электрическое поле двойного слоя.

В отличие от кислот в растворах щелочи процесс объясняется замедленным разрядом водорода из молекул воды. Механизм процессов, происходящих в очень разбавленных щелочных и кислых растворах, требует дальнейшего исследования. Изучение влияния концентрации на перенапряжение само по себе недостаточно для получения определенных выводов о состоянии водородной пленки, адсорбированной на поверхности электрода. Тот факт, что как в катодной, так и в анодной областях при соответствующих условиях (исключается концентрационная поляризация) уравнение Тафеля $\eta = a + b \lg i$ подтверждается в широком интервале плотностей тока с $b = 2,3 \frac{2RT}{F}$, указывает на то, что в этих пределах поверхностная кон-

¹⁾ Не опубликовано.

концентрация водорода мало меняется с изменением потенциала. Это легко объяснить, предполагая, что в катодной области поверхностная концентрация водорода регулируется скоростью реакций H^+ (или H_2O) $\rightarrow H_{ads}$ ($H_{ads} + OH^-$) и $H_{ads} + H^+$ (или H_2O) $\rightarrow H_2$ ($H_2 + OH^-$), а в анодной области — скоростью обратных реакций (скобки относятся к щелочным растворам).

С точки зрения рекомбинационной теории невозможно истолковать влияние концентрации раствора на перенапряжение, а также влияние нейтральных солей.

Гориути и Окамото⁹ предсказали, на основе рекомбинационной теории и представления о полном покрытии поверхности адсорбированным водородом, появление „предельного тока“ при достаточной поляризации. По расчетам Гориути и сотрудников¹⁰ „предельный ток“ в катодной области должен наблюдаться при перенапряжении в 0,4 В и плотности тока 10^{-4} А/см² при $t=50^\circ$, что соответствует плотности тока $2 \cdot 10^{-5}$ А/см² при 20° . Опыты, поставленные недавно в нашей лаборатории А. Леграном, показали, что уравнение Тафеля подтверждается вплоть до плотностей тока порядка $1 \cdot 10^{-3}$ А/см² ($t=20^\circ$). В этих условиях не наблюдалось никаких признаков появления „предельного тока“. Измерение перенапряжения при больших плотностях тока лимитировалось конструкцией прибора и проводимостью растворов. В анодной части имело место явление, сходное с „предельным током“, правда, при плотностях тока значительно более высоких, чем это было выведено Гориути и Окамото. Однако опыты, устанавливающие, с одной стороны, что этот эффект наблюдается при более высоких плотностях тока, если ускорить размешивание водородом или взять сильно концентрированную щелочь, с другой стороны, неизменностью явления как на гладком никеле, так и на разрыхленном, совершенно определенно свидетельствуют о том, что этот эффект обусловлен концентрационной поляризацией водорода и окислением никеля, а не определяется скоростью адсорбции водорода¹⁾.

Выводы

1. Изучено перенапряжение водорода на никеле в растворах соляной кислоты от 0,15 N до 0,0003 N HCl и в растворах едкого натра от 8,8 N до 0,001 N NaOH для плотности тока от $1 \cdot 10^{-3}$ А/см² до $5 \cdot 10^{-4}$ А/см².
2. Изучена анодная поляризация никеля в атмосфере водорода в тех же растворах едкого натра.
3. Полученные результаты по перенапряжению находятся в согласии с уравнением Тафеля $\eta = a + b \lg i$ при $b = 0,100$ в кислотах и $b = 0,108$ — $0,115$ в щелочах при $t = 20^\circ$ С.
4. Изучено влияние нейтральных солей на перенапряжение водорода как в кислотах, так и в щелочах.
5. Дано объяснение экспериментальных результатов с точки зрения теории замедленного разряда.
6. Показано, что на потенциал никелевого анода большое влияние оказывает концентрационная поляризация водорода и окисление никеля, и этими причинами обусловлено явление „предельного тока“.

¹⁾ В двух недавно опубликованных работах^{23, 24} Гориути и Окамото приводят новые доводы в пользу каталитической теории перенапряжения на никеле. Эти доводы нельзя считать вполне убедительными. Например, эти авторы нашли, что вычисленные количества каталитически активных центров на поверхности никеля (согласно их теории), полученные путем изучения скорости изотопного обмена и на основании величин перенапряжения при малых плотностях тока, примерно совпадают в обоих случаях. Это совпадение неубедительно, так как теоретическое соотношение между скоростью обмена и перенапряжением, вероятно, мало зависит от выбора механизма определяющего перенапряжение. Эти вопросы так же, как и механизм, предложенный японскими авторами для перенапряжения на ртутном катоде, будут рассмотрены более детально в последующих работах.

7. Показана недостаточность рекомбинационной теории для объяснения всех явлений, связанных с катодной и анодной поляризацией никеля.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
29 декабря 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem., A 150, 203, 1930.
2. A. Frumkin, Z. Physik. Chem., A 164, 121, 1933.
3. J. Horiuti u. M. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, 2, 505, 1935.
4. Gurney, Proc. Roy. Soc., London, A 134, 137, 1932.
5. M. Volmer u. Wick, Z. Physik. Chem., A 172, 429, 1935.
6. L. Hammet, Trans. Farad. Soc., 29, 770, 1933.
7. S. Lewina u. M. Silberfarb, Acta Physicochimica URSS, 4, 275, 1936.
8. Б. Кабанов, Журнал физич. химии, 8, 486, 1936.
9. J. Horiuti a. G. Okamoto, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 28, 231, 1936.
10. Okamoto, Horiuti a. Hirota, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 29, 223, 1936.
11. P. Herasymenko u. Slendik, Z. physik. Chem., A 149, 123, 1930.
12. А. Фрумкин, Журнал физич. химии, 10, 568, 1937.
13. F. Bowden, Trans. Farad. Soc., 24, 473, 1928.
14. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии, 9, 621, 1937.
15. С. Левина и В. Заринский, Журнал физич. химии, 10, 586, 1937.
16. J. Tafel, Z. physik. Chem., 35, 200, 1900.
17. J. Tafel, Z. physik. Chem., 50, 641, 1905.
18. M. Reader u. J. Brun, Z. physik. Chem., 133, 15, 1928.
19. R. Hood a. Kranskopf, J. Phys. Chem., 31, 786, 1931.
20. F. Bowden a. E. Rideal, Proc. Roy. Soc., London, A 120, 86, 1928.
21. A. Frumkin u. A. Gorodetzkaia, Z. physik. Chem., 136, 451, 1928.
22. В. Кабанов u. А. Фрумкин, Z. physik. Chem., A 166, 316, 1933.
23. G. Okamoto, J. Fac. Sc., Hokkaido University, (3), 2, 115, 1937.
24. Horiuti a. G. Okamoto, Bull. Chem. Japan, 13, 216, 1938.*

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

1. ВЫВОД УРАВНЕНИЯ АДсорбЦИИ

А. Фрумкин и Э. Иофа

Для разбавленных растворов кислот величина адсорбции аниона Γ_A' и катиона Γ_H может быть вычислена из величины смещения катодной и анодной ветви электрокапиллярной кривой при изменении состава раствора, причем измерения производятся по отношению к какому-нибудь постоянному вспомогательному электроду (например, каломелевому), по известной формуле¹⁾:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_H}\right)_\sigma = \frac{1}{F} \frac{\Gamma_H + \Gamma_A'}{\Gamma_H - \Gamma_A'} \quad (1)$$

в сочетании с уравнением Липпмана

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_H} = -\varepsilon = -F(\Gamma_A' - \Gamma_H), \quad (2)$$

где μ_H — химический потенциал иона водорода, φ — разность потенциалов электрод—раствор, σ — пограничное натяжение на границе электролит—ртуть.

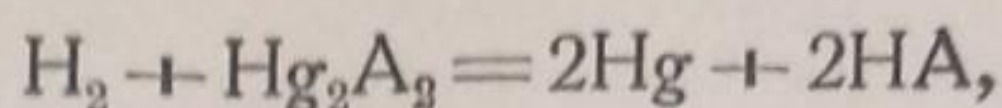
Уравнение Липпмана сохраняет свою значимость при любых концентрациях, однако, первое уравнение неприменимо к концентрированным растворам, так как в этом случае нельзя определить ни величину φ , ни μ_H ; первую — из-за невозможности полностью элиминировать диффузионный потенциал между вспомогательным электродом и концентрированным раствором кислоты, а вторую — вследствие невозможности определения индивидуальных коэффициентов активности в крепких растворах. Не представляет труда, однако, вывести формулу, пригодную для любых концентраций кислоты. Для этого электрокапиллярные кривые, по данным которых должно производиться вычисление, должны быть измерены по отношению к обратимому электроду в том же растворе, например водородному, или электроду второго рода (в случае HCl — каломелевому).

Обозначим потенциал, отнесенный к водородному электроду в том же растворе кислоты, через φ_r , через $\Gamma_{Hg_2A_2}$ — адсорбцию ртутной соли, через Γ_{HA} — адсорбцию кислоты, а через $\mu_{Hg_2A_2}$ и μ_{HA} — химические потенциалы этих веществ (где А — анион кислоты), тогда основное уравнение электрокапиллярной кривой примет вид (адсорбция растворителя, т. е. воды, принимается равной нулю):

$$d\sigma = -\Gamma_{Hg_2A_2} d\mu_{Hg_2A_2} - \Gamma_{HA} d\mu_{HA}. \quad (3)$$

1) См. Фрумкин, „Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы“, 138, 1919; Gouy, Ann. de physique (9), 7, 129, 1917; A. Frumkin, Z. physik. Chem., 103, 55, 1922.

При потенциале обратимого водородного электрода на поверхности ртути соблюдается условие равновесия реакции:



откуда

$$(\mu_{\text{H}_2})_0 + \mu_{\text{Hg}_2\text{A}_2} = 2\mu_{\text{HA}} + \text{const},$$

где $(\mu_{\text{H}_2})_0$ — термодинамический потенциал водорода при атмосферном давлении. Такое же соотношение будет иметь место и при любом другом потенциале, но вместо $(\mu_{\text{H}_2})_0$ в него будет входить значение μ_{H_2} , соответствующее давлению водорода, который мог бы находиться в равновесии с электродом, поляризованным до данного потенциала φ_r :

$$\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{Hg}_2\text{A}_2} = 2\mu_{\text{HA}} + \text{const}.$$

Так как

$$\varphi_r = \frac{1}{2F} [\mu_{\text{H}_2} - (\mu_{\text{H}_2})_0],$$

то из условия $\varphi_r = \text{const}$ вытекает $\mu_{\text{H}_2} = \text{const}$, поэтому при постоянном φ_r

$$d\mu_{\text{Hg}_2\text{A}_2} = 2d\mu_{\text{HA}}. \quad (4)$$

Подставив (4) в (3), получаем:

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_{\text{HA}}}\right)_{\varphi_r} = 2\Gamma_{\text{Hg}_2\text{A}_2} + \Gamma_{\text{HA}},$$

но $2\Gamma_{\text{Hg}_2\text{A}_2} + \Gamma_{\text{HA}} = \Gamma_{\text{A}'}$, где $\Gamma_{\text{A}'}$ — общая адсорбция аниона, откуда

$$\Gamma_{\text{A}'} = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_{\text{HA}}}\right)_{\varphi_r}. \quad (5)$$

Далее, уравнение Липпмана можно написать в виде:

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}} = -\frac{\varepsilon}{F} = -(\Gamma_{\text{A}'} - \Gamma_{\text{H}}). \quad (2a)$$

Из уравнения (2a) и (5) получаем:

$$\left(\frac{\partial\varphi_r}{\frac{1}{F} \partial\mu_{\text{HA}}}\right)_{\sigma} = -\frac{\Gamma_{\text{A}'}}{\Gamma_{\text{A}'} - \Gamma_{\text{H}}}. \quad (6)$$

По уравнениям (2a) и (6) величины $\Gamma_{\text{A}'}$ и Γ_{H} легко могут быть вычислены из электрокапиллярных кривых. Адсорбция анионов может быть вычислена также по формуле (5), — по изменению σ с концентрацией при $\varphi_r = \text{const}$.

Во второй части настоящей работы мы приводим подробный расчет на конкретных примерах.

Для разбавленных растворов

$$d\mu_{\text{HA}} = 2d\mu_{\text{H}} \quad \text{и} \quad d\varphi_r = d\varphi - \frac{1}{F} \mu_{\text{H}}.$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (6), получим:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial\varphi_r}{\partial\mu_{\text{H}}}\right)_{\sigma} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\mu_{\text{H}}}\right)_{\sigma} - \frac{1}{2F} = -\frac{1}{F} \frac{\Gamma_{\text{A}'}}{\Gamma_{\text{A}'} - \Gamma_{\text{H}}},$$

тождественное уравнению (1).

Заметим еще, что если бы измерения в концентрированных растворах кислот проводились не против водородного, а против электрода второго рода, приготовленного из соли Hg_2A_2 в том же растворе кислоты, вычисление адсорбции удобнее всего было бы вести по уравнению, которое легко получается из уравнения (3)

$$\Gamma_{HA} = \Gamma_{H^+} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{HA}} \right) \varphi_{Hg_2A_2},$$

где $\varphi_{Hg_2A_2}$ — потенциал против электрода второго рода в том же растворе. Действительно, условие $\varphi_{Hg_2A_2} = const$ эквивалентно условию $\mu_{Hg_2A_2} = const$.

Практически в крепких растворах кислот применение водородного электрода является, однако, гораздо более удобным, чем применение электродов второго рода.

Москва
МГУ
Электрохимическая лаборатория

Поступило в редакцию
9 февраля 1939 г.