

КИНЕТИКА РОСТА КРИСТАЛЛОВ

С. З. Рогинский

Кинетические аномалии, обнаруженные при изучении химических реакций, сопровождающихся выделением новой твердой фазы, привели ряд авторов к выводу о несостоятельности положения о постоянстве линейного роста кристаллов в области высоких дисперсностей^{1,2,3} (1). В недавно опубликованной работе⁴ мы пытались обосновать возрастание линейной скорости прерывистостью процесса роста кристаллов, не связывая ее с определенной степенью дисперсности. Поскольку положение о постоянной и не зависящей от размеров кристалла линейной скорости роста играет весьма существенную роль в теории кристаллизации, нам представлялось необходимым подвергнуть этот вопрос более подробному теоретическому анализу, уточнив границы применимости выведенных уравнений. Одновременно было интересно выяснить, в какой мере сделанные выводы согласуются с имеющимися в литературе данными по кинетике роста кристаллов.

Вывод кинетических уравнений свободного роста кристаллов

Простейшим случаем роста кристалла, от которого неизбежно отправляется анализ любых более сложных случаев, является свободный рост монокристалла. Мы будем называть линейной скоростью роста (λ) некоторой грани i производную по времени от ее перемещения параллельно самой себе, измеряя это перемещение по перпендикуляру, восстановленному к плоскости этой грани $\perp l_i$ или по направлению одного из ребер, пересекающих эту грань (l_{i1}, l_{i2}, \dots).

$$\perp \lambda \frac{d(\perp l_i)}{dt}; \lambda_{i1} = \frac{d(l_{i1})}{dt} \text{ и т. д.} \quad (1)$$

Наряду с линейной скоростью перемещения грани нам придется в дальнейшем иметь дело со скоростью увеличения поверхности кристалла π :

$$\pi = \frac{d\Sigma S_i}{dt}, \quad (2)$$

где S_i — площадь грани i , а также со скоростью увеличения объема и массы кристалла:

$$O = \frac{dv}{dt} \text{ и } \mu = O \cdot d = \frac{dm}{dt} = \frac{dv}{dt}, \quad (3)$$

где d — в виде сомножителя плотность растущего кристалла, v — объем, а m — масса кристалла.

В настоящем мы ограничимся случаем свободного кристалла, при котором постоянное соотношение линейных скоростей перемещения отдельных граней обеспечивает сохранение его формы во время роста, т. е. кристалл увеличивается в размерах, оставаясь подобным самому себе. Наконец, чтобы не усложнять изложение физической

сущности схемы геометрическими построениями, мы преимущественно будем иметь в виду простейший случай кристалла кубической системы, ограниченного шестью тождественными гранями [100].

Постоянство линейной скорости в нашем случае обозначает, что к моменту времени t , отсчитываемому от некоторого условного начального момента, ребра куба l_t будут иметь длину:

$$l_t = l_0 + \lambda t, \quad (4)$$

где l_0 — длина ребра в начальный момент, далее поверхность S_t ко времени t будет равна:

$$S_t = 6(l_0 + \lambda t)^2 \quad (5)$$

и объем v_t :

$$v_t = (l_0 + \lambda t)^3. \quad (6)$$

По условию $\lambda = \text{const}$. Дифференцируя (5) и (6) по t , получаем:

$$\pi = 12\lambda(l_0 + \lambda t) \text{ или } \frac{dS}{dt} = 2\sqrt{6}\lambda S^{1/2}, \quad (7)$$

$$O = 3\lambda(l_0 + \lambda t) \text{ или } \frac{dv}{dt} = 3\lambda v^{2/3}, \quad (8)$$

$$\mu = 3\lambda(l_0 + \lambda t)^2 d \text{ или } \frac{dm}{dt} = O \cdot d = 3\lambda d^{1/3} m^{2/3}. \quad (9)$$

Или в форме, более удобной для сопоставления с экспериментом:

$$S^{1/2} = S_0^{1/2} + \sqrt{6}\lambda t \quad (5a)$$

$$v^{1/3} = v_0^{1/3} + \lambda t = \frac{m^{1/3*}}{d^{1/3}} \quad (6a)$$

При переходе от куба к другим пространственным формам, ограниченными гранями одного индекса (ikl) или гранями нескольких различных индексов, пока соблюдается основное условие сохранения постоянной внешней формы, т. е. условие подобия, уравнения, выведенные для v и S , сохраняют свой общий вид.

Действительно, сохранение формы кристалла предполагает, что соотношение линейных скоростей роста граней разных индексов постоянно и обеспечивает удлинение всех ребер пропорционально их длине. При этом условии объем и поверхность могут быть выражены в схематическом виде через соответствующие начальные величины и линейную скорость роста одной какой-нибудь грани уравнениями, совершенно аналогичными уравнениям (5), (6), (7), (8), (9), но содержащими характерные для каждой формы коэффициенты: A и A_1

$$S = A(l_0 + \lambda t)^2; \\ v = A_1(l_0 + \lambda t)^3 \text{ и т. д.} \quad (10)$$

Уравнения этого типа выводились неоднократно для скорости роста кристаллов из растворов⁵, сплавов⁶, для кинетики роста частиц зольей⁷ и для топохимических реакций⁸.

Необходимо отметить, что анизотропность кристаллического состояния отражается только на величине констант A и A_1 и т. д. Рост изотропной частицы сферической формы при постоянстве радиальной скорости роста будет происходить по тому же закону,

*) Пока $l_0 \ll \lambda t$, можно пользоваться уравнениями (5a) и (6a):

$$\frac{S_t}{t} = 2\sqrt{6}l_0\lambda + 6\lambda^2 t \text{ и } \frac{v_t}{t^3} = \frac{m_t}{t^3 d} = 3\lambda^2 l_0 + \lambda^3 t.$$

только l будет обозначать длину радиуса шара, а λ — ее производную по времени.

Постоянство λ является естественным постулатом при схеме плавного роста кристалла. Между тем, можно считать установленным, что в действительности рост кристаллов происходит прерывисто в связи с существованием для большинства граней задержек перед образованием плоского зародыша каждого нового слоя. Теоретически это, следуя Гиббсу, достаточно хорошо обосновали Коссель⁹, Фольмер с учениками¹⁰, Странский¹¹ и другие¹².

Нет также недостатка в прямых опытах, подтверждающих реальность прерывистого роста^{13, 14, 15, 16} и плоского зародышевания.

Размеры критического плоского зародыша и вероятность его возникновения на разных элементах поверхности специфичны для каждого кристалла и зависят от пересыщения, температуры и чистоты поверхности.

Мы ограничимся разбором нескольких типичных случаев, дающих достаточное представление об изменении свойств линейной и объемной скорости роста при замене модели плавного роста моделью прерывистого роста.

Сперва разберем вопрос схематически, ограничиваясь соображениями размерности.

Предельным случаем прерывистого роста кристаллов можно считать случай, при котором плоское зародышевание является лимитирующей стадией и разрастание плоского зародыша по поверхности грани происходит значительно быстрее, чем образование зародыша. Допустим далее для простоты, что каждый новый плоский слой образуется за счет разрастания одного зародыша, т. е. что за время прорастания полного слоя, как правило, не успеет возникнуть новый плоский зародыш. Тогда каждый единичный зародыш будет давать целый плоский слой. Объем выделяющегося при этом монослоя будет равен:

$$dv = \delta S_{it}, \quad (11)$$

где δ — расстояние двух соседних слоев с индексами грани i , а S_{it} — ее площадь к моменту времени t .

Плоские зародыши могут возникнуть на вершинах, ребрах, гранях и на неоднородностях поверхности. В случае, когда доминирует зародышевание по вершинам, для прерывистого роста должны быть справедливы уравнения (5), (6), (7), (8). Действительно, число атомов, расположенных на вершинах, величина постоянная, а следовательно, n' , число монослоев, нарастающих в единицу времени, не зависит от размеров кристалла. Отсюда объемная скорость O , равная произведению из Δv на n' и на (3) число граней i :

$$O = \frac{dv}{dt} = \delta^3 n' S_{it}, \quad (12)$$

причем δ , β и n' — величины постоянные, а S_{it} имеет размерность $[L]^2$. Но размерность v — $[L]^3$. Отсюда:

$$O = \frac{dv}{dt} = k' v^{2/3}$$

и

$$\mu = \frac{dm}{dt} = km^{2/3}.$$

Перейдем к случаю зародышевания по ребрам и граням. В первом случае n' — число зародышей, возникающих в единицу времени, должно быть пропорциональным периметру грани P , имеющему размерность $[L]$. Δv вновь выражается ур-нием (9).

Отсюда:

$$O = \frac{dv}{dt} = k'v = k'v_0 e^{k't} \quad (13)$$

и

$$\mu = \frac{dm}{dt} = km = km_0 e^{kt} \quad (14)$$

и соответственно:

$$v_t = v_0 e^{kt} \quad (15)$$

$$m_t = m_0 e^{kt}, \quad (16)$$

где v_0 и m_0 — объемы и масса кристалла к моменту времени $t=0$.
Подставив вместо v_t величину $A_1 l_t^3$, получаем:

$$l_t = l_0 e^{1/3 kt} \quad (17)$$

и

$$\lambda = \frac{dl}{dt} = \frac{1}{3} k l_0^{1/3} e^{1/3 kt} \quad (18)$$

Соответственно, подставив $S_t = Al_t^2$, получим:

$$S_t = S_0 e^{2/3 kt}, \quad (19)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{2}{3} k S_0 e^{2/3 kt} \quad (20)$$

Иными словами, линейная скорость перемещения грани при сделанных допущениях непостоянна и экспоненциально возрастает со временем.

Проведя сходный анализ для случая зародышевания по граням, т. е. для случая, когда n' пропорционально S_{it} , т. е. имеет размерность $t^{-1} [L]^2$, мы получаем систему уравнений:

$$\frac{dv}{dt} = k'v^{4/3} = \frac{k'v_0^{4/3}}{\left(1 - \frac{1}{3} v_0^{1/3} kt\right)^4}, \quad (21)$$

$$\frac{dm}{dt} = km^{4/3} = \frac{km_0^{4/3}}{\left(1 - \frac{1}{3} m_0^{1/3} kt\right)^4}, \quad (22)$$

$$v = \frac{v_0}{\left(1 - \frac{1}{3} v_0^{1/3} kt\right)^3}, \quad (23)$$

$$m = \frac{m_0}{\left(1 - \frac{1}{3} m_0^{1/3} kt\right)^3}, \quad (24)$$

подставляя

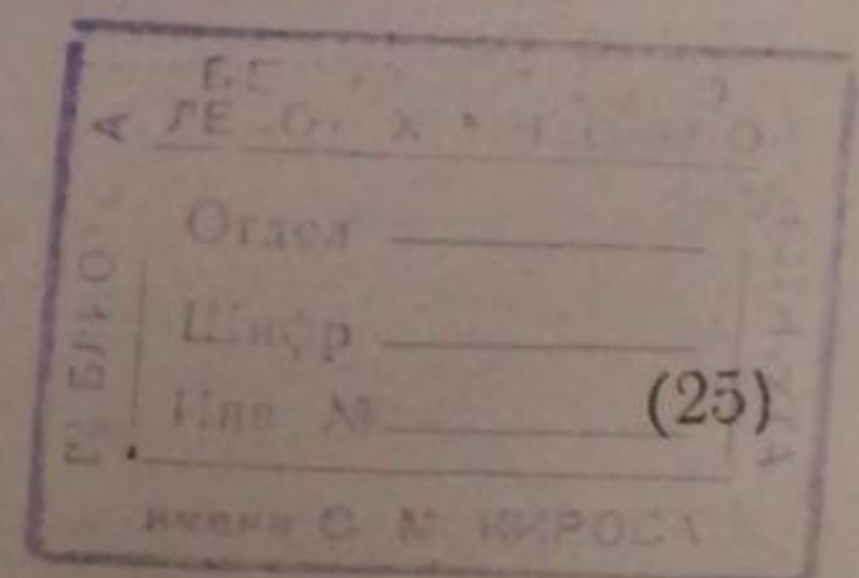
$$v_t = A_1 l_t^3$$

и

$$S_t = Al_t^2,$$

получаем

$$l = \frac{l_0}{1 - \frac{1}{3} A_1^{1/3} l_0 kt} \quad (25)$$



и далее:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{kl_0^2 A_1^{1/3}}{3 \left(1 - \frac{1}{3} A_1^{1/3} l_0 kt\right)^2}; \quad (26)$$

$$S = \frac{S_0}{\left(1 - \frac{1}{3} l_0 A_1^{1/3} kt\right)^2} \quad (27)$$

и

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\frac{2}{3} S_0^{2/3} k}{\left(1 - \frac{1}{3} l_0 kt\right)^3}. \quad (28)$$

Таким образом, схема прерывистого роста, в противоположность схеме плавного роста, только в одном специальном случае зародышевания по вершинам приводит к постоянной линейной скорости, с вытекающими из нее уравнениями для π , O и μ .

Зародышевание по ребрам и граням приводит к весьма резкому росту линейной скорости и к столь же резким законам роста для поверхностной, объемной и массовой скорости.

Уравнения (13—20) не имеют предела, стремясь при бесконечно больших m и t к бесконечности.

Это объясняется далеко идущими упрощениями, сделанными при выводе. В действительности, начиная с некоторого размера l и v , перестает быть справедливым условие однократного зародышевания.

Далее, при достаточно больших m и $\frac{dm}{dt}$, зародышевание перестает быть наиболее трудным процессом. Таким образом, уравнения (13—20) дают сильно идеализированную картину роста. Это же полностью относится и к уравнениям (21—28), которые дают, при некотором конечном $t = \left(\frac{1}{3} kv_0^{1/3}\right)^{-1}$, v , l и m равные бесконечности, а при $t > \left(\frac{1}{3} kv_0^{1/3}\right)^{-1}$ отрицательные значения этих величин. Уравнения роста вблизи и выше этого критического t не имеют физического смысла. На опыте значительно раньше перестают быть справедливыми отправные постулаты.

Необходимо подчеркнуть сходство уравнений роста при граневом и реберном зародышевании, которое особенно отчетливо проявляется при разложении в ряд аналогичных уравнений.

Так, например, уравнение (17) после разложения в степенный ряд дает:

$$l = \frac{1}{3} l_0 \left[1 + y + \frac{1}{2} y^2 + \frac{1}{6} y^3 + \dots\right], \quad (29)$$

где $y = k_1 t = \frac{1}{3} kt$ — ряд, сходящийся при любых значениях $y > 0$.

Аналогичное уравнение с зародышеванием по граням (25) дает после разложения:

$$l = l_0 [1 + y + y^2 + y^3 + \dots], \quad (30)$$

где

$$y = k_2 t = \frac{1}{3} A_1^{1/3} l_0 kt,$$

поскольку по физическому смыслу $0 < y < 1$ — ряд (3) сходящийся.

Из близости ур-ний (17) и (25) вытекает близость всех прочих уравнений. Ясно далее, что для роста, наблюдаемого в небольших интервалах времени, хорошим приближением могут быть степенные двучлены с тем ббльшими показателями степени, чем больше t .

Более ясное представление о физической природе самоускорения λ дает второй вывод уравнений, основанный на рассмотрении соответствующих элементарных процессов.

Проведем этот вывод для линейных скоростей роста. При прерывистом росте линейное перемещение граней происходит в результате чередования этапов зарождения плоского зародыша и прорастания зародыша в плоский, одномолекулярный слой. Добавление этого слоя передвигает всю грань на отрезок, равный среднему расстоянию центров молекул двух соседних плоских слоев решетки внутри кристалла, имеющих индексы данной грани.

Это справедливо и в том случае, когда расстояние для самых верхних слоев (19) поверхности заметно отличается от значения соответствующей величины внутри решетки.

Будем обозначать буквой τ время, потребное для возникновения устойчивого плоского зародыша. Эта статистическая величина при прочих равных условиях должна быть различной для разных граней и для разных структурных элементов заданной грани. Будем далее обозначать θ время, потребное для прорастания зародыша в плоский монослой, покрывающий всю грань. Эта величина должна изменяться от грани к грани и при прочих заданных условиях зависеть от величины кристалла.

Линейная скорость перемещения λ_i для некоторой грани i — может быть записана в виде:

$$\lambda_i = \frac{1}{dt} \frac{dl_i}{dt} = \frac{\partial dz}{\partial t}, \quad (31)$$

где dl — величина перемещения нормально к грани за время dt в см, dz — число слоев, выросших за это время. Для простейшего случая грани куба и некоторых других простых граней $dl = dr$ — удлинению ребра грани, перпендикулярного к растущему. Когда угол между гранями не равен 90° , $dl = dr \sin \alpha$, где α — угол между гранями.

В общем случае за время прорастания данного плоского зародыша на части грани, свободной или покрытой растущим монослоем, могут возникать новые плоские зародыши, а также возможно одновременное развитие плоских зародышей разного типа.

Для простоты мы вновь ограничимся случаем, когда целый монослой возникает за счет развития одного плоского зародыша. Этому соответствует условие $\tau \ll \theta$.

Далее мы будем оперировать не τ , усредняющим значения τ для разных элементов грани, а τ_i , соответствующим одному определенному типу структурных элементов.

В этих условиях:

$$dz = \frac{dt}{\tau_i + \theta_i} \cong \frac{dt}{\tau_i}, \quad (32)$$

поскольку по условию $\tau_i \ll \theta_i$. Следовательно, из (32) и (33)

$$\lambda = \frac{dl}{dt} = \frac{\partial dz}{\partial t}, \quad (33)$$

Для того чтобы из ур-ния (33) получить зависимость λ от размеров кристалла и времени, надо задать τ_i и θ_i , как явные функции размеров кристалла.

Для вершин кристалла, ограниченного гранями заданного типа, $\bar{\tau}_i$ является постоянной величиной, поскольку общее число вершин и число вершин данного типа остается постоянным¹⁾.

Для ребер естественно допустить $\bar{\tau}_i = \frac{\bar{\tau}_{i1}}{P_t}$, где $\bar{\tau}_{i1}$ — среднее время возникновения плоского зародыша в контакте с 1 см периметра грани; P_t — величина этого периметра к моменту времени t равна αl . Для грани куба $P_t = 4l_t$, где l_t — длина ребра к моменту времени t .

В случае возникновения зародыша на плоскости грани $\bar{\tau}_i = \frac{\bar{\tau}_{i1}}{S_t}$, где $\bar{\tau}_{i1}$ — среднее время возникновения зародыша, отнесенное к 1 см², а S_t — площадь грани к моменту времени t .

Для грани куба $S_t = l_t^2$.

Тот же вид будет иметь зависимость $\bar{\tau}_i$ от S_t и для случая возникновения зародышей по неоднородностям, имеющимся на поверхности грани, если число неоднородностей на 1 см² остается постоянным при увеличении размеров кристалла²⁾.

Для λ в трех основных случаях, подставляя в ур-ние (33) вместо $\bar{\tau}_i$ его значение, получаем:

$$\lambda = \frac{dl}{dt} = \frac{\delta_0}{\tau_i} = \text{const}, \quad (34a)$$

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\delta_0 P_t}{\tau_{i1}} = k l_t, \quad (34б)$$

где

$$k = \frac{4\delta_0}{\tau_{i1}},$$

и

$$\lambda = \frac{dl}{dt} = \frac{\delta_0 l^2}{\tau_{i1}} = k l_t^2; \quad (34в)$$

из серии ур-ний (34) легко получить все выведенные раньше ур-ния (5—28).

Условия, благоприятствующие разным вариантам роста

Уравнения скорости, выведенные выше, вытекают из определенной трактовки элементарного процесса свободного роста кристалла. Их применимость ограничивается двумя моментами.

1. Вывод основан на далеко идущей схематизации элементарного процесса, которая в определенных условиях делается недопустимой.

2. В сложном стадийном процессе, каким является всякий процесс роста кристалл в, кинетика наблюдаемого суммарного процесса, может определяться иными стадиями, например, диффузией материала к поверхности растущего кристалла или интенсивностью концентрационных потоков.

Разберем каждый из факторов в отдельности.

¹⁾ Это и аналогичные положения для ребер и грани могут быть не вполне справедливы для очень малых кристаллов.

²⁾ Независимо от места возникновения, $\bar{\tau}_i$ является функцией пересыщения, температуры и загрязнений, способных адсорбироваться кристаллом.

При выводе ур-ний (34) мы пренебрегаем θ по сравнению с τ . Соотношения этих двух величин специфичны для разных граней и чувствительны к температуре, пересыщению и загрязнениям. Будем считать все эти условия постоянными и ограничимся разбором влияния размера кристалла.

В первом приближении можно допустить, что плоский зародыш разрастается по поверхности с постоянной скоростью λ (постоянство по каждому направлению латерального движения), т. е. с постоянной скоростью перемещения параллельно поверхности грани.

Время, потребное для окончания роста в заданном направлении для плоских зародышей, возникающих на вершинах, будет

$$\theta = \frac{l - \Delta l}{\Lambda}. \quad (35)$$

Для плоских зародышей, возникающих на ребрах в направлении, пересекающем данное, θ_{\perp} также равно $\frac{l - \Delta l}{\Lambda}$, а в направлении параллельном ребру, у которого образовался зародыш, от $\theta = \frac{l - \Delta l}{\Lambda}$ до $\theta_{\parallel} = \frac{l - \Delta l}{2\Lambda}$, в зависимости от расположения зародыша по протяжению ребра или в среднем

$$\bar{\theta}_{\parallel} = \frac{3}{4} \left(\frac{l - \Delta l}{\Lambda} \right). \quad (36)$$

Для граней θ равна той же величине для всех направлений. В ур-нии (36) l — длина ребра, Δl — длина параллельной ребру стороны плоского зародыша критических размеров, Λ — скорость перемещения при заданных условиях. При не слишком малых l и достаточно высоких пересыщениях в ур-ниях (35) и (36) можно пренебречь Δl по сравнению с l . И тогда (31а) $\theta = \frac{l}{\Lambda}$ и (32а) $\theta = \frac{3}{4} \frac{l}{\Lambda}$.

Следовательно, для зародышевания по вершинам: $\tau = \text{const}$; $\theta = \frac{l}{\Lambda}$. Для зародышевания по ребрам: $\tau = \frac{\bar{\tau}_1}{l}$; $\bar{\theta} = \frac{3}{4} \frac{l}{\Lambda}$ и для зародышевания по граням: $\tau = \frac{\bar{\tau}_1}{l}$; $\bar{\theta} = \frac{3}{4} \frac{l}{\Lambda}$. Таким образом, по мере роста l соотношение $\frac{\bar{\tau}}{\theta}$ будет уменьшаться и притом тем быстрее, чем сильнее зависимость τ от l . При достаточно больших l , $\bar{\tau}$ и $\bar{\theta}$ сделаются величинами одного порядка, и дальше возможно даже обратное соотношение: $\bar{\theta} > \bar{\tau}$.

Тем самым будет нарушено одно из отправных условий. Следовательно, для применимости нашей схемы выгоднее уменьшение l , т. е. повышение дисперсности. Однако, значения l , при которых $\bar{\theta}$ и $\bar{\tau}$ делаются одного порядка, должны изменяться в весьма широких пределах, в зависимости от типа системы и внешних условий.

Подробное рассмотрение кинетики роста в условиях $\bar{\theta} \geq \bar{\tau}$ не входит в нашу задачу. Отметим только, что одним из результатов может быть переход от кристаллов, правильно ограниченных и растущих с сохранением условия подобия, к полым и ступенчатым агрегатам типа, неоднократно описывавшимся в литературе^{17, 18}. Вывод кинетических уравнений для таких форм не представляет трудностей. Так, для полых форм с пирамидальными полостями λ во всех направлениях, в том числе и в направлении высоты пирамиды, может

возрастать по тому же экспоненциальному закону. Напротив, для сужающейся пирамиды по мере роста пирамиды скорость роста λ должна замедляться.

Следующим существенным фактором является пересыщение. Чем ниже пересыщение, тем выше размер плоского зародыша и тем больше τ для всех элементов поверхности. Влияя на работу образования зародыша по уравнениям Фольмера-Вагнера¹⁰ (при небольших пересыщениях),

$$Wm = \frac{\gamma}{RT \ln \frac{c}{c_{\infty}}}. \quad (37)$$

Пересыщение $\frac{c}{c_{\infty}}$ должно влиять на τ по типу:

$$\tau = De^{\frac{\gamma}{R^2 T^2 \ln c/c_{\infty}}}. \quad (38)$$

Пренебрегая влиянием $\frac{c}{c_{\infty}}$ на θ , мы вправе сказать, что при прочих равных условиях $\frac{\tau}{\theta}$ быстро падает с пересыщением и, следовательно, диапазон размеров, при которых мы вправе ожидать выполнения выведенных уравнений, тем шире, чем ниже пересыщение. При очень высоких пересыщениях не только возможно $\tau \ll \theta$, но и самое существование плоских зародышей утрачивает смысл. В этих условиях, кроме того, рост кристаллов осложняется сильным объемным зародышеванием, далее условия благоприятны для возникновения различных аномалий роста и т. д., т. е. вся картина существенно отличается от постулированной нами.

Весьма существенное значение для применимости выведенных уравнений имеют условия свободного объемного роста.

Чем сильнее ограничения, тем меньше оснований ожидать нарушения постоянства λ . Рассмотрим несколько характерных примеров.

Кристалл, растущий на дне сосуда и способный развиваться во всех направлениях, кроме одного — перпендикулярного к дну и направленного к нему. Здесь возможно выполнение условий подобия. Периметр граней и площадь их непрерывно увеличиваются, и все выведенные уравнения сохраняют полностью свое значение. Меняется только значение β в ур-нии (12) и в дальнейших.

Монокристалл в трубке, прорастающий по всему сечению. В этом случае сечение основной грани роста S_{it} постоянно, так же, как и ее периметр. Поэтому все τ делаются постоянными и не зависящими от v и m . Отсюда автоматически $\lambda = \text{const}$, причем результат не изменяется в случае образования массивного поликристаллического агрегата. Сходные условия искусственно заданного сечения могут встретиться и в топохимии. В частности, нередко так обстоит дело при визуальном наблюдении перемещения границы раздела двух фаз после заражения одной из граней исходного кристалла. Далее подобные условия часто встречаются при электролитическом выделении металлов.

Рост плоской кристаллической пленки. Конкретная форма кристалла несущественна для выполнимости выведенных уравнений и, вопреки нередко высказывавшемуся мнению, никакой существенной разницы не должно быть между кристаллами, имеющими сходные размеры по всем направлениям, и разнообразными игольчатыми, пластинчатыми и т. д. формами. Достаточно, чтобы выполнялись условия свободного роста и подобия. Существенные различия появляются только в предельном случае свободного пло-

ского роста, т. е. при увеличении кристалла, с сохранением постоянных размеров, по одной координате.

Резюмируя ограничения, вытекающие из рассмотрения основных элементарных процессов, мы приходим к выводу о выгодности малых размеров и небольших пересыщений, т. е. условий, мало благоприятных для изучения роста. В этом, по видимому, лежит объяснение крайней ограниченности указаний на меняющиеся λ в экспериментальной литературе.

До сих пор мы рассматривали условия локализации зародышей, как нечто заранее заданное. В действительности преобладающий тип зародышевания сам определяется типом решетки, пересыщением и чистотой.

Так, для металлических кристаллов и ряда гомеоплярных решеток минимальная работа требуется для образования плоского зародыша на грани¹⁹. Напротив, у ионных кристаллов типа поваренной соли для граней [100] плоские зародыши легче всего образуются у вершин²⁰.

Мы имели уже возможность отметить, что благодаря разным величинам постоянных, входящих в уравнение для среднего времени возникновения плоского зародыша по разным структурным элементам, для этих граней с ростом пересыщения преобладание зародышевания по вершинам должно последовательно заменяться зародышеванием по ребрам и граням^{3,4}. Однако, как отмечалось выше, увеличение пересыщения в общем сужает область применимости выведенных выше кинетических уравнений. Поэтому у кристаллов типа NaCl условия менее благоприятны для появления быстро увеличивающихся линейных скоростей, чем у металлов и атомных решеток типа алмаза и ряда других. На системах последнего типа в первую очередь следует проверять выведенные соотношения.

Перейдем теперь к ограничениям, накладываемым наличием в стадийном процессе этапов, непосредственно не связанных с процессом кристаллизации в собственном смысле слова.

В простейшем случае кристаллизации из своего пара или из своего же плава или стекла процесс роста включает: а) транспорт материала к растущей поверхности, б) плоское зародышевание и рост плоских зародышей, с) отвод тепла, выделяющегося при кристаллизации.

Для более сложных случаев кристаллизации из растворов или образования кристаллов при химических процессах к стадиям (п. а, б, с) могут добавляться химические этапы, связанные с разрушением сольватов или какой-нибудь другой гомогенной химической реакции, и транспорт гомогенных продуктов — например, молекул растворителя не вошедших в кристалл частиц от поверхности кристалла. Значение теплоотвода осознано давно². Им лимитируется линейная скорость роста во многих опытах Таммана и его школы²¹. Все предыдущее изложение стадии было посвящено этапу (п. б). Между тем, вполне возможны условия, когда процессы группы (п. а) и в первую очередь диффузия и конвекция протекают со скоростями, соизмеримыми со скоростями последующих стадий.

Отметим раньше всего весьма малую вероятность диффузионной схемы в духе Нернста и Бруннера, т. е. рост в условиях нулевого пересыщения у поверхности. При нулевом пересыщении работа плоского зародышевания равна бесконечности, и реакция вообще не должна идти. Следовательно, чисто диффузионная схема при прерывистом росте невозможна. У поверхности должно установиться некое квазистационарное пересыщение, при котором частота плоского зародышевания будет компенсировать диффузионный подвод. Поскольку рост зародыша требует меньших пересыщений, чем их образование,

и гораздо меньше зависит от величины последнего, условие прорастания слоя за счет одного зародыша может выполняться и в условиях, когда вследствие быстрого прорастания квази-стационарная концентрация падает. Вследствие этого поверхностная концентрация у грани в продолжение нарастания одного слоя может испытывать закономерные колебания, которые будут только усиливать прерывистость роста, так как в результате нарастания каждого нового слоя будет наступать снижение концентрации и понижение вероятности зародышевания до восстановления нужной концентрации за счет диффузионного подвода.

Откладывая более подробное рассмотрение вопроса, отметим, что условия существенно отличны для трех разбиравшихся нами случаев зародышевания. По отношению к подводу материала ребра и особенно вершины находятся в лучших условиях, чем грани. Поэтому при прочих равных условиях концентрация у первых может оказаться значительно выше, чем у последних. Это делает появление диффузионных задержек и диффузионных осложнений наименее вероятным для вершин и наиболее вероятным для граней и создает преимущества для зародышевания по вершинам и ребрам при больших скоростях.

Условиями, благоприятными снятию осложнений, обусловленных медленностью подвода, являются: малые абсолютные скорости кристаллизационного процесса, и в первую очередь этапа (п.б), и малые размеры кристаллов¹⁾.

Второе из этих условий для нас не ново и было выведено из рассмотрения $\frac{\tau}{\theta}$ как функции l .

Наконец, осложнения, обусловленные медленностью подвода, вероятнее всего для плоского зародышевания по граням. Они могут создавать тенденцию к преобладанию других форм зародышевания для систем в идеальных условиях, растущих через граневые зародыши.

Сопоставление с экспериментом

Приведенный выше разбор условий, благоприятствующих выполнению выведенных нами уравнений, показывает, что для сравнения с опытом в первую очередь следует обратиться к росту гомополярных и металлических кристаллов. При этом существенно, чтобы этот рост происходил медленно и свободно. Рост металлических кристаллов из плавов для этого не подходит, как весьма быстрый процесс. Более подходящим является рост металлических кристаллов при небольших пересыщениях из пара, хотя в этом случае затруднение может создавать преобладание гетерогенного процесса. Наиболее благоприятны условия роста металлических кристаллов за счет химической реакции, так как в этом случае наличие химической теплоты активации сильно замедляет весь процесс. Наконец, существенно проводить измерения в области высоких дисперсностей. Прямых измерений на монокристаллах в условиях свободного роста в этой области почти нет. Одним из исключений является исследование скорости роста частиц зольей золота в растворах, опубликованное в 1925 г. Зигмонди и Хюккелем⁷. Авторы изучали временной ход размеров кристалла в условиях, когда объемное зародышевание исключается. Восстановление велось формалином, реакция

¹⁾ Схема Шубникова²², постулирующая ускорение концентрационных потоков, идущих от растущего кристалла при увеличении сечения последнего из-за изменения отношения периметра сечения струи к ее площади, представляется нам мало вероятной.

прослеживалась колориметрически. Авторы ожидали постоянной линейной скорости и выполнения ур-ний (3—5). В действительности, в большинстве случаев наблюдался довольно сильный саморазгон. Нанесение наиболее типичных кривых этой работы в логарифмической шкале, как легко убедиться, дает неплохие результаты. Необходимо учитывать, что восстановление велось при непрерывно падающих концентрациях восстановителя, т. е. при непрерывно падающих пересыщениях, причем пересыщение изменялось в течение каждого опыта от весьма больших величин почти до 0. Следовательно, разные точки кривых, приведенных в статье⁷, относятся к различным и сильно отличающимся друг от друга пересыщениям. То, что в этих условиях наблюдается саморазгон λ — только подчеркивает резкую зависимость λ от l , перекрывающую тормозящее действие падающих концентраций. Авторы объясняют отклонения от линейности отравляющим действием примесей, влияющих сильнее на малые кристаллы, чем на большие, и совершенно игнорируют пересыщение. Для ионных кристаллов в растворах прямые наблюдения над довольно крупными кристаллами ($l \sim \text{мм}$) проводились Шубниковым²². В этой работе сравнивались массовые скорости роста кристаллов разных размеров, растущих в идентичных условиях и одновременно на дне сосуда. Таким образом, влияние меняющихся пересыщений было одинаково для всех кристаллов. При $\lambda = \text{const}$ выражение $\sqrt[3]{m_t} - \sqrt[3]{m_{t_1}}$ для всех кристаллов должно иметь одну величину. В действительности, для больших кристаллов эта величина, как правило, больше, хотя абсолютные пределы вариаций в общем невелики. Автор дает объяснение этому результату, сводя его к более выгодным условиям конвекции для кристаллов большей величины (см. примечание, стр. 1046). С нашей точки зрения результат объясняется проще. Понятно также, что для столь крупных и быстро растущих кристаллов основная зависимость в полной мере не может наблюдаться.

Наряду с этими прямыми измерениями имеется множество косвенных наблюдений из области кристаллизации металлов и солей, говорящих о существовании своеобразных периодов индукции для кристаллизации, о выпадении первых точек из расчетных схем и т. д.²⁴

К сожалению, и в этих случаях, как правило, рост происходил при быстро падающих концентрациях, что при подходящем подборе кинетических постоянных роста и области концентрации может полностью скомпенсировать или даже перекрыть влияние изменения l . Мы думаем все же, что своеобразные временные кривые, наблюдавшиеся для скорости роста нескольких солей Фишером²³, могут объясняться предлагаемой нами кинетической схемой роста, равно как и данные по аномальному поведению ультрамикроскопических зародышей при фазовых превращениях в твердой фазе. Мы упоминали уже в начале статьи прямые наблюдения Купера и Гарнера¹ над дегидратацией кристаллогидратов, показавшие непостоянство λ , а также данные Макдональда и Сандисона² и более ранних работ по оксалату серебра²⁵, которые недвусмысленно доказали для этой типичной топохимической реакции экспоненциальный характер кривых разложения. Поскольку продуктом распада являются микрокристаллики серебра и распад изучается при малых абсолютных скоростях, применимость нашей схемы к этому случаю вероятна.

Сходным образом протекает также разложение некоторых металлических азидов²⁶.

Таким образом, имеющийся в литературе весьма скудный опытный материал по росту малых кристаллов не противоречит нашей

схеме. Реальность ее должна быть проверена прямыми опытами в условиях, обеспечивающих снятие побочных лимитирующих стадий.

Выводы, вытекающие из нашей схемы для распределения кристаллов по дисперсности, а также кинетике при меняющемся пересыщении и при наличии зародышевания будут разобраны в отдельной работе,

Ленинград
Индустриальный институт
Лаборатория химической физики

Поступило в редакцию
31 декабря 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Cooper u. W. Garner, *Trans. Far. Soc.*, **32**, 1735, 1936.
2. J. Macdonald u. R. Sandison, *ibid.*, **34**, 589, 1938.
3. С. Рогинский, *ibid.*, **34**, 959, 1938.
4. С. Рогинский, *Журнал физич. химии*, **11**, 427, 1938.
5. Кухаренко, *Planter Sugar Mgr.*, 1928.
6. В. Старк, И. Миркин и А. Романский, *Труды Моск. ин-та стали*, **7**, 1935; И. Миркин, *ibid.*, **10**, 1938.
7. R. Zsigmondy u. E. Hückel, *Z. physik. Chem.*, **116**, 291, 1925.
8. С. Рогинский и Е. Шульц, *Укр. хем. журн.*, **3**, 177, 1923; *Z. physik. Chem.*, **138**, 21, 1928.
9. W. Kossel, *Götting. Nachr.*, 135, 1927; *Z. Physik.*, **23**, 553, 1928; *Quantentheorie und Chemie*, **1**, 1928; *Naturwiss.*, **18**, 901, 1930.
10. M. Volmer с сопр., *Z. physik. Chem.*, **119**, 274, 1926; *ibid.*, **154**, 97, 1931; **155**, 466, 1931; **156**, 1, 1931; H. Brandes, *ibid.*, **126**, 196, 1927.
11. J. Stranski, *Z. physik. Chem.*, **136**, 259, 1928; **142**, 453, 1929; **B 17**, 137, 1932; **B 11**, 342, 1930; **170**, 298, 1931.
12. J. Lennard-Jones u. B. Dent, *Trans. Far. Soc.*, **24**, 92, 1938.
13. K. Spangenberg, *Z. Kristallogr.*, **59**, 383, 1924.
14. M. Straumanis, *Z. physik. Chem.*, **B 13**, 316, 1931; **B 19**, 62, 1932.
15. А. Марселен, *Поверхностные растворы*, перев. с фр., гл. 18, 1936.
16. M. Volmer, *Z. physik. Chem.*, **102**, 267, 1932; M. Volmer u. J. Estermann, *Z. Physik.*, **7**, 13, 1926; M. Volmer u. Schultze, *Z. physik. Chem.*, **156**, 1, 1931.
17. A. Smekal, *Handb. d. Physik.*, **242**, 811, 1933.
18. В. Кузнецов, *Физика твердого тела*, **1**, 140, 167, 1937.
19. J. Stranski u. L. Krastanow, *Z. Krist.*, **83**, 155, 1932; P. Anderson, *Physik. Rev.*, **40**, 1932; B. Kaischew u. L. Krastanow, *Z. physik. Chem.*, **B 23**, 158, 1933.
20. H. Brandes u. M. Volmer, *ibid.*, **155**, 466, 1931.
21. G. Тамманн, *Agregatzustände*, 1923; *Kristalisieren u. Schmelzen*, 1903; Gernez, *C. R.*, **95**, 1278, 1882.
22. А. Шубников, *Изв. Акад. Наук*, 1135, 1919.
23. В. Фишер, *Исследования над пересыщенными растворами солей*, 1913.
24. R. Карпор u. G. Sachs, *Z. Physik.*, **60**, 474, 1930; Корнфельд, *Sov. Physik.*, **7**, 432, 1935; *ibid.*, **8**, 533, 1935 и др.
25. J. Macdonald u. C. Hunshelwood, *J. Chem. Soc.*, **127**, 2761, 1926.
26. W. Garner u. Hailey, *Proc. Roy. Soc.*, **139**, 576, 1933; W. Garner u. Номм, *J. Chem. Soc.*, 2123, 1931; Hailes *Trans. Far. Soc.*, **29**, 342, 1933.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАМЕНИ СО и O₂

VI. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО ВБЛИЗИ ОБЛАСТИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

● *Е. Кондратьева и В. Кондратьев.*

Изучено фотохимическое окисление СО в смеси СО + 3 O₂ при освещении алюминиевой искрой в кварцевом сосуде при давлении около 90 мм и температуре 224–490°. Показано, что скорость реакции, практически не зависящая от температуры в интервале 224–400°, быстро растет с приближением к температуре самовоспламенения, лежащей в условиях опытов между 442 и 490° ($p = 90$ мм). Рост скорости поставлен в связь с цепным механизмом реакции. Дана приблизительная оценка длины реакционных цепей при различных температурах. Путем сравнения скоростей фотохимической и темновой реакций в области горения подсчитана концентрация начальных центров в темновой реакции.

Во всех немногочисленных работах¹, посвященных исследованию фотохимического окисления окиси углерода, эта реакция изучалась при комнатной или немного превышающей комнатную температуре. И только в работе Джексона² мы находим описание нескольких опытов, проведенных при температуре 500° и 550°. Между тем, с точки зрения выяснения условий перехода от медленного окисления к взрывному горению, исключительный интерес представляет именно область высоких температур, непосредственно примыкающая к области самовоспламенения. Исследованию фотохимического окисления СО в этой области температур и посвящена настоящая работа.

В наших опытах источником света служила алюминиевая искра мощностью около 700 W. Реакционный сосуд представлял собою цилиндрическую трубку диаметром 2,5 см и объемом около 45 см³ из тонкостенного прозрачного кварца, снабженную двумя отростками и помещенную в нихромовую электрическую печь. Внутри реакционного сосуда в тонкостенном запаянном с одного конца кварцевом капилляре помещалась термопара никель-нихром с толщиной проволочек в 0,1 мм, позволяющая измерять и регулировать температуру в реакционном сосуде. Последний вместе с печью и электродами искры был заключен в сосуд из дуробакса, который после тренировки печи в вакууме под длительной непрерывной откачкой наполнялся тщательно очищенным азотом при давлении в 360 мм. Расстояние от искры до стенки реакционного сосуда, через которую осуществлялось освещение смеси, составляло 6 см.

В отличие от Джексона, изучавшего фотохимическое окисление СО в статических условиях, нами был применен струйный метод. При этом смесь СО + 3 O₂ из газометра с постоянной, регулируемой с помощью кранов, скоростью, составлявшей около 100 см³ в минуту, последовательно проходила через склянку с концентрированной серной кислотой, трубку, наполненную фосфорным ангидридом, и ловушку, охлаждаемую жидким кислородом, после чего поступала в реакционный сосуд через один из отростков.

Откачка велась через второй отросток, причем между реакционным сосудом и насосом находилась ловушка, охлаждаемая жидким кислородом и служащая для вымораживания продукта реакции — СО₂. Количество углекислоты, образовавшейся за определенный промежуток времени (обычно 10 мин.), определялось по ее давлению в постоянном (известном) объеме. За меру скорости реакции принимался процент окислившейся окиси углерода (γ), т. е. умноженное на 100 отношение объема полученной СО₂ к объему прошедшей через реакционный сосуд за тот же промежуток времени СО. Давление газа в реакционном сосуде от опыта к опыту колебалось в пределах от 82 до 102 мм.

Обследованная нами область температур заключается между 220 и 490°. Для определения отношения этой области к области самовоспламенения СО в условиях наших опытов отметим следующее. При максимальной температуре опытов (490°) без участия освещения неизменно зажигалось стационарное пламя, из чего следует, что точка $p = 90-100$ мм, $t = 490^\circ$ заведомо лежит внутри области самовоспламенения. При температуре 442° удавалось получить стационарное пламя лишь при понижении давления до ~ 70 мм и при 420° — до ~ 40 мм. Следовательно, $p = 70$ и 40 мм являются верхним пределом воспламенения СО соответственно при $t = 442^\circ$ и 420°. Наконец, при $t = 410^\circ$ ни при каких давлениях не удавалось получить самовоспламенения смеси. Следовательно, мыс полуострова воспламенения лежит между 420° и 410°. Примерное расположение полуострова воспламенения в обычных координатах p , t показано на рис. 1.

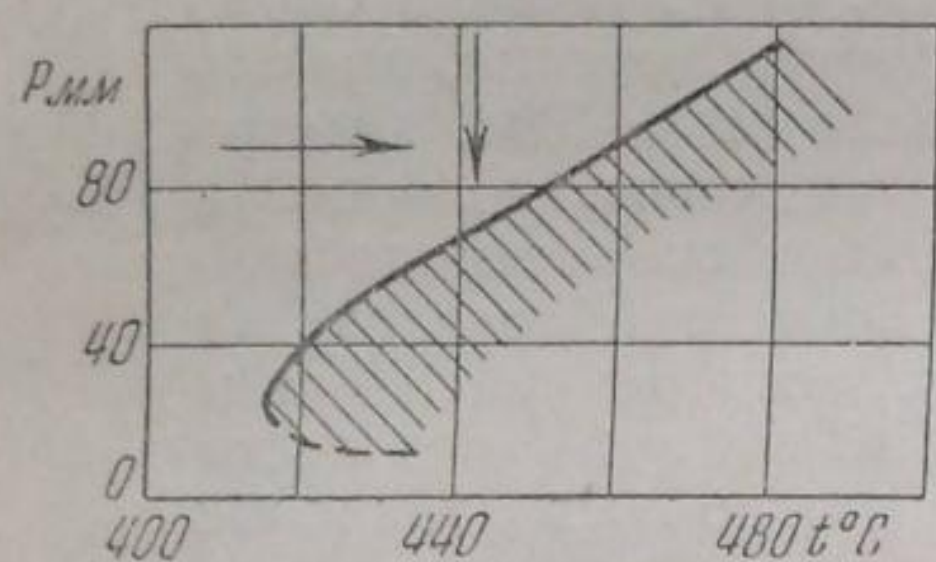


Рис. 1

В условиях нашего прибора темновая реакция имела измеримую скорость при температурах, начиная с 420°. Поэтому при каждой температуре на ряду с измерением скорости фотохимической реакции производились также и измерения скорости темновой реакции. Результаты всех измерений мы приводим в табл. 1, в первом столбце которой указана температура опыта, во втором — давление в реакционном сосуде, в третьем — процент окислившейся окиси углерода при освещении смеси (γ), в четвертом — та же величина для темновой реакции (γ_m) и, наконец, в пятом — средние значения величин γ и γ_m .

Таблица 1

Процент окислившейся СО при различных температурах

$t^\circ \text{C}$	$p_{\text{мм}}$	γ	γ_m	Средн.	$t^\circ \text{C}$	$p_{\text{мм}}$	γ	γ_m	Средн.
224	88	0,02	—	$0,02 \pm 0,02$	442	89	0,38	—	$0,40 \pm 0,22$
224	90,5	0,02	—		442	89	0,50	—	
224	100	0,00	—		442	90	0,49	—	
224	100	0,07	—		442	90	0,52	—	
224	102	0,00	—		442	95,5	0,28	—	
224	89,5	—	0,00	0,00	442	99	0,19	—	$0,08_5 \pm 0,035$
224	91,5	—	0,00		442	87	—	0,16	
224	101	—	0,00		442	90	—	0,08	
302	89	0,03	—	$0,02 \pm 0,01$	442	90	—	0,08	$0,08_5 \pm 0,035$
302	89	0,01	—		442	92	—	0,12	
302	90	—	0,00	0,00	442	96,5	—	0,03	$0,08_5 \pm 0,035$
400	90	0,05	—	$0,04 \pm 0,01$	442	96,5	—	0,03	
400	92	0,03	—		0,00	490	82	78,5	—
400	95	—	0,00	0,00	490	84,5	86,9	—	
420	89	0,09	—	$0,08_5 \pm 0,005$	490	88	87,4	—	
420	92	0,08	—		490	88	87,4	—	
420	88	—	0,02	$0,02_5 \pm 0,005$	490	95,5	86,7	—	
420	89	—	0,03		490	97	86,3	—	
430	93	0,11	—	$0,12 \pm 0,015$	490	82	—	74,5	$74,0 \pm 1,7$
430	94	0,10	—		490	85	—	69,8	
430	95	0,14	—	0,00	490	85,5	—	75,6	
430	92	—	0,03	$0,02_5 \pm 0,01$	490	85,5	—	76,2	
430	92	—	0,01		490	96,5	—	74,0	
430	93	—	0,03						

Обсуждению данных этой таблицы необходимо предпослать анализ погрешностей. Последние могли быть прежде всего связаны с измерениями давления образовавшейся CO₂. В наших опытах давления измерялись обычным ртутным манометром, причем точность отсчета не превышала $\frac{1}{4}$ мм, что в условиях этих опытов соответствовало погрешности в величине γ в 0,01. Поэтому погрешности такого порядка в опытах при температурах 224°, 302°, 400°, 420° и 430° (табл. 1) можно объяснить указанной неточностью измерений давления CO₂. Значительную по абсолютной величине, но сравнительно малую по сравнению с самой измеряемой величиной (γ) погрешность, полученную в опытах при 490°, несомненно нужно объяснить неполной воспроизводимостью опытов, которая могла быть обусловлена как случайными колебаниями в составе смеси и интенсивности искры, так и изменениями состояния реакционного сосуда. Мы видим, что эти неучитывавшиеся причины дают сравнительно небольшую относительную погрешность (2—3%).

В виду этого на первый взгляд совершенно непонятной кажется громадная погрешность (превышающая 50%), полученная в опытах при 442° (табл. 1). Однако, это недоразумение легко разъясняется следующим путем. Рассматривая более внимательно данные, относящиеся к измерениям при 442°, мы замечаем систематический ход величин γ с давлением, а именно, падение как величины γ , так и γ_m с повышением давления. Этот ход, отчетливо видный на рис. 2, где величины γ и γ_m представлены в функции давления ($t=442^\circ$), показывает, что вычисление среднего значения γ и γ_m , как это сделано в табл. 1, в данном случае не имеет смысла.

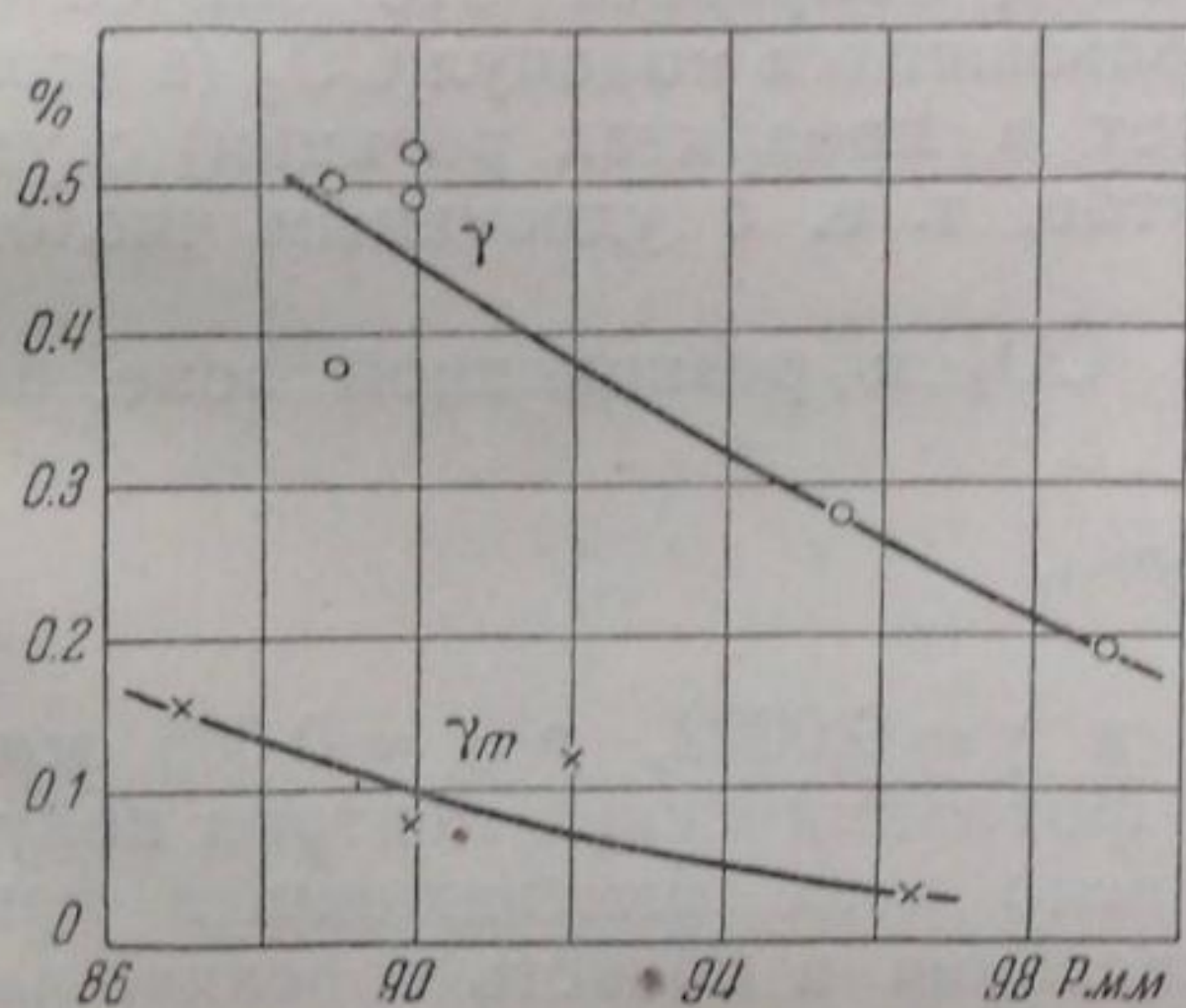


Рис. 2

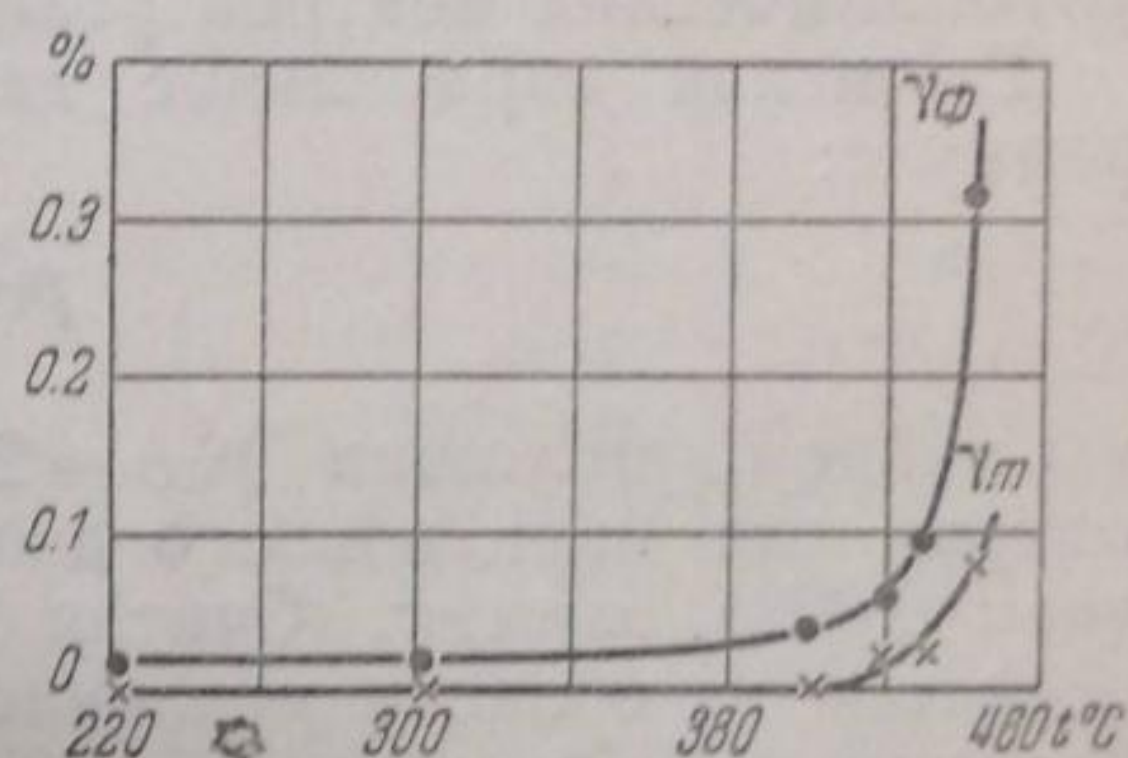


Рис. 3

Обращаясь непосредственно к данным таблицы, мы видим, что в пределах погрешностей измерений скорость окисления CO остается практически постоянной вплоть до температуры 400°. С дальнейшим повышением температуры наблюдается быстрое нарастание скорости реакции. Здесь становится измеримой и скорость темновой реакции. Вычитая γ_m из соответствующих значений γ , мы найдем величины γ_ϕ , характеризующие скорость чисто фотохимической реакции. Зависимость γ_ϕ (средние значения), а также γ_m от температуры представлены на рис. 3.

Быстрый рост величины γ_ϕ при приближении к температуре самовоспламенения несомненно связан с цепным механизмом реакции. Приближенно считая поглощение света не зависящим от температуры, мы можем следующим путем оценить порядок величины средней длины реакционных цепей. Слабая зависимость скорости

реакции от температуры в интервале температур 224—400° свидетельствует о том, что здесь цепи не играют сколько-нибудь существенной роли в механизме реакции. Поэтому длину реакционных цепей в области высоких температур мы можем найти из отношения соответствующих значений величины γ_ϕ к наименьшему значению, равному 0,02%. Таким путем мы получаем следующие значения средней длины цепи для различных температур: 400°—2, 420°—3, 430°—5, 442°—16 и наконец, 490°—560. Последнее число нужно, конечно, рассматривать, как нижний предел средней длины цепей, так как накопление продуктов реакции в зоне горения и расход СО в результате быстрой темновой реакции несомненно должны способствовать обрыву цепей.

Сопоставляя скорости фотохимической ($\gamma_\phi = 85,2 - 74,0 = 11,2\%$) и темновой ($\gamma_m = 74,0\%$) реакций в области горения, мы видим, что вторая превышает первую приблизительно в 6,5 раза. В таком же отношении должны находиться и числа начальных активных центров n_0 , инициирующих³ реакционные цепи. Это соображение позволяет приближенно оценить порядок величины числа активных центров в темновой реакции, для чего необходимо знать число центров, возникающих фотохимическим путем. Последнее же мы можем определить на основании следующих соображений.

Грот¹, работавший при комнатной температуре и применявший в качестве источника света ксеноновую лампу (активные длины волн 1470 и 1295 Å), нашел квантовый выход в расчете на углекислоту + озон (образующийся в условиях его опытов в подавляющем количестве) равным двум. Допуская, что при освещении алюминиевой искрой смеси СО и О₂ (через кварцевое окошко) в области температур 220—400° квантовый выход сохраняет это значение, мы можем отождествить число образовавшихся молекул СО₂ (в этом случае озон практически отсутствует в продуктах реакции) с удвоенным числом поглощенных квантов, т. е. с удвоенным числом фотохимических центров реакции.

Вычисляя парциальное давление СО₂ в реакционной зоне по формуле:

$$p_{\text{CO}_2} = \gamma p_{\text{CO}},$$

мы найдем, положив $p_{\text{CO}} = 25$ мм и $\gamma = 0,0002$, $p_{\text{CO}_2} = 0,005$ мм, откуда для парциального давления фотохимических центров получаем 0,0025 мм/сек. Считая это число мало изменяющимся при переходе из области медленного окисления в область горения, мы получим, умножив его на 6,5 (см. выше) для парциального давления активных центров темновой реакции в области горения величину порядка 0,01 мм/сек.

Представленный на рис. 3 температурный ход величин γ_ϕ и γ_m соответствует перемещению на диаграмме p, t° (рис. 1) в направлении, указанном горизонтальной стрелкой ($p = \text{const}$). Нарастание скорости реакции, аналогичное тому, которое наблюдается в этом случае, мы имеем также и при приближении к границе воспламенения при $t = \text{const}$ (вертикальная стрелка на рис. 1), как это явствует из рис. 2. Здесь также следует отметить параллелизм в ходе величин γ и γ_m с изменением давления, какой мы наблюдали при изменении температуры. Вообще нарастание скорости реакции при приближении к пределу воспламенения, очевидно, нужно связать с изменением условий в направлении, благоприятном для развития реакционных цепей. С этой точки зрения факт роста скорости темновой реакции с приближением давления к давлению на верхнем пределе воспламенения (при постоянной температуре), повидимому,

нужно истолковать в том смысле, что вблизи предела темновая реакция также в значительной своей части является цепной объемной реакцией, так как в случае чисто гетерогенных реакций при уменьшении давления обычно наблюдается уменьшение скорости реакции.

Ленинград
Институт химической физики
Лаборатория элементарных процессов

Поступило в редакцию
26 марта 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Chapman, S. Chadwick a. J. E. Ramsbottom, J. Am. Chem. Soc., **91**, 942, 1907; Б. Попов, *ЖЭТФ*, **5**, 440, 1935; V. Kondratjew, Acta Physico-chimica URSS, **3**, 247, 1935; М. Зискин, В. Кондратьев и Т. Сушкевич, *Журнал физич. химии*, **8**, 281, 1936; W. Groth, Z. physik. Chem., **B 37**, 307, 315, 1937.
2. W. Jackson a. G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3471, 1930; W. Jackson, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2631, 1934.
3. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, **27**, Госхимтехиздат, 1934.

ОБ АДСОРБЦИИ ДИССОЦИИРУЮЩЕГО ГАЗА

О. И. Лейпунский

Адсорбция многоатомного газа во многих случаях может сопровождаться диссоциацией адсорбированных молекул на атомы или радикалы. Степень диссоциации адсорбированной фазы определяется энергией диссоциации на поверхности, которая меньше чем энергия диссоциации свободной молекулы. Величину теплоты диссоциации на поверхности (D_n) можно получить из кругового процесса: адсорбция молекулы \rightarrow диссоциация ее в адсорбированной фазе \rightarrow испарение образовавшихся атомов \rightarrow соединение их в молекулы в объеме.

$$D_n = D + U_m - 2U_a, \quad (1)$$

где D — теплота диссоциации свободной молекулы, U_m — теплота адсорбции молекулы, U_a — теплота адсорбции атома. В дальнейшем для простоты будет рассматриваться адсорбция двухатомной молекулы.

Непосредственные измерения теплового эффекта адсорбции водорода на вольфраме, произведенные Робертсом¹, приводят к значениям $U_a = 73\,000$ кал на незаполненной и $59\,000$ кал на заполненной поверхности. Следовательно, теплота диссоциации водорода на вольфраме равна $-41\,000$ кал на незаполненной поверхности и $-13\,000$ кал на заполненной поверхности (U_m принимается равным $5\,000$). Прямых данных относительно теплот адсорбции атомов на других металлах нет.

Наличие рекомбинации атомов на металлических поверхностях, внесенных в частично диссоциированный водород, показывает, что при температурах опыта ($300-500^\circ\text{K}$) время жизни атомов на поверхности достаточно для образования атомной пленки. Можно поэтому предполагать, что на большинстве металлов теплота адсорбции атомов водорода больше чем $25\,000-30\,000$ кал, и, следовательно, теплота диссоциации на поверхности меньше, чем $50\,000$ кал. Таким образом, в адсорбированной фазе наряду с молекулами должны находиться и атомы.

Равновесная концентрация атомов и молекул на поверхности, находящейся в контакте с молекулярным газом, определится как процессами, идущими на поверхности, т. е. диссоциацией молекул и рекомбинацией атомов, так и процессами, идущими через объемную фазу — испарением и адсорбцией атомов и молекул.

Для вычисления состава адсорбированной фазы необходимо учесть все эти процессы. Предполагая, что каждая молекула, попадающая на поверхность, диссоциирует и что на поверхности существуют только атомы, и пренебрегая испарением атомов, Фаулер² получил для концентрации атомов θ_a выражение:

$$\theta_a = \frac{A' \sqrt{p}}{1 + A' \sqrt{p}}, \quad (2)$$

где p — давление молекулярного газа. Ниже дается более общее решение задачи, в котором учитывается также и адсорбция молекул.

Рассмотрим равновесие, включающее в себя процессы диссоциации молекул и рекомбинации атомов в адсорбированном слое и испарения и адсорбции молекул. Не будем учитывать испарения атомов и адсорбции атомов, другими словами ограничимся не особенно высокими температурами, когда испарением атомов можно пренебречь (например, для системы $H_2 - W$ $1500^\circ K$ является температурой в указанном смысле невысокой). В случае равновесия можно написать

$$\frac{d\theta_a}{dt} = 2\theta_m \beta_d (1 - \theta_a - \theta_m) - \beta_r \theta_a^2 = 0, \quad (3)$$

первый член отвечает диссоциации молекул на атомы, второй рекомбинации атомов³ и

$$\frac{d\theta_m}{dt} = \frac{\mu}{N} (1 - \theta_a - \theta_m) + \frac{\beta_r \theta_a^2}{2} - \theta_m \beta_d (1 - \theta_a - \theta_m) - \theta_m \beta_m = 0, \quad (4)$$

где первый член отвечает адсорбции молекулы, второй — рекомбинации атомов, третий — диссоциации молекул, четвертый — испарению молекул. Здесь: θ_a , θ_m — доля поверхности, покрытая атомами или молекулами; N — число мест на 1 см^2 поверхности ($\sim 10^{15}$); β_r — вероятность рекомбинации. $\beta_r = f_r \cdot 10^{13} e^{A/RT}$ (если $D_n > 0$), где f_r — «стерический фактор»; A — энергия активации (3); β_d — вероят-

ность диссоциации. $\beta_d = f_d \cdot 10^{13} e^{-\frac{D_n + A}{RT}}$ (если $D_n > 0$); β_m — вероятность испарения молекулы $\beta_m = f_m \cdot 10^{13} e^{-\frac{U_m}{RT}}$; μ — поток молекул, падающий из объема на поверхность. При этом предполагается, что поверхность однородна и что вероятность перескока с одного места на соседнее не зависит от заполнения поверхности. Решая совместно (3) и (4), получим

$$\theta_a = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{B^2}{A(B-1)}}}, \quad (5)$$

$$\theta_m = \frac{1 - \theta_a}{B}, \quad (6)$$

где

$$B = 1 + \frac{N\beta_m}{\mu}, \quad A = 2 \frac{\beta_d}{\beta_r} = 2 \frac{f_d}{f_r} e^{-\frac{D_n}{RT}} = 2 e^{-\frac{D_n}{RT}}. \quad (7)$$

При больших B (высокая температура или малые давления) $B \cong \cong B - 1 = \frac{c'}{p}$ и (5) переходит в формулу Фаулера: $\theta_a = \frac{\frac{1}{c'} \sqrt{p}}{1 + \frac{1}{c'} \sqrt{p}}$.

Если $B \gg 1$ и $B \gg A$, т. е. при малых заполнениях поверхности, (5) переходит в

$$\theta_a = \sqrt{\frac{A}{B}} = \sqrt{\frac{A}{c'}} \sqrt{p}. \quad (8)$$

При этом (6) переходит в $\theta_m = \frac{1}{B}$, что соответствует линейному участку изотермы Лангмюра.

На рис. 1 нанесены θ_a и θ_m как функции от $\lg_{10} \frac{1}{B-1} = \lg_{10} p + C(T)$, где C — константа, зависящая от температуры. Таким образом, каждая кривая является изотермой адсорбции. Каждая кривая нанесена для определенного значения A (над каждой кривой написан $\lg_{10} A$).

³ Журнал физ. химии, т. XIII, вып. 8

Для того чтобы найти нужную изотерму, надо задаться значением D_n и, пользуясь (7), вычислить A . Значение A определяет выбор кривой.

Чтобы по оси абсцисс в качестве аргумента нанести не значения $\lg \frac{1}{B-1}$, а давления, надо задаться U_m и, пользуясь (7), перейти от B к p . Для того чтобы нанести изобару, надо учесть, пользуясь (7), изменение A (и следовательно, выбираемой кривой) и $\lg \frac{1}{B-1}$ с температурой. На рис. 2 пунктиром изображены изобары атомов для $p = 2,5 \cdot 10^{-2}$ мм, при $U_m = 5000$, $D_n = -15000$, -30000 , -40000 .

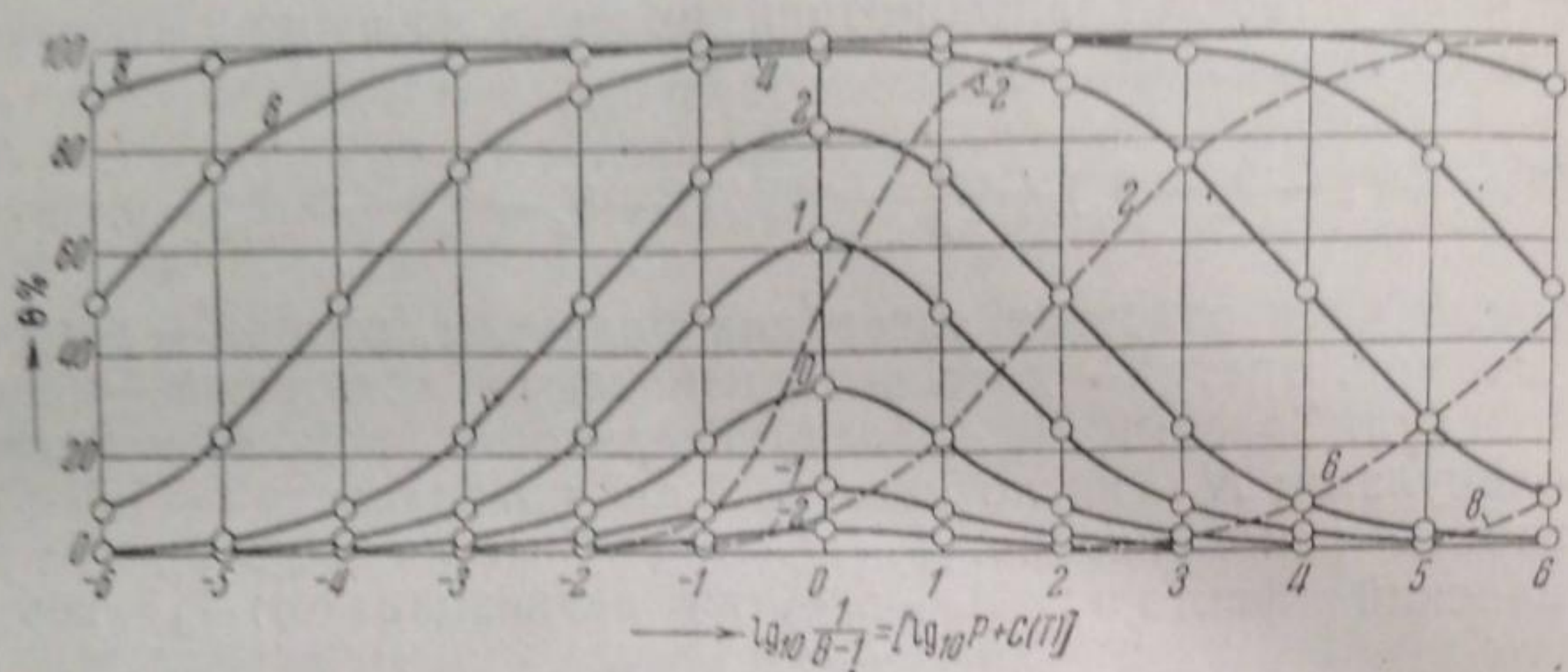


Рис. 1. Сплошные линии — атомы; пунктирные — молекулы

Как видно из рис. 1 (сплошная линия), при повышении давления концентрация атомов в адсорбированной пленке растет, достигает максимума и затем начинает падать. При малых заполнениях θ_a растет как \sqrt{p} , при средних заполнениях — пропорционально $\lg p$. Из (5) видно, что максимальной концентрации атомная пленка достигает при $B=2$, т. е. при таких давлениях, когда $\mu = N_m^3$.

При этом концентрация атомов на поверхности равна $\frac{\sqrt{B}}{\sqrt{A+2}}$, а при

А малых — $\frac{\sqrt{A}}{2}$. Уменьшение концентрации атомов с повышением давления (т. е. μ) не всегда практически реализуемо, так как μ может увеличиваться только до $\sim 10^{28}$.

На рис. 4 и 5 изображены изотермы адсорбции. На рис. 4 при $U_m = 5000$ и $D_n = -5000$, на рис. 5 при $U_m = 1780$, $D_n = -11000$. Они весьма сходны с типичными изотермами активированной адсорбции.

Как известно, изотермы активированной адсорбции имеют совсем «не лангмюровский» вид. Для них характерны большое поглощение в начале изотермы при очень малых давлениях и затем быстрый переход к насыщению. Все эти особенности очень хорошо воспроизводятся изотермами на рис. 4 и 5.

Интересно, что изотерма на рис. 5 очень хорошо воспроизводит изотермы адсорбции водорода на Ni, наблюдаемые Лейпунским⁴. Экспериментальные точки обозначены черными кружками. Точки, вычисленные по (5), нанесены кружками и крестиками. Можно было бы поэтому предположить, что теплота диссоциации водорода на никеле порядка -11000 кал.

На рис. 2 и 3 изображены изобары атомной адсорбции. Как видно из рис. 2, при повышении температуры происходит очищение поверхности, не путем испарения атомов (испарения атомов в нашей схеме нет), а вследствие рекомбинации в поверхностном

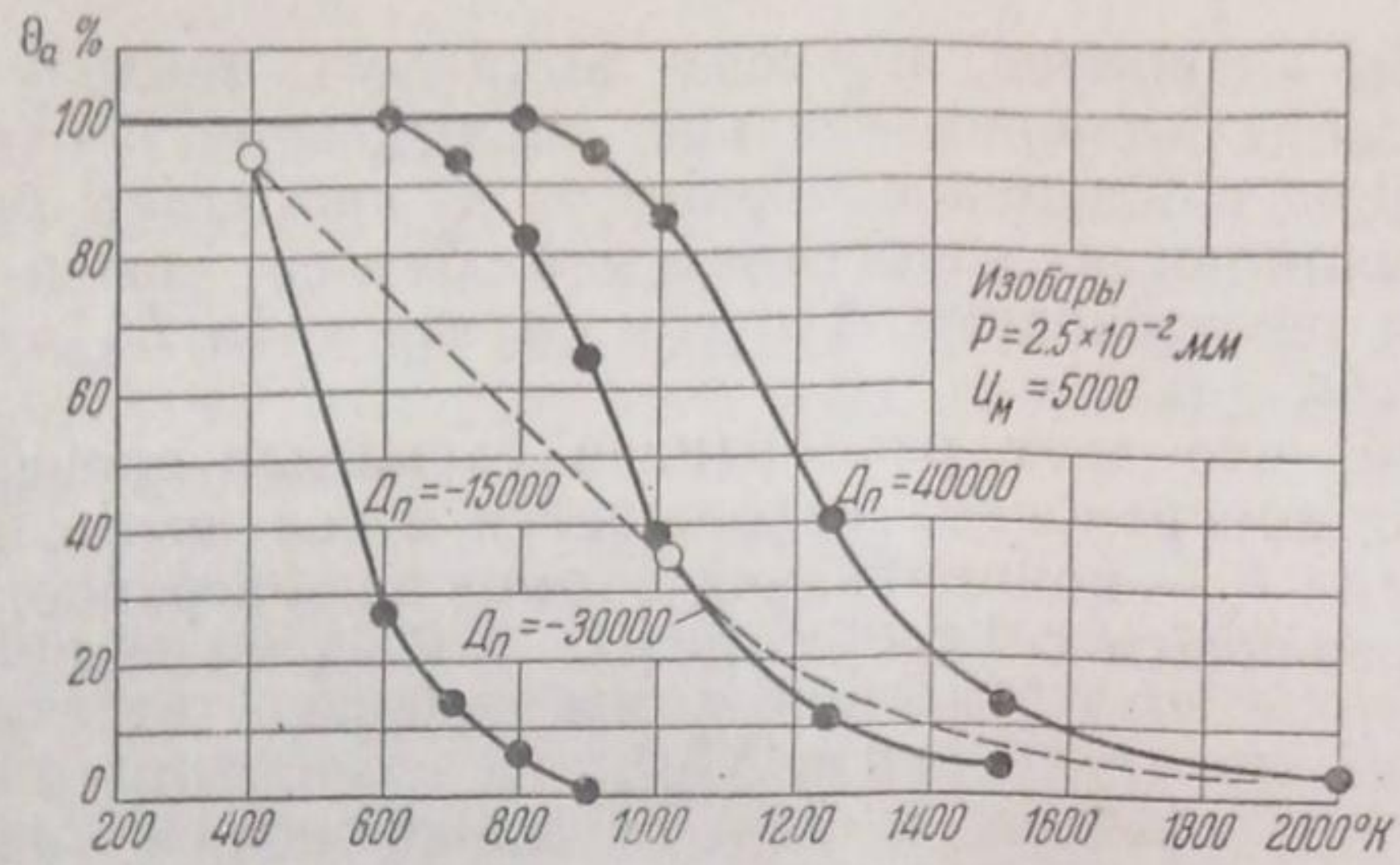


Рис. 2

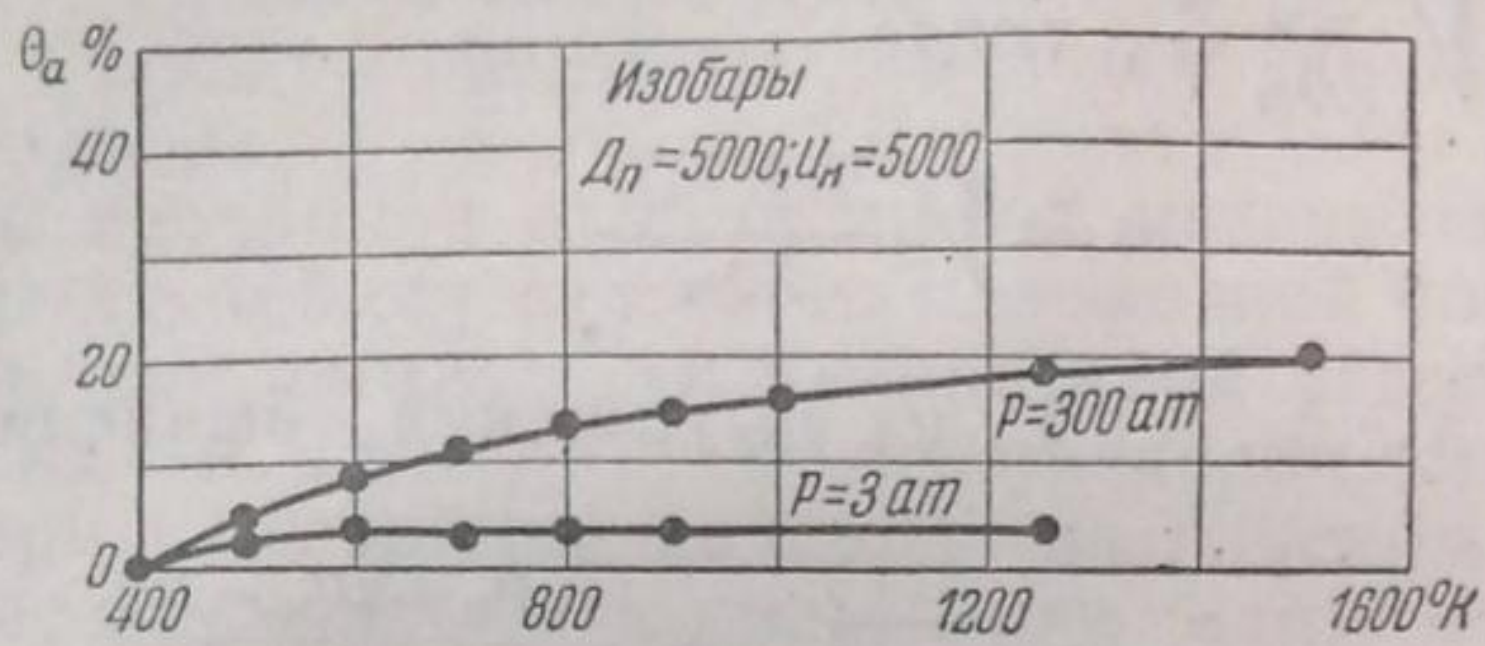


Рис. 3

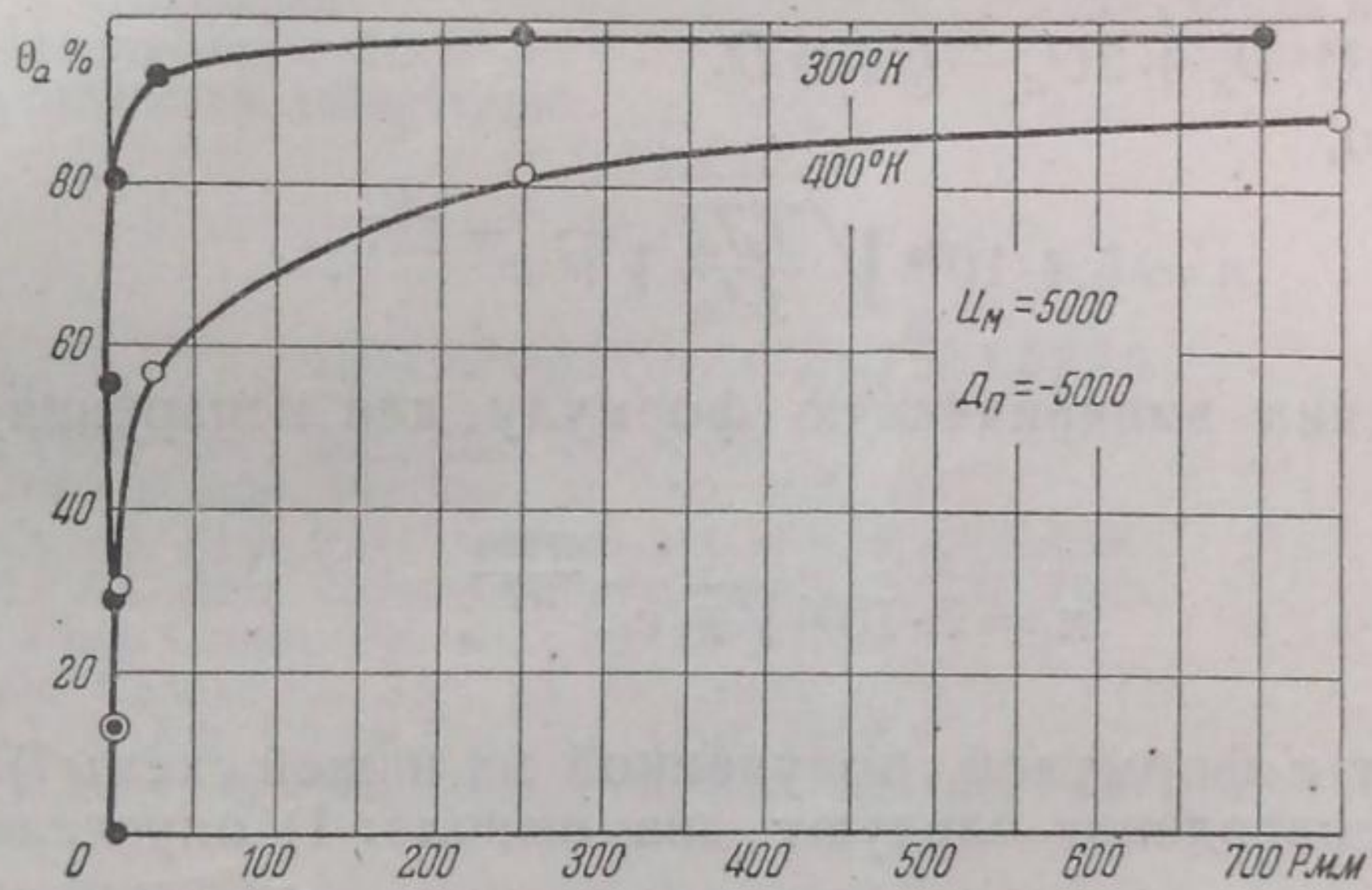


Рис. 4

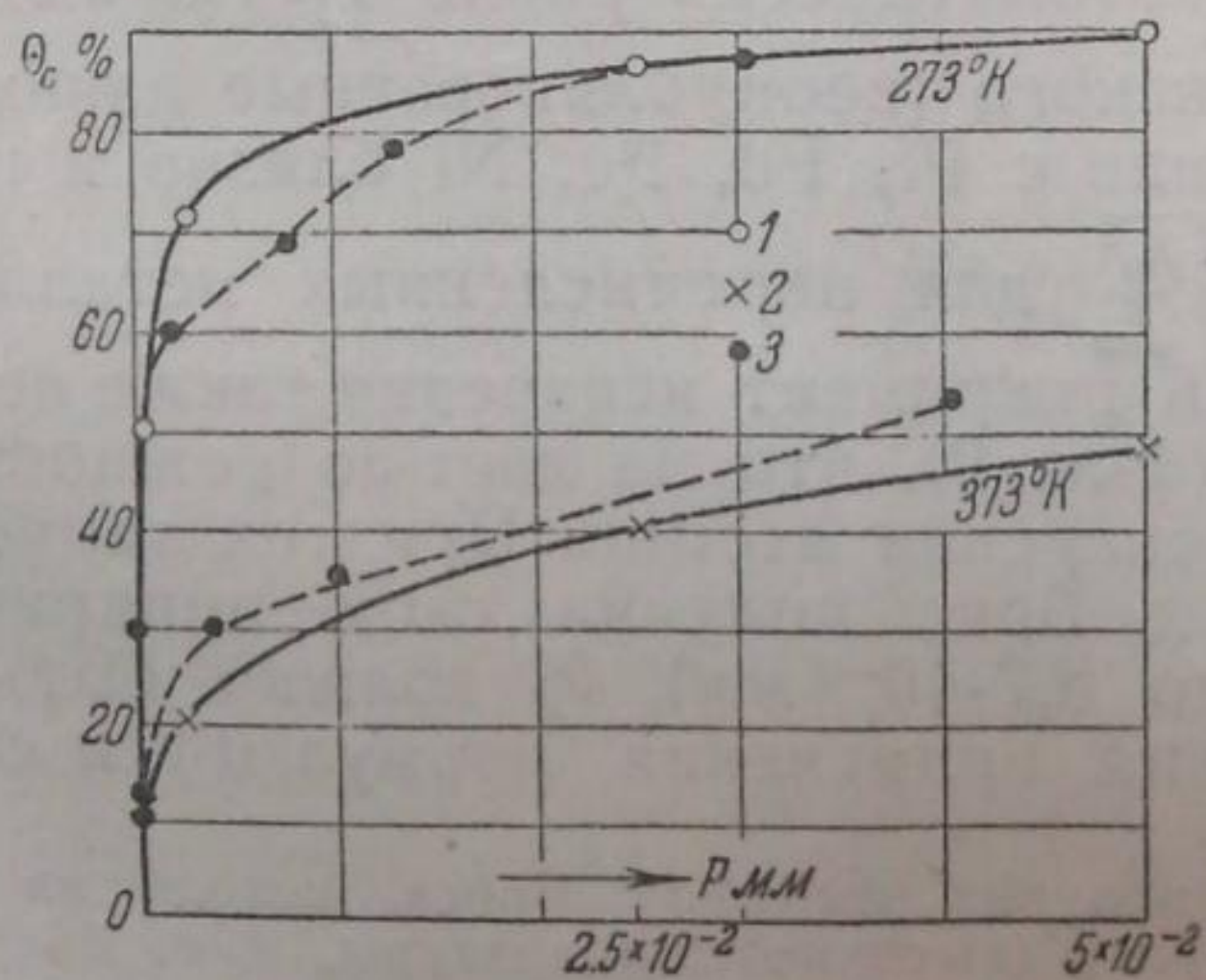


Рис. 5. 1 — вычисленное $U_M = 1780$; $D_n = -11000$; 2 — то же; 3 — адсорбция H_2 на Ni (экспериментальные точки)

слое. Было бы ошибочно, поэтому вычислять теплоту испарения частицы на основе экспериментально наблюдаемой T очищения поверхности⁵. Для очищения поверхности нужно чтобы был преодолен рекомбинационный энергетический барьер, равный энергии активации при рекомбинации A в том случае, если $D_n > 0$, и равный $A - D_n$, если $D_n < 0$.

Рассмотрим, что дает разобранная схема для процесса испарения атомов с поверхности, находящейся в контакте с молекулярным газом. Если θ_a — концентрация атомов на поверхности, то число атомов, испаряющихся с 1 см^2 , будет:

$$n = N\theta_a \beta_a.$$

Предполагая, что поверхность мало заполнена, подставим для θ_a величину $V \frac{A}{B} = V \frac{2\beta_d \mu}{\beta_r \beta_m N}$, тогда

$$n = V \frac{2\beta_d \beta_a^2 \mu N}{\beta_r \beta_m}.$$

Подставляя для β_d , β_2 , β_a , β_m их выражения, вычисляя μ для водорода, получим

$$n = 5,4 \cdot 10^{24} \sqrt{\frac{f_d f_a^2}{f_r f_m}} \sqrt{p} e^{-\frac{D_n + 2U_a - U_m}{2RT}}. \quad (9)$$

Согласно (1) $D_n + 2U_a - U_m = D$.
Следовательно,

$$n = 5,4 \cdot 10^{24} \sqrt{\frac{f_d f_a^2}{f_r f_m}} \sqrt{p} e^{-\frac{D}{2RT}}. \quad (9')$$

Брис получил эмпирическую формулу для испарения водорода с вольфрама:

$$n = 7 \cdot 10^{24} \sqrt{p} e^{-\frac{49200}{RT}},$$

что совпадает с формулой, полученной из нашей схемы¹⁾.

Из этого совпадения следуют два вывода: 1) определенная комбинация стерических факторов для водорода на вольфраме $V \frac{f_a^2}{f_m}$ равен единице, ($\frac{f_d}{f_r}$ автоматически равно 1). Наблюдения Лангмюра⁷ с Pt и Pd и Лейпунского (неопубликованные данные) с Fe и Ni показали, что испарение с Pt, Pd, Fe, Ni близко к испарению с вольфрама. Поэтому $V \frac{f_a^2}{f_m}$ для перечисленных металлов также близок к 1. Температурный инкремент испарения также не зависит от вещества поверхности (ф-ла 9), что не дает возможности сделать заключения о теплоте испарения атомов. При тех температурах и давлениях, при которых Брис получил свою эмпирическую формулу ($T = 1150^\circ \text{K}$, p — до $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$), θ_a должно быть мало. Для проверки этого условия применения формул (8) и следовательно (9),

¹⁾ Робертс⁸ также получил формулу Бриса, исходя из формулы Фаулера. В условиях работы Бриса (высокие температуры, т. е. большие B) формула (5) совпадает с формулой Фаулера. Они отличаются способом вычисления — в формуле Робертса фигурирует константа равновесия диссоциации водорода в объемной фазе, в формуле (2) — вероятности разных процессов на поверхности

на рис. 2 нанесены изобары ($p = 2,5 \cdot 10^{-2}$ мм) водорода на W при D_n , соответствующих значениям, измеренным Робертсом. Кривые — изобары для $D_n = 15000, -30000, -40000$ кал, пунктирная кривая — для действительного D_n , меняющегося от -15000 до -40000 кал по мере заподнения поверхности. Как видно из рисунка, при $1150^\circ \theta_a = 22\%$, что уже позволяет считать поверхность мало заполненной.

Выводы

1. Разобрано состояние адсорбированной пленки на однородной поверхности, находящейся в контакте с молекулярным газом, могущим диссоциировать на поверхности на атомы.

Вычислены концентрации атомов и молекул на поверхности, учитывая процессы диссоциации и рекомбинации на поверхности и испарения и адсорбции молекул, пренебрегая испарением и адсорбцией атомов. Получены формулы, представляющие собой обобщенные формулы Фаулера.

2. Изотермы адсорбции атомов имеют максимум по давлению.

3. Изотермы адсорбции атомов на однородной поверхности имеют вид, типичный для изотерм активированной адсорбции. Изотермы при $U_m = 1780$ кал и $D_n = -11000$ кал воспроизводят экспериментальные изотермы адсорбции водорода на плоском никеле.

4. Выведена формула для испарения атомов водорода с W, совпадающая с эмпирической формулой Бриса.

Ленинград
Академия Наук СССР
Физико-химическая лаборатория

Поступило в редакцию
14 января 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Roberts, Proc. Roy. Soc., **152**, 445, 1935.
2. Fowler, Proc. Cambr. Ph. Soc., **31**, 262, 1935.
3. Лейпунский, Acta Physico-chimica URSS, **5**, 271, 1936.
4. Лейпунский, Acta Physico-chimica URSS, **2**, 737, 1935.
5. Roberts, Proc. Cambr. Ph. Soc., **32**, 152, 1936.
6. Bryce, Proc. Cambr. Ph. Soc., **32**, 648, 1936.
7. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **34**, 1310, 1912.
8. Roberts и Bryce, Proc. Cambr. Ph. Soc., **32**, 653, 1936.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЗОЛЕЙ

IV. ЗАРЯД ЧАСТИЦ ВОДОРОДНЫХ ПЛАТИНОВЫХ ЗОЛЕЙ

А. В. Зимин и Наталия Бах

Существование стабильных водородных платиновых золей с отрицательным зарядом поверхности и водородными ионами во внешней обкладке двойного слоя, было доказано Бах и Балашовой¹. Эти золи являются типичными ацидоидными золями, но, в отличие от большинства изучавшихся до сих пор систем, почти не содержат посторонних электролитов. Их электропроводность в основном обусловлена, как было показано Бах и Раковым², подвижностью самих частиц и водородных ионов ионной атмосферы.

Тесная зависимость между свойствами платиновых золей и свойствами платиновых электродов подробно обсуждалась в первых¹) работах этой серии^{1, 2, 3}; в них было показано, что каждая частица золя ведет себя как маленький газовый электрод, свойства которого зависят от газовой атмосферы, в которой он находится.

Настоящая работа имела целью детальное исследование строения двойного слоя на поверхности частиц водородных платиновых золей, путем изучения адсорбции NaOH и Ba(OH)₂ по методу кондуктометрического титрования, определения истинного значения поверхности и измерения катафоретической скорости в присутствии различных количеств щелочи. Сопоставление этих данных с электропроводностью золя позволило вычислить количество ионов внешней обкладки двойного слоя, участвующих в электропроводности.

Принимая один и тот же потенциал нулевой точки заряда на поверхности частиц золя и платинированного платинового электрода, мы смогли определить значение полного скачка потенциала на поверхности частиц. Полный скачок потенциала и заряд единицы поверхности были использованы для расчета по Штерну⁴ электрокинетического потенциала.

Существенным недостатком теории Штерна в применении к коллоидным частицам является предположение, что толщина двойного слоя мала по сравнению с радиусом кривизны. Мюллер⁵ дал метод расчета величины заряда диффузной части внешней обкладки двойного слоя для любого радиуса кривизны при различных значениях электрокинетического потенциала. Пользуясь этим методом, мы произвели расчет заряда для различных значений радиуса частиц²). Сравнение этих расчетов с экспериментальными данными заставило внести некоторые поправки в оценку определенного нами значения поверхности.

Катафоретическая скорость (к. с.), отличная от нуля, возможна, согласно классической теории электрокинетических явлений, только

¹) В дальнейшем эти работы цитируются как ч. I, II, III.

²) На желательность расчета заряда по Мюллеру для сравнения с полученными нами экспериментальными данными указал нам М. И. Темкин, за что мы выражаем ему благодарность.

в случае непроводящих частиц. Однако, опыт показывает, что в большинстве случаев металлические золи имеют к. с. такого же порядка, как и неметаллические. Это противоречие на сегодняшний день еще не разрешено. Учитывая электропроводность частицы и дисперсионной среды, Хенри⁶ вывел новые уравнения катафореза, отличающиеся от классических численными коэффициентами, но и эти уравнения дают для металлических золей к. с., равную нулю. Существенное уточнение уравнений катафореза, введенное Хермансом⁷, благодаря рассмотрению релаксационного эффекта в двойном слое, также неприменимо к проводящим частицам.

К. с. металлических золей может определяться в случае поляризуемой поверхности тем, что в условиях полной поляризуемости ток перестает проходить через частицу, и последняя ведет себя как непроводник. Хенри⁶ показал на примере серебряной проволоочки в растворах AgNO_3 , что в соответствии с этим предположением в условиях минимальной поляризации электрокинетические эффекты близки к нулю.

Платиновые золи несомненно относятся к категории металлических золей с поляризуемой поверхностью, чем и объясняется высокое значение их к. с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика

Приготовление H_2 —Pt-золей. Метод приготовления, описанный в I, II и III сообщениях, был применен нами без каких-либо существенных изменений.

Платина распрыскилась в вольтовой дуге 50-периодного переменного тока, при напряжении 115—120 V и силе тока в 12—15 A в чистой воде в атмосфере водорода. Перед получением золя вода насыщалась водородом в приборе для получения золя до постоянства электропроводности ($\kappa = 0,15 - 0,40 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$).

Для определения концентрации в кварцевом тигле выпаривались досуха 25—45 см^3 золя. Количество платины в тигле колебалось от 5 до 12 мг.

Все приборы, в которых производилась работа с платиновыми золями, были сделаны из иенского стекла; все шлифованные части не смазывались какими-либо смазками, а только смачивались чистой водой.

Прибор для получения золя изображен на рис. 1 (I).

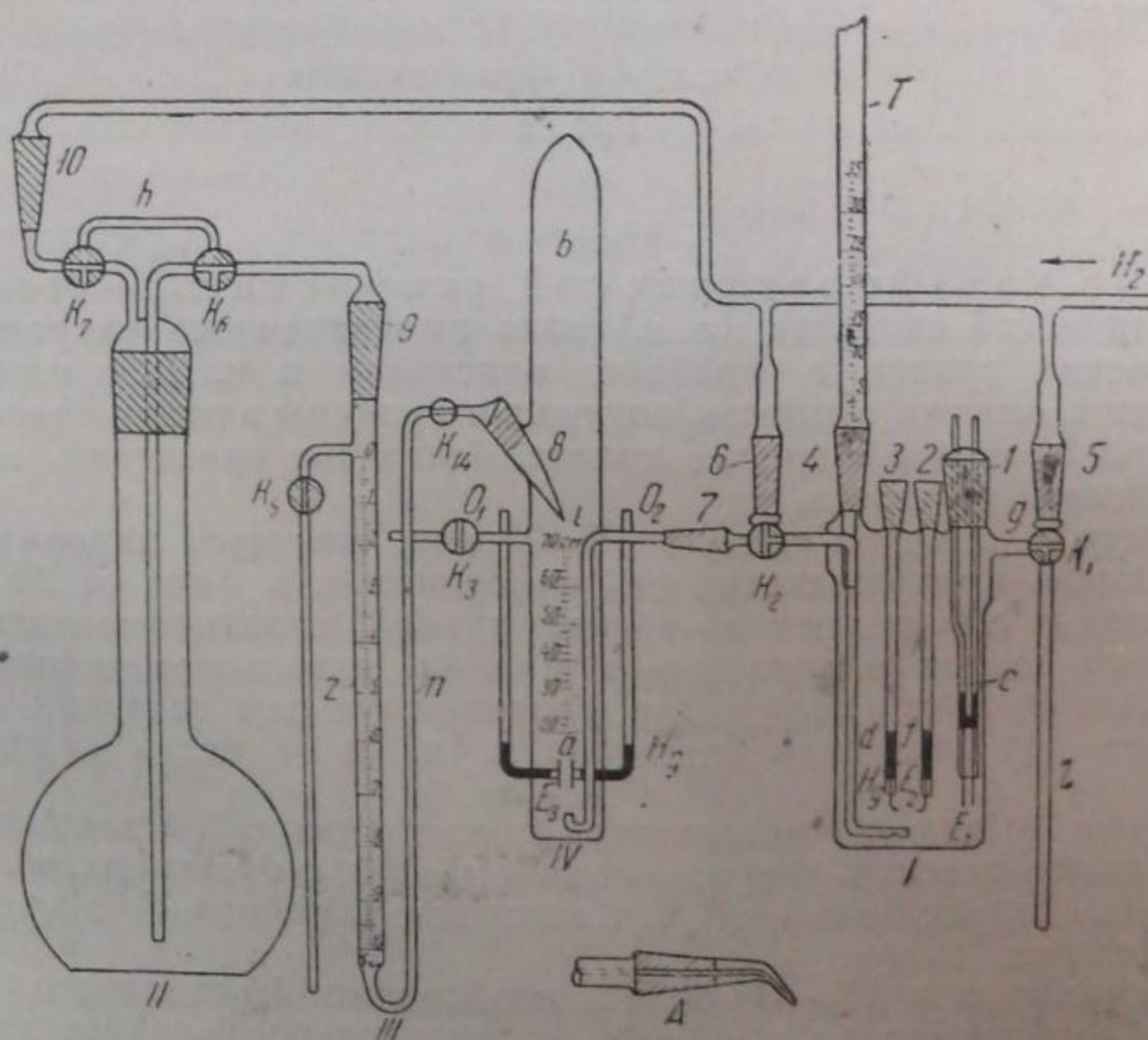


Рис. 1

Соответствующим поворотом кранов K_1 и K_2 трубка d может быть использована либо для насыщения водородом чистой воды для золя, либо для перевода золя из прибора I в другие приборы (вымораживание и титрование или титрование и измерение катафоретической скорости).

Вымораживание и титрование золя. Золь, полученный в приборе I переводился под давлением водорода без соприкосновения с внешней атмосферой, в прибор для вымораживания и титрования IV (рис. 1), отличающийся от описанного в сообщении II только наличием шлифа g , позволяющего заменять пробку микробюреткой III с тонко оттянутым кончиком (рис. 1 А).

Вымораживание золя и определение электропроводности после оттаивания производилось, как описано в ч. II.

После достижения постоянной электропроводности в шлиф g вставлялась при непрерывном пропускании водорода микробюретка III .

Система трехходовых кранов позволяет предварительно продувать все части прибора водородом, передавливать жидкость и спускать раствор из микробюретки III под давлением водорода; объем капель при титровании был равен $0,006-0,008 \text{ см}^3$. Размешивание титруемой жидкости осуществлялось водородом.

Титрованные растворы NaOH и Ba(OH)_2 находились в колбе II в атмосфере водорода.

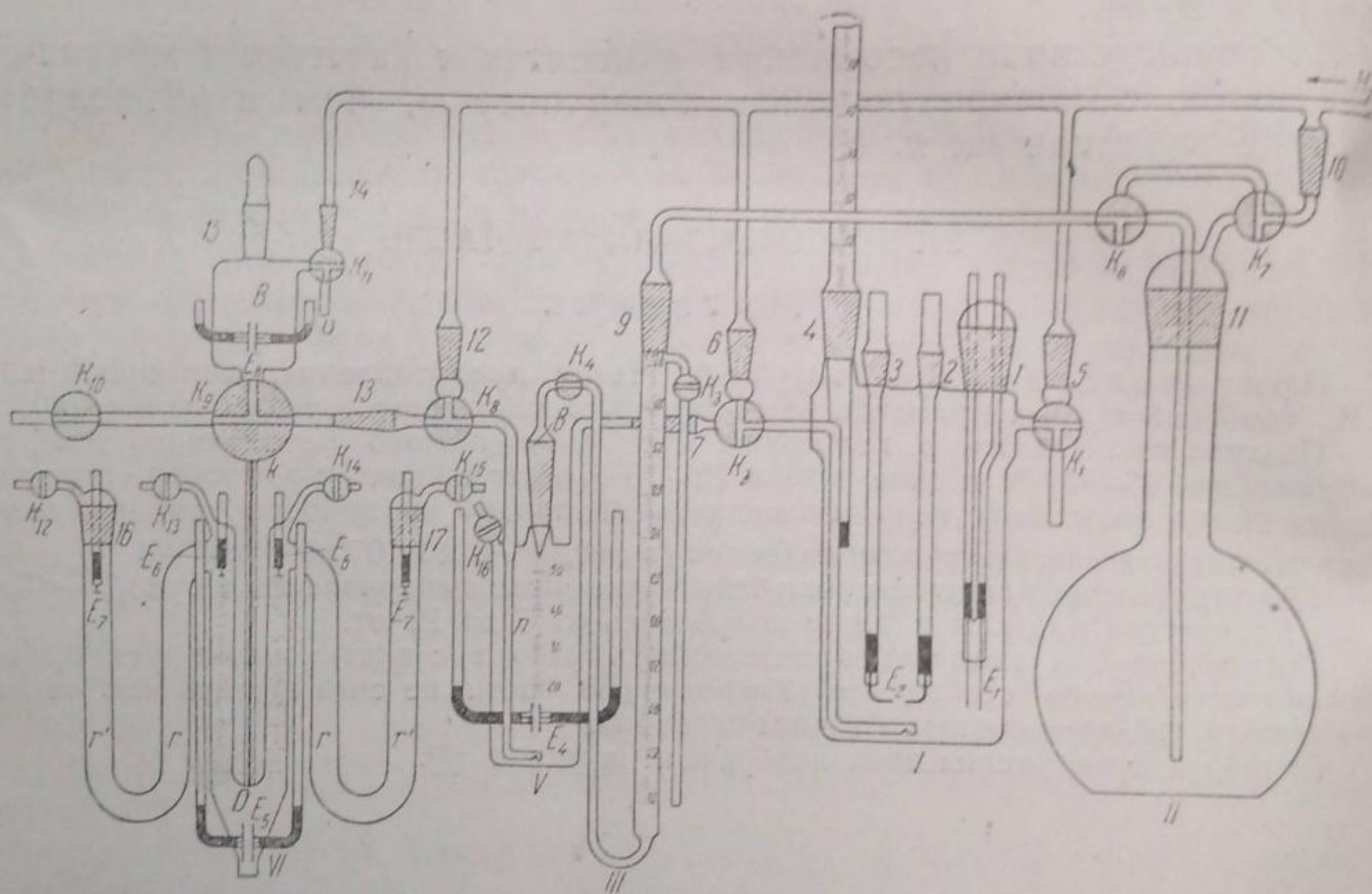


Рис. 2

Измерение катафоретической скорости $\text{H}_2 - \text{Pt}$ -золя. Определение катафоретической скорости (к. с.) золя производилось макрометодом, путем измерения смещения границ в приборе, описанном в ч. III и изображенном на рис. 2 VI. В наших опытах скорость опускания границы в одном колене была равна скорости поднятия границы в другом колене, благодаря равенству электропроводности золя и боковой жидкости.

При измерении к. с. через каждые 15—20 мин. менялось направление электрического поля. Общая продолжительность измерения к. с. была от 30 до 80 мин.

Для измерения к. с. в различных точках кривой кондуктометрического титрования $\text{H}_2 - \text{Pt}$ -золя щелочью, отдельные порции золя переводились в прибор V. После прибавления щелочи в количестве, соответствующем заданной точке, порция золя переводилась под давлением водорода в нижнюю часть D прибора VI, где измерялась к. с.

Прибор V (рис. 2) для титрования золя представлял собой закрытый градуированный сосуд цилиндрической формы объемом в 50 см^3 с двумя впаянными гладкими платиновыми электродами (E_4). Соединение прибора V с другими частями установки ясно из рис. 2.

При измерениях к. с. в $\text{H}_2 - \text{Pt}$ -золях необходимо было строго сохранять во всей системе водородную атмосферу, ибо незначительное количество кислорода ведет к изменению состояния поверхности платины и к снижению к. с. (см. ч. III).

Приборы V и VI находились в термостате при $25^\circ \pm 0,02^\circ$.

Равенство электропроводности жидкости над золей и электропроводности золя достигалось прибавлением соответственных электролитов. При измерении к. с. чистого $H_2 - Pt$ -золя вода, находящаяся в верхней части *B* прибора *VI*, подкислялась HCl . Очень незначительное прибавление HCl к чистой воде, находящейся при измерениях к. с. над золей, не оказывает заметного влияния на строение двойного слоя, в то время как прибавление KCl , которого требовалось бы в силу его меньшей электропроводности в 3 раза больше, чем HCl , приводило бы к гидролитической адсорбции KOH на поверхности частиц, к увеличению кислотности жидкости и к изменению строения двойного слоя. Наоборот, при измерениях к. с. золя, доведенного прибавлением щелочи до минимума электропроводности или дальше по кривой кондуктометрического титрования, электропроводность чистой воды уравнивалась с электропроводностью золя прибавлением KCl , считая, что незначительное количество KCl не влияет заметно на строение двойного слоя, поскольку ионы H^+ , способные обмениваться при данной концентрации щелочи, уже заменены ионами Na^+ . После уравнивания электропроводности вода переводилась по капилляру *k* из верхней части *B* в градуированную часть *D*, в боковые трубки *r* и в крайние трубки *r'*. С помощью электродов E_5 проверялась электропроводность подкисленной воды при 25° . Наконец, золь, находящийся в приборе *V*, переводился под давлением водорода через капилляр *k* в часть *D* катафоретического прибора настолько медленно, чтобы сохранялась резкая граница между золей и чистой водой. Измерение электропроводности $H_2 - Pt$ -золя в *D* позволяло еще раз проверить равенство электропроводности золя и жидкости над золей.

Электрические измерения производились по схеме Кройта⁸.

Определение среднего радиуса коллоидных платиновых частиц. Знание среднего радиуса платиновых частиц было необходимо нам для определения числа ионов H^+ , приходящихся на единицу истинной поверхности платины. Для этой цели был произведен подсчет платиновых частиц в единице объема золя при помощи щелевого иммерсионного ультрамикроскопа.

Поскольку $H_2 - Pt$ -золь нельзя было прямо вводить в соприкосновение с внешней атмосферой, так как при перезарядке золя, связанной с переходом от водородного к кислородному состоянию, происходит коагуляция, мы защищали его в атмосфере водорода электродиализованной желатиной. После разбавления защищенного золя в несколько сот раз водой производился подсчет частиц с помощью ультрамикроскопа обычным методом.

Результаты опытов

Зависимость электропроводности $H_2 - Pt$ -золя от концентрации

В табл. 1 приведены полученные нами значения электропроводности золей при различной концентрации.

Таблица 1
Электропроводность $H_2 - Pt$ -золя при возрастающей концентрации платины; $t = 25^\circ$

Концентрация золя, мг/л Pt	$(\chi_{золь} - \chi_{H_2O}) \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	$(\chi_{золь} - \chi_{H_2O}) \cdot 10^6$ на 100 мг/л Pt $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$
100	0,82	0,82
195	1,60	0,82
215	1,68	0,78
290	2,33	0,81
315	2,51	0,80
400	3,24	0,81
405	3,21	0,79
445	3,55	0,80
460	3,69	0,60
		Ср. = $0,80 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$

Коагуляция H_2 -золи путем вымораживания

Для полной коагуляции золь приходилось вымораживать 3—4 раза. Результаты опытов по вымораживанию золь различной концентрации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение электропроводности H_2 -Pt-золи при коагуляции путем вымораживания;
 $t = 25^\circ$

Концентрация золя, мг/л Pt	$(\chi_{\text{золь}} - \chi_{H_2O}) \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	$(\chi_{\text{жидк}}^1) - \chi_{H_2O} \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	Снижение электропроводности в %
195	1,60	0,46	71,4
240	1,93	0,48	75,1
288	2,33	0,48	84,0
400	3,24	0,80	75,3
408	3,38	0,80	76,3
			Ср. = 76,4%

Для контроля было проведено вымораживание чистой воды в тех же условиях, как и в случае золя. Электропроводность исходной воды была равна $0,31 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 25° , после двухкратного вымораживания она стала $0,37 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$. Как видно, вымораживание не сопровождается изменением электропроводности чистой воды за пределы ошибок опыта.

На рис. 3 изображена зависимость электропроводности золя и жидкости, полученной после коагуляции, от содержания платины.

Титрование H_2 -Pt-золя раствором NaOH до и после вымораживания

Всего было проведено около 30 кондуктометрических титрований золь различной концентрации раствором $4 \cdot 10^{-3}$ NaOH. На рис. 4 изображены типичные кривые титрования золь, возрастающей концентрации:

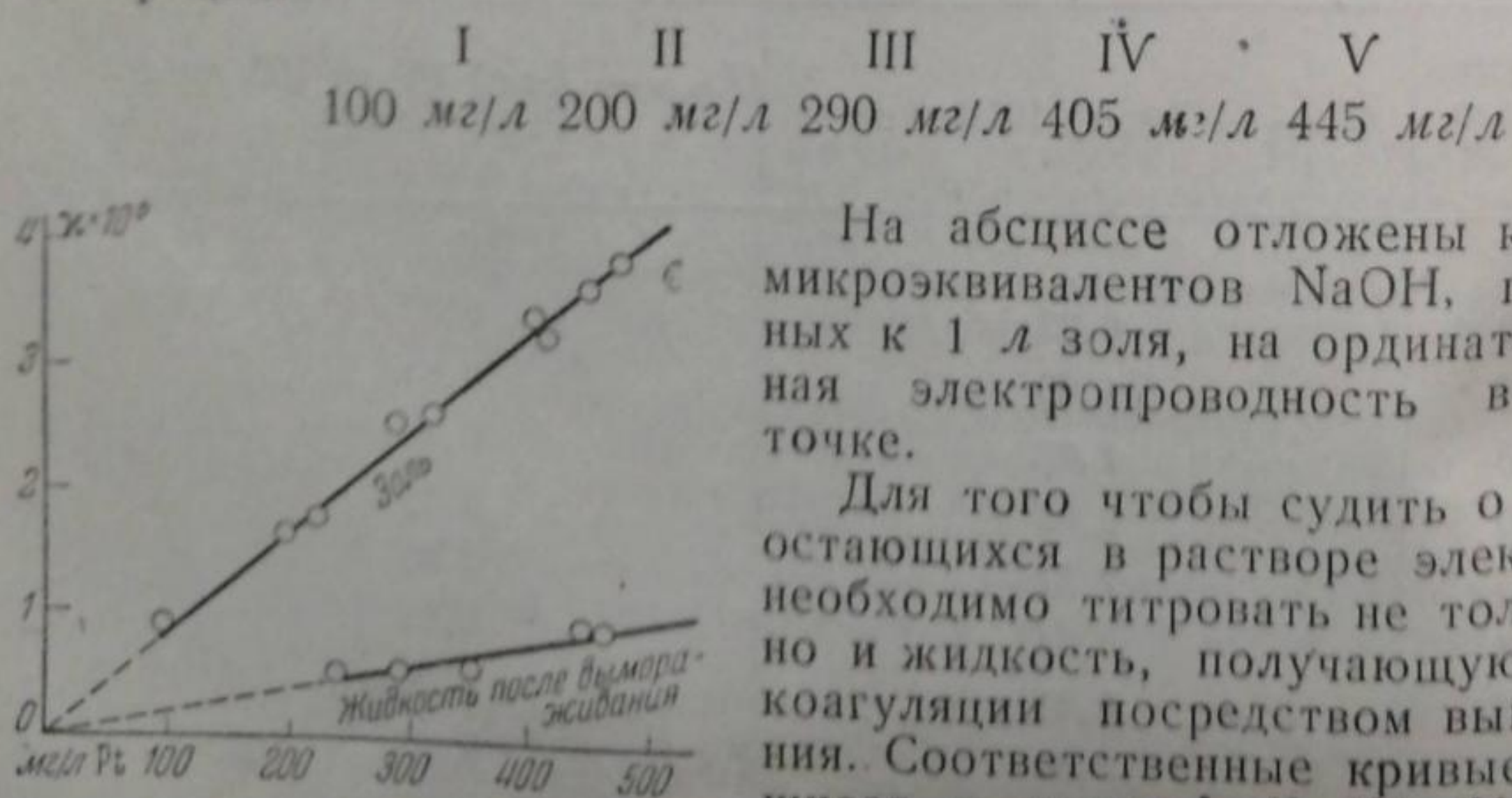


Рис. 3

На абсциссе отложены количества микроэквивалентов NaOH, прибавленных к 1 л золя, на ординате — удельная электропроводность в каждой точке.

Для того чтобы судить о характере остающихся в растворе электролитов, необходимо титровать не только золь, но и жидкость, получающуюся после коагуляции посредством вымораживания. Соответственные кривые, относящиеся к золь I, II, III, IV, V, изображены на рис. 5.

¹⁾ $\chi_{\text{жидк}}$ обозначает, как и в части II, электропроводность жидкости, получающейся после оттаивания вымороженного золя.

Титрование H_2 -Pt-золя раствором $Ba(OH)_2$ до и после вымораживания

Известно, что в ряде случаев количества $NaOH$ и $Ba(OH)_2$, необходимые для достижения минимума электропроводности ацидоидных золей, не эквивалентны. В частности это наблюдалось Пенникойком⁹, Паули и Бачевским¹⁰ при титровании платиновых золей, Паули и Пальмрихом¹¹ при титровании очищенных золей из гуммиарабика. С целью выяснения поведения H_2 -Pt-золя в этом отношении нами было проведено около 20 титрований золя раствором $Ba(OH)_2$. На рис. 6 изображены кривые титрования золей III, IV и V раствором $Ba(OH)_2$ $4 \cdot 10^{-3} N$.

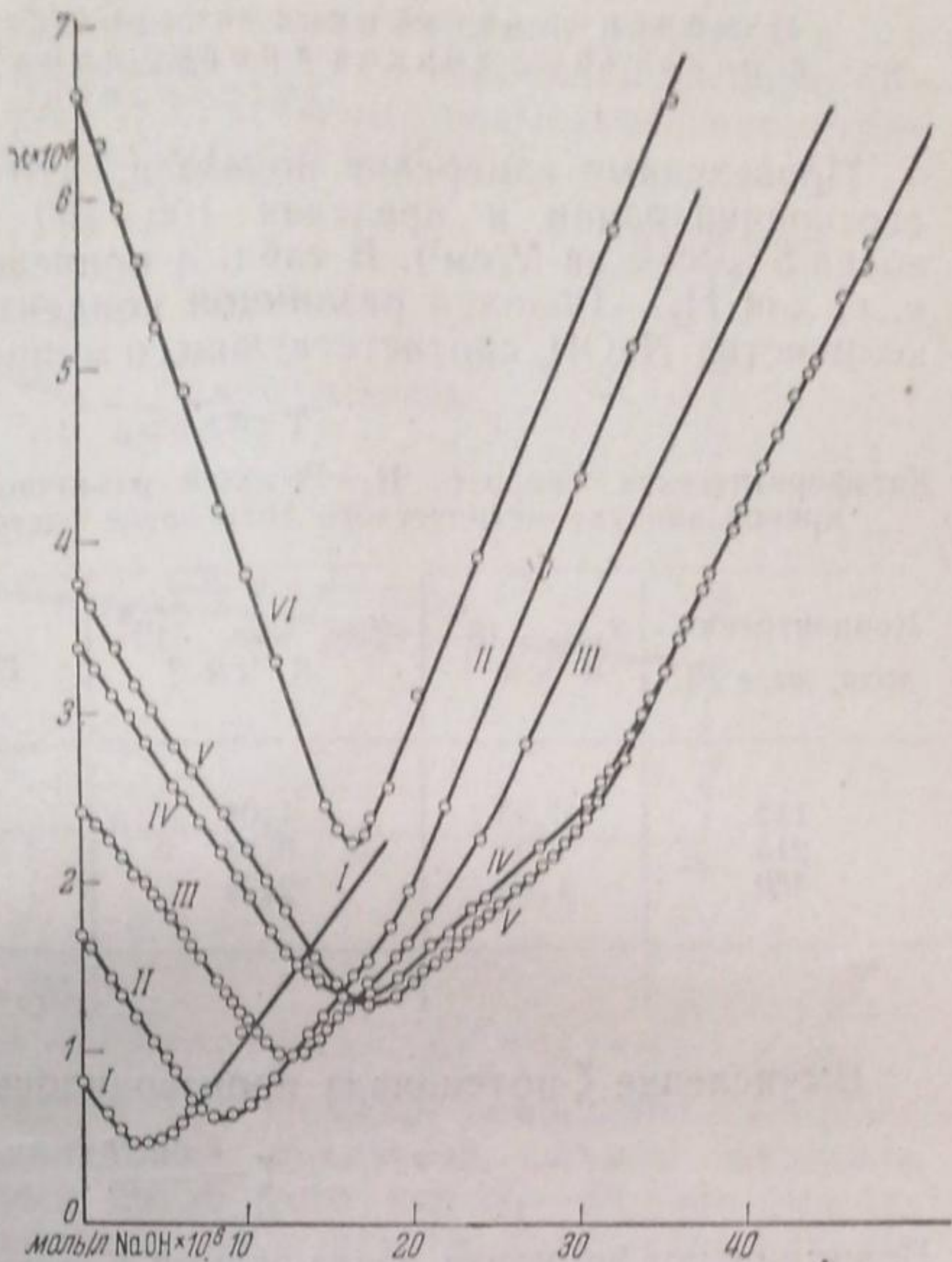


Рис. 4

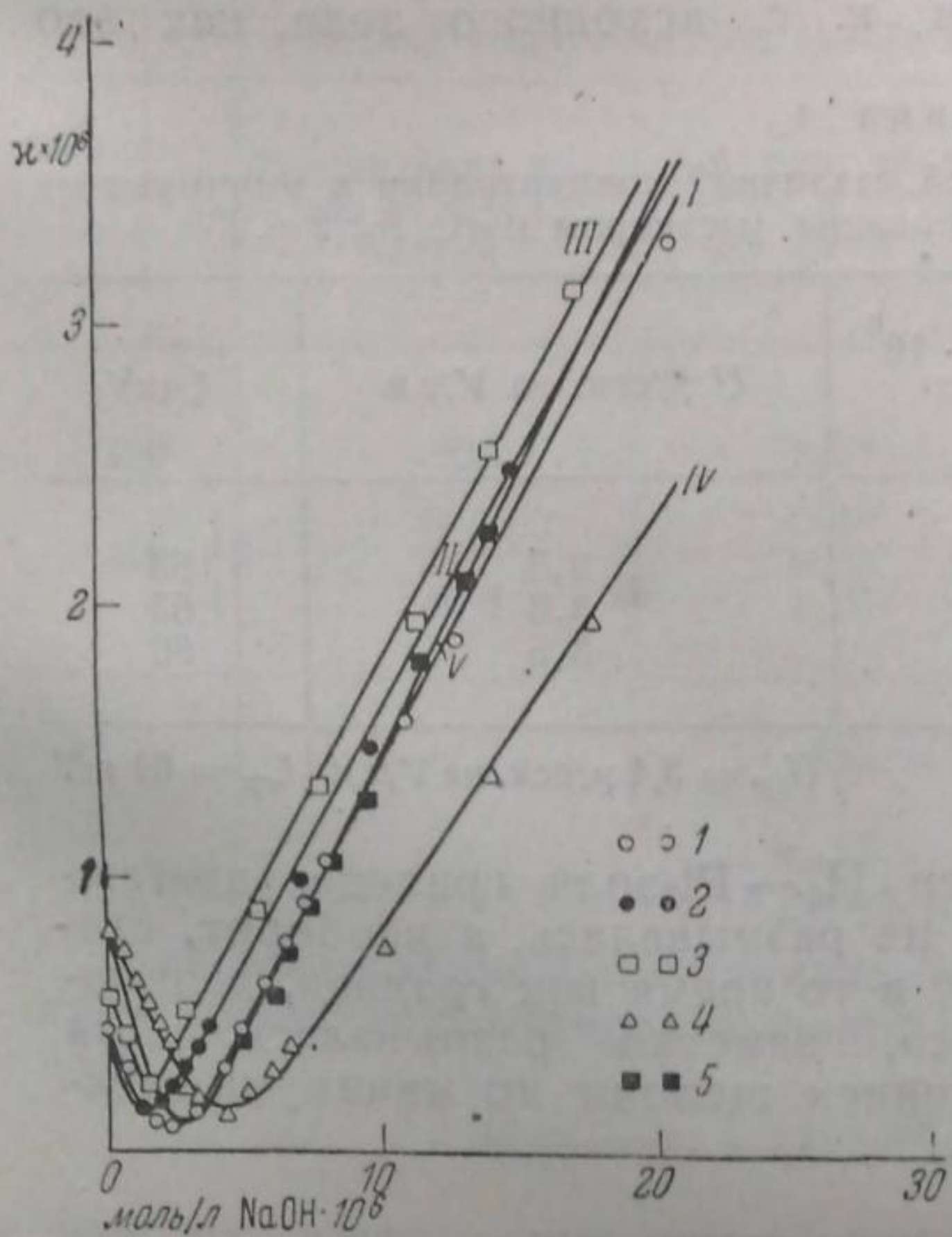


Рис. 5. 1 — I золь; 2 — II золь; 3 — III-золь; 4 — IV золь; 5 — V золь

Титрование раствором $Ba(OH)_2$ жидкости, получающейся после вымораживания, не отличается от титрования $NaOH$.

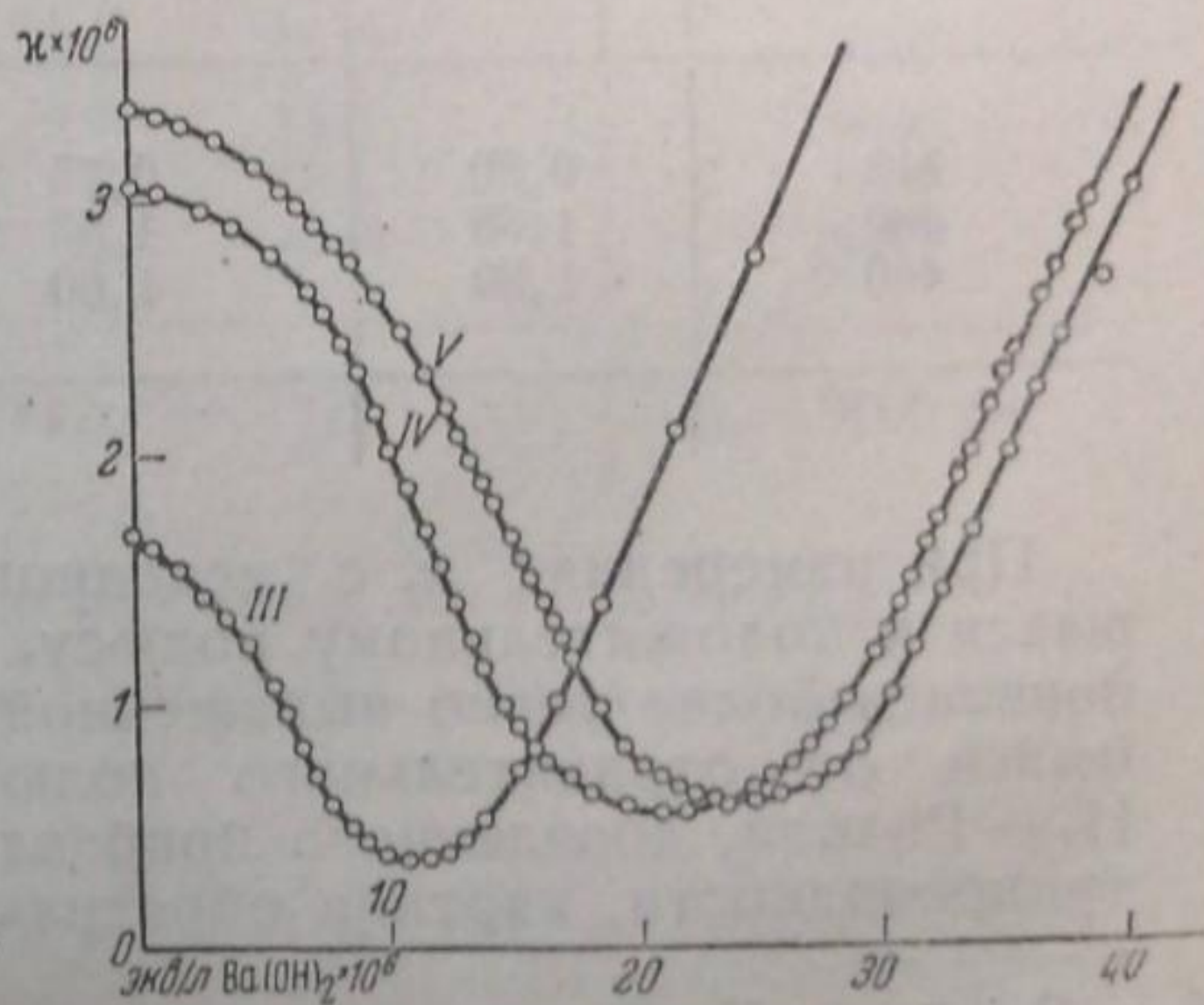


Рис. 6

Измерение катафоретической скорости H_2 —Pt-золя в различных точках кривой кондуктометрического титрования

Проведенные измерения показали, что к. с. золя не зависит от его концентрации в пределах 100—460 мг/л и равна для чистых зольей 5 μ /сек на V/см¹). В табл. 3 приведены результаты измерений к. с. для H_2 —Pt-зольей различной концентрации после прибавления количества NaOH, соответствующего минимуму электропроводности.

Таблица 3

Катафоретическая скорость H_2 —Pt-зольей различной концентрации в минимуме кривой кондуктометрического титрования растворов NaOH; $t = 25^\circ$

Концентрация золя, мг/л Pt	$\chi_{\text{золь}} \cdot 10^6$ $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	$\chi_{\text{бок. жидк}} \cdot 10^6$ $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	U μ /сек на V/см	ζ mV
112	0,93	1,01	6,7	125
215	1,09	0,98	6,7	125
460	1,83	2,00	6,7	125
			$U_{\text{ср}} = 6,7$ μ /сек. на V/см	$\zeta_{\text{ср}} = 125$ mV

Вычисление ζ -потенциала производилось по формуле

$$\zeta = \frac{6\pi\eta U}{DE}$$

Величина коэффициента взята равной 6, а не 4, так как мы имеем дело с частицами, размеры которых малы по сравнению с толщиной двойного слоя¹².

При титровании H_2 —Pt-золя раствором $Ba(OH)_2$ к. с. в минимуме электропроводности меньше, чем к. с. исходного золя, как это видно из табл. 4.

Таблица 4

Катафоретическая скорость H_2 —Pt-зольей различной концентрации в минимуме кривой кондуктометрического титрования раствором $Ba(OH)_2$; $t = 25^\circ$

Концентрация золя, мг/л Pt	$\chi_{\text{золь}} \cdot 10^6$ $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	$\chi_{\text{бок. жидк}} \cdot 10^6$ $\Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	U μ /сек. на V/см	ζ mV
112	0,80	0,75	3,3	63
460	1,38	1,53	3,3	63
460	1,39	1,60	3,5	66
			$U_{\text{ср}} = 3,4$ μ /сек. на V/см	$\zeta_{\text{ср}} = 64$ mV

При измерениях к. с. исходного H_2 —Pt-золя граница,двигающаяся к положительному полюсу, не размывалась, а наоборот, становилась более резко выраженной, в то время как граница,двигающаяся от отрицательного полюса, заметно размывалась. Для H_2 —Pt-золя, доведенного прибавлением щелочи до минимума электропроводности, картина обратная.

¹⁾ Частицы H_2 —Pt-золя переносятся в электрическом поле к аноду, так что величину катафоретической скорости и плотности заряда следует записывать с отрицательным знаком. Так как в настоящей статье речь идет только о золях этого типа, отрицательный знак для удобства везде опущен.

Ход зависимости κ , с. от прибавления щелочи изображен на рис. 7. Для удобства сопоставления κ , с. со строением внешней обкладки двойного слоя на рис. 7 приведены кривые кондуктометрического титрования растворами NaOH и Ba(OH)₂.

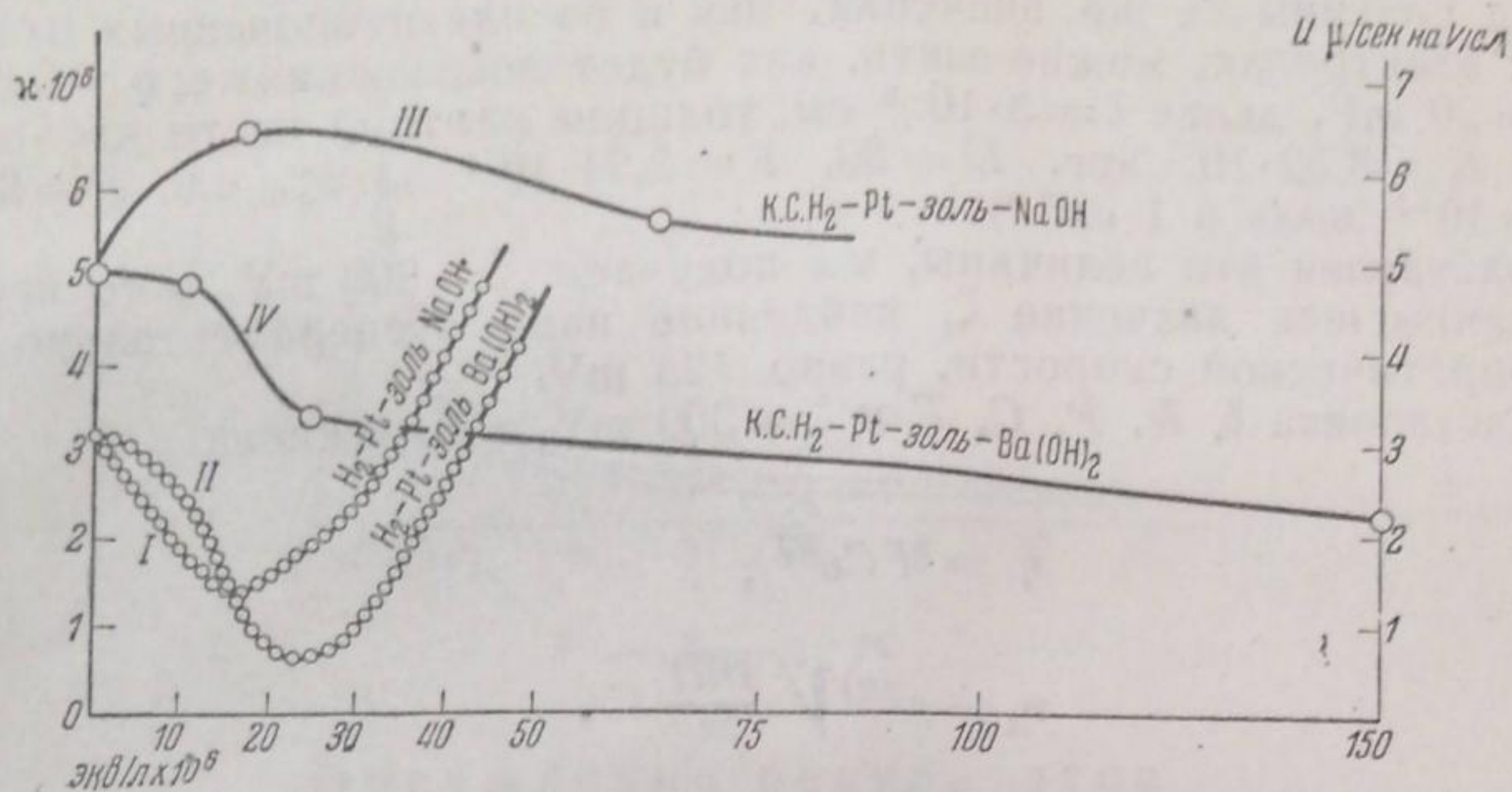


Рис. 7

Определение среднего радиуса частиц

Подсчет платиновых частиц при помощи имерсионно-щелевого ультрамикроскопа в ограниченном оптически объеме жидкости ($8,79 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3$) производился после того как H₂-Pt-золь был защищен от коагуляции введением желатины в количестве 0,05 г/л при концентрации золя 120 мг/л Pt и 0,2 г/л при концентрации 480 мг/л. Результаты подсчета частиц и определения среднего радиуса приведены в табл. 5.

Таблица 5

Средний радиус частиц H₂-Pt-зольей различной концентрации

Концентрация золя, мг/л	Разбавление золя для подсчета частиц	Среднее число частиц в объеме $8,79 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3$	Средний радиус частицы R, 10^{-7} см	Общая поверхность частиц на 100 мг/л Pt, см^2
120	524	0,67	15,2	9300
480	4000	0,40	15,1	9300
	2670	0,53	15,2	9300
	2000	1,05	13,4	10500
		$R_{\text{ср}} = 14,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}$		Ср. = 9600 см^2

Расчет плотности заряда по Штерну и по Мюллеру

Для вычисления ζ -потенциала и плотности заряда мы пользовались уравнением Штерна в форме

$$K(\varphi - \zeta) = \delta F C e^{\frac{F\zeta}{RT}} + e^{\frac{F\zeta}{2RT}} \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} C. \quad (1)$$

Этот угрощенный вид применим в отсутствии специфической адсорбции при низкой концентрации электролитов и при высоких значениях ζ , что соответствует нашим экспериментальным данным. Из

ур-ния (1) истинное значение ζ определяется методом последовательных приближений.

Для этого расчета необходимо знать полный скачок потенциала и емкость двойного слоя. Принимая на поверхности коллоидных частиц платины те же значения, как и на платинированных платиновых электродах, можно взять, как будет показано ниже, $\varphi = 0,81$ V и $K = 20$ mF, далее $\delta = 3 \cdot 10^{-8}$ см, толщина плотной части двойного слоя, $R = 8,32 \cdot 10^7$ эрг, $D = 80$, $F = 2,94 \cdot 10^{14}$ эл.-ст. ед., $T = 291^\circ$ и $C = 10^{-8}$ моль в 1 см^3 *).

Подставляя эти величины, мы получаем $\zeta = 300$ mV, в то время как наивысшее значение ζ , найденное нами экспериментально из катафоретической скорости, равно 125 mV.

Подстановка δ , R , F , C , T и $\zeta = 300$ mV в выражения

$$\eta_1 = \delta F C e^{\frac{F\zeta}{RT}}, \quad (2)$$

$$\eta_2 = e^{\frac{F\zeta}{2RT}} \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} C. \quad (3)$$

дает плотность заряда, приходящуюся на гельмгольцевскую часть внешней обкладки двойного слоя $\eta_1 = 14\,000$ эл.-ст. ед. и плотность заряда, приходящуюся на его диффузную часть $\eta_2 = 22\,000$ эл.-ст. ед., откуда общая плотность заряда $\eta_0 = \eta_1 + \eta_2 = 36\,000$ эл.-ст. ед. Подставляя в выражениях (2) и (3) $\zeta = 125$ mV, мы получаем $\eta_1 = 13$ эл.-ст. ед., $\eta_2 = 675$ эл.-ст. ед. и $\eta = 688$ эл.-ст. ед.

Зависимость плотности заряда от кривизны частицы была рассчитана нами по методу интегральных кривых Мюллера, согласно которому плотность заряда σ диффузной части двойного слоя дается уравнением:

$$\sigma = \frac{DKT}{4\pi\epsilon} \cdot y_0^2 \left(\frac{dy}{dy} \right)_0. \quad (4)$$

В этом выражении $\chi = \frac{\epsilon}{KT} \cdot \zeta$ и $y = \frac{\lambda}{R}$; R обозначает радиус частицы, $\lambda = \sqrt{\frac{DKT}{4\pi\epsilon^2 \sum C_i}}$ — известная мера толщины двойного слоя.

В табл. 6 приведены значения плотности заряда, вычисленной для различных радиусов при $\zeta = 100$ mV и $\zeta = 125$ mV.

Таблица 6

$\zeta = 100$ mV		$\zeta = 125$ mV	
$R \cdot 10^7$ см	σ эл.-ст. ед.	$R \cdot 10^7$ см	σ эл.-ст. ед.
1,7	12 710	1,34	19 600
2,6	6 100	2,9	9 400
7,7	3 000	6,0	4 900
15,3	1 700	12,5	2 600
19,2	1 400	16,1	2 200
33,3	450	29,0	1 400

*) В оценке величины C имеется некоторая неопределенность, так как мы не знаем, какие именно посторонние электролиты определяют электропроводность золя за вычетом собственной электропроводности коллоида. Учитывая значение электропроводности в минимуме, можно принять $C = 10^{-8}$. Это подтверждается тем, что прибавление одновалентных ионов в таком количестве не влияет существенно на строение двойного слоя.

Ход изменения плотности заряда с изменением радиуса частицы изображен на рис. 8, где кривая I соответствует $x = 4$ ($\zeta = 100$ мВ), а кривая II $x = 5$ ($\zeta = 125$ мВ).

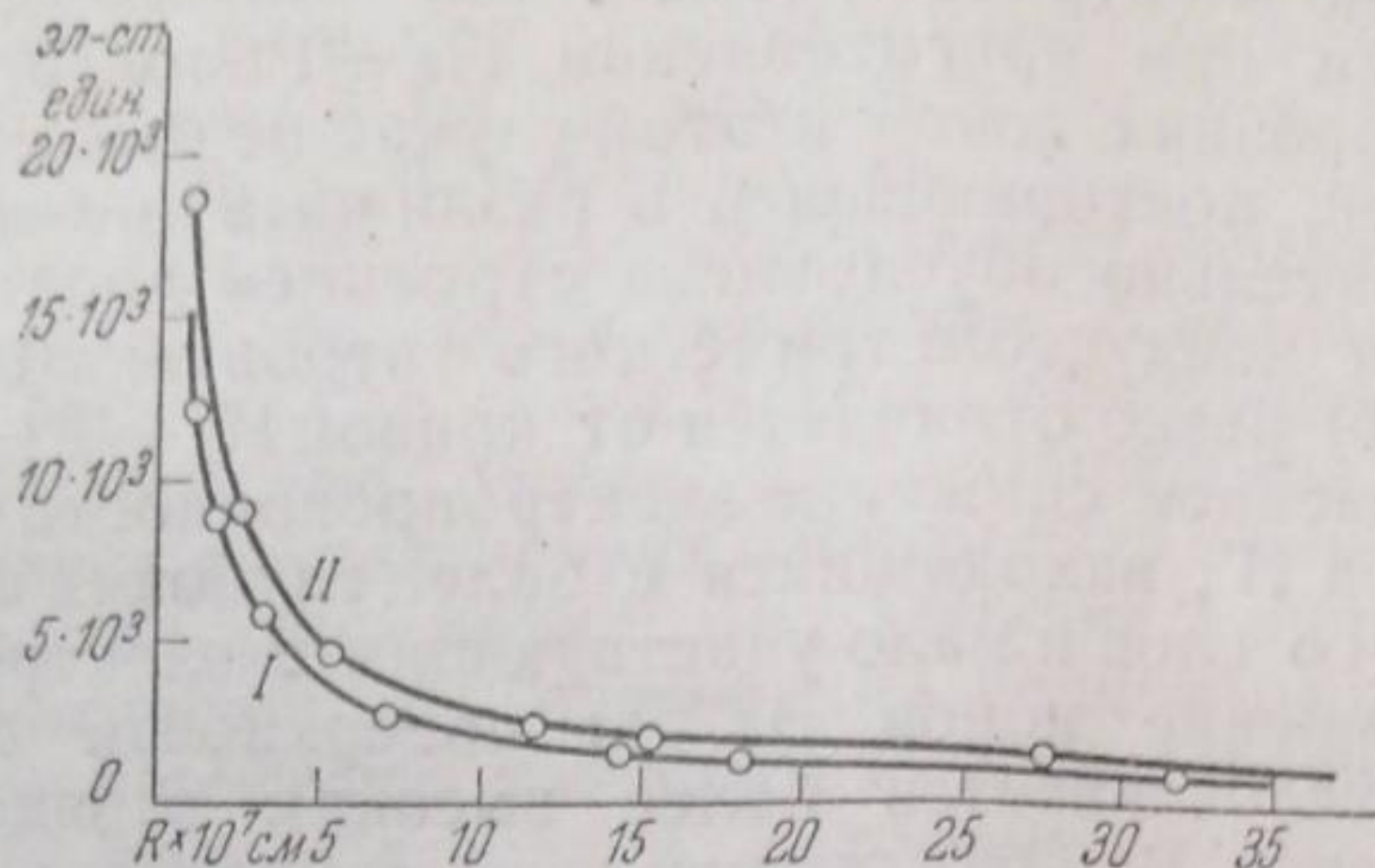


Рис. 8

Обсуждение результатов

Данные, приведенные в табл. 1 и 2 и на рис. 3, подтверждают сделанный в работе Бах и Ракова² вывод, что собственная электропроводность коллоида, обусловленная подвижностью ионов H^+ , находящихся во внешней обкладке двойного слоя, и подвижностью самих частиц, несущих отрицательный заряд, составляет большую часть электропроводности золя.

В этом отношении H_2 —Pt-золи отличаются от описанных ранее Бинсом и Истлаком¹³, Пенникойком¹⁴, Паули и Шильдом¹⁵ и Паули и Бачевским¹⁰ платиновых золей, в которых электропроводность обусловлена в большей части наличием посторонних электролитов.

Титрование раствором NaOH жидкости, полученной после вымораживания H_2 —Pt-золя (рис. 5), показывает, что она имеет кислый характер: это может быть обусловлено отчасти неполной коагуляцией золя при вымораживании (золотистая опалесценция жидкости) или наличием кислых электролитов.

Характерный ход кривой титрования H_2 —Pt-золей раствором NaOH (рис. 4) можно объяснить тем, что не все ионы H^+ внешней обкладки одинаково прочно связаны с поверхностью. Часть ионов H^+ легко вытесняется ионами Na^+ ; золь титруется до минимума электропроводности практически как сильная кислота, как показывает сравнение с кривой титрования H_2SO_4 при той же концентрации (рис. 4). Связь этих ионов H^+ с поверхностью чисто электростатическая. Поведение другой части ионов H^+ , которые вытесняются только при избытке NaOH и образуют более внутренние слои двойного слоя, приводит к предположению о наличии некоторой специфической адсорбции. В соответствии с различной степенью связи, H^+ -ионы двойного слоя в различной степени участвуют в электропроводности золя. Для упрощения можно предположить, что часть ионов имеет нормальную подвижность, а часть совершенно не участвует в электропроводности.

По мере замещения ионов H^+ ионами Na^+ потенциал газового электрода, т. е. каждой платиновой частицы, становится более отрицательным, вследствие чего происходит дальнейшая посылка ионов H^+ в раствор. Форма кривой кондуктометрического титрования раствором NaOH типична не только для H_2 —Pt-золя, но и для других чистых ацидоидных золей, как гидрооксиплатиновые золи¹⁰, золи AgJ ¹⁶ и гидрофильные золи гуммиарабика¹¹. В появившейся

недавно работе де-Бройна и Овербека¹⁶ было высказано предположение, что эта форма кривой в случае AgJ обусловлена наличием посторонних ионов, как, например, Zn^{++} и Cu^{++} , накапливающихся в золе при многократной электродекантации. Так как мы не применяли электродекантации при приготовлении H_2 —Pt-золей, условий для накопления посторонних ионов в этом случае не было, и мы считаем, что форма кривой, повторяющаяся в различных чистых ацидоидных системах, действительно обусловлена строением двойного слоя.

Форма кривой кондуктометрического титрования H_2 —Pt-золь— $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (рис. 6) резко отличается от кривой H_2 —Pt-золь— NaOH . Начальное замедленное снижение электропроводности соответствует вытеснению ионов H^+ , находящихся в более глубоких слоях внешней обкладки двойного слоя и мало участвующих в электропроводности. Большее приближение ионов Ba^{++} к поверхности по сравнению с ионами Na^+ обуславливается более высоким зарядом. При дальнейшем прибавлении $\text{Ba}(\text{OH})_2$ происходит замена тех ионов H^+ , которые больше участвуют в электропроводности. Размытый минимум характерен не только для H_2 —Pt-золя, но и для других ацидоидных золей, даже неметаллических¹¹.

Сравнение кривых кондуктометрического титрования NaOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ дает возможность судить о числе ионов H^+ , соответствующих заряду поверхности.

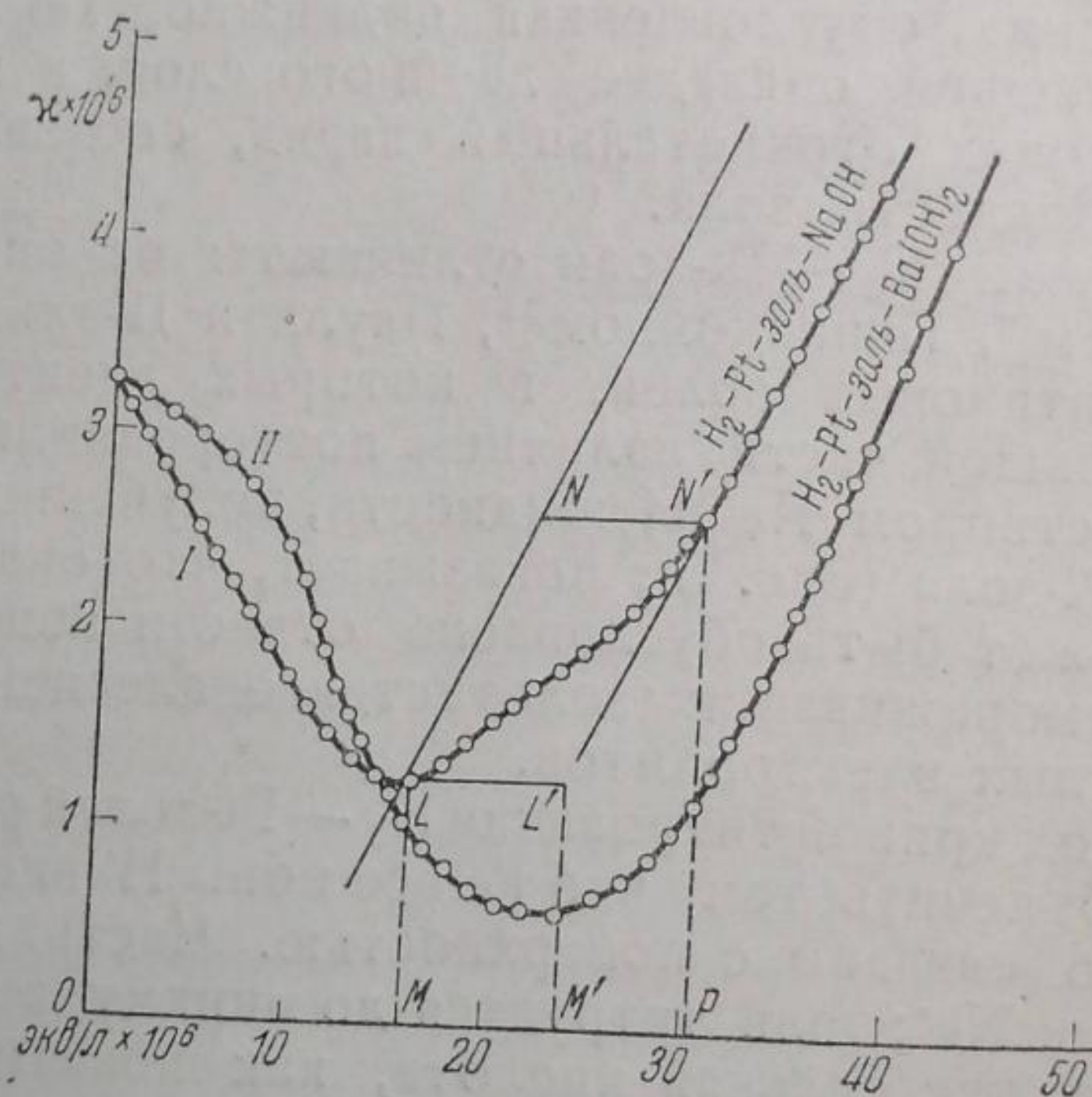


Рис. 9

На рис. 9 сопоставлены кривые титрования NaOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ одного и того же золя концентрацией 400 мг/л . Если бы в точке L кривой I все ионы H^+ были уже вытеснены ионами Na^+ , то от этой точки начинался бы крутой прямолинейный подъем электропроводности. В действительности этот крутой подъем начинается только после точки \bar{N}' . Количество NaOH , соответствующее отрезку $\bar{N}\bar{V}' = \bar{L}\bar{L}'$, расходуется дополнительно на вытеснение ионов H^+ из двойного слоя (гельмгольцевская часть). Полный заряд поверхности определяется отрезком $\bar{O}\bar{M}'$, соответствующим вытеснению всех ионов H^+ ионами Na^+ ; полное вытеснение достигается только в присутствии избытка NaOH , соответствующего отрезку $\bar{M}'\bar{P}$, т. е. равного $6,6 \cdot 10^{-6}$ эквивалента NaOH . Эта концентрация свободной щелочи соответствует $\text{pH} = 8,8$.

Абсцисса точки L' хорошо совпадает с абсциссой точки минимума кривой титрования раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Можно считать, что в этой точке все ионы H^+ двойного слоя вытеснены ионами Ba^{++} , так что количество $\text{Ba}(\text{OH})_2$, соответствующее отрезку $\overline{OM'}$, также определяет число H^+ -ионов, соответствующее полному заряду поверхности. Оно равно $6 \cdot 10^{-6}$ эквивалента на каждые 100 мг/л платины в 1 л золя или $1,73 \cdot 10^9$ эл.-ст. ед.

Как видно из рис. 7, резкое изменение катафоретической скорости и прохождение ее через максимум совпадает с заменой H^+ -ионов ионами Na^+ ; т. е. с существенным изменением строения двойного слоя. Вопрос о том, связано ли прохождение к. с. через максимум при низких концентрациях электролита с максимумом ζ -потенциала, не выяснен. Бикерман¹⁷ и Херманс⁷ предполагают, что ζ -потенциал изменяется при повышении концентрации электролитов монотонно, и приписывают максимум к. с. релаксационному эффекту в ионной атмосфере, благодаря которому возникает добавочное поле. В случае H_2 —Pt-золя нам кажется, однако, более естественным допустить изменение диффузности двойного слоя вследствие замены ионов H^+ ионами Na^+ и связанный с этим рост ζ -потенциала. После полного вытеснения ионов H^+ дальнейшее прибавление NaOH ведет уже только к сжатию двойного слоя, которое сопровождается медленным снижением ζ -потенциала.

Первоначальное вытеснение ионов H^+ из более глубоких слоев при введении $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в H_2 —Pt-золь вытекает не только из малого снижения электропроводности, но и из малого изменения к. с., в начальной части кривой II рис. 9. При замене ионов H^+ в более диффузной части двойного слоя катафоретическая скорость падает. Поведение золя в присутствии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ полностью объясняется равновесным строением двойного слоя с 2-валентными катионами во внешней обкладке.

Выше приведено значение заряда всей поверхности частиц, находящихся в 1 л золя, содержащего 100 мг платины на литр, равное $1,73 \cdot 10^9$ эл.-ст. ед. При величине поверхности в 9600 см^2 (табл. 5) заряд 1 см^2 равен $1,8 \cdot 10^5$ эл.-ст. ед. Изучение адсорбции щелочи на платинированном платиновом электроде в зависимости от потенциала электрода¹⁸ показало, что точка нулевого заряда водородного платинового электрода находится на $0,3 \text{ V}$ положительнее нормального водородного потенциала. Таким образом, зная положение точки нулевого заряда, можно определить полный скачок потенциала в двойном слое при любой концентрации ионов H^+ . Измерения емкости на ртути¹⁹, на свинце²⁰ и на гладкой платине²¹ показали, что емкость чистой поверхности этих металлов равна 18 — 20 мФ . Пользуясь этими результатами, мы взяли, как было указано выше, для расчета по Штерну емкость, равную 20 мФ . В случае H_2 —Pt-золя, значение плотности заряда $1,8 \cdot 10^5$ эл.-ст. ед. соответствует, как было указано, величине $\text{pH} = 8,8$, откуда полный скачок потенциала $\varphi = 0,81 \text{ V}$. В 1 N растворе, к которому относятся эти измерения, соответственный заряд поверхности равен $20 \text{ мФ} \cdot 0,81 \text{ V} = 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ кул.} = 4,86 \cdot 10^4$ эл.-ст. ед. В разбавленном растворе заряд поверхности меньше, так как емкость двойного слоя меньше вследствие его диффузности. Величину заряда в этом случае можно определить по уравнению Штерна. Она равна произведению емкости гельмгольцевской части двойного слоя, которую можно принять равной емкости в концентрированном растворе, на падение потенциала в этом слое, т. е. на $\varphi - \zeta$. Вычисленное нами по Штерну значение ζ -потенциала равно, как было указано выше, 300 мВ , откуда

$$\eta = 20 \cdot 10^{-6} \cdot (0,81 - 0,3) = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ кул.} = 3,06 \cdot 10^4 \text{ эл.-ст. ед.}$$

Заряд поверхности, определенный из измерений на коллоидных частицах платины, оказался в 5,9 раз больше чем полученный из измерений на платинированном платиновом электроде.

Все изученные нами свойства платиновых золей приводят к выводу, что нет никакой разницы между поведением частиц платиновых золей и поверхности платинированных платиновых электродов. Величина плотности заряда определяется из емкости платинированного платинового электрода с значительно большей точностью, чем из ультрамикроскопического подсчета частиц золя; в последнем случае все ошибки опыта приводят к слишком малому значению поверхности, т. е. к слишком большому значению плотности заряда. Принимая плотность заряда на поверхности частиц H_2-Pt -золя равной 30 600 эл.-ст. ед., можно вычислить предполагаемое истинное значение радиуса частиц; получается $R = 2,5 \mu$. Это значение можно сопоставить с тем, которое мы получили по Мюллеру из плотности заряда в диффузном двойном слое, используя данные по электропроводности золя в различных точках кривой титрования и значения ζ -потенциала.

Полагая, что электропроводность золя, за вычетом электропроводности исходной воды, определяется только наличием платиновых частиц и ионов H^+ внешней обкладки двойного слоя и что ионы H^+ имеют нормальную подвижность, можно вычислить концентрацию ионов H^+ в ионной атмосфере, пользуясь уравнением:

$$\kappa_{\text{золя}} - \kappa_{H_2O} = CF(V_{H^+} + U_{Pt}), \quad (5)$$

где $\kappa_{\text{золя}}$ — удельная электропроводность золя, κ_{H_2O} — удельная электропроводность исходной воды, V_{H^+} — подвижность ионов H^+ , U_{Pt} — катафоретическая скорость платиновых частиц при $E = 1V/cm$ и C — концентрации ионов H^+ в золе.

При 25° $\kappa_{\text{золя}} - \kappa_{H_2O} = 0,8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$ для золя, содержащего 100 мг/л, $V_{H^+} = 36,2 \mu/сек.$ на V/cm ; $U_{Pt} = 5,0 \mu/сек.$ на V/cm , откуда $C = 2,0 \cdot 10^{-6}$ эквивалента, т. е. можно сказать что, в электропроводности участвует с нормальной подвижностью одна треть всех ионов H^+ , соответствующих полному заряду поверхности, и половина, соответствующих минимуму кривой кондуктометрического титрования. В платиновых золях, изученных Паули и Пенникойком, нет расхождения между вычисленным из электропроводности и найденным из титрования количеством ионов H^+ . Это можно объяснить тем, что электропроводность этих золей обусловлена в основном присутствием свободной кислоты в растворе.

Если допустить, что в электропроводности золя участвуют только ионы диффузного слоя, то плотность заряда, приходящаяся на диффузную часть двойного слоя, будет составлять 10 200 эл.-ст. ед. По Мюллеру, этой плотности заряда при $\zeta = 100 mV$ (табл. 6 и рис. 8) соответствует радиус $2,0 \mu$. Вычисляя таким же путем по уравнению (5) концентрацию ионов Na^+ , соответствующую электропроводности в минимуме кривой титрования, мы получаем для 100 мг/л, $C = 2,7 \cdot 10^{-8}$ моль, т. е. в электропроводности участвуют с нормальной подвижностью не все ионы Na^+ , необходимые для полной замены ионов H^+ , а только 45%.

Плотность заряда, приходящаяся на диффузную часть, следовательно, составляет 13 770 эл.-ст. ед. По Мюллеру, этой плотности заряда при $\zeta = 125 mV$ соответствует радиус, равный $2,0 \mu$. Таким образом, величина радиуса частицы, вычисленная по Мюллеру при различных ζ -потенциалах и плотностях заряда, близка к величине радиуса частиц, вычисленной из емкости платинированного платинового электрода. Это подтверждает, что определенный нами из

ультрамикроскопических подсчетов радиус частиц преувеличен и что истинное значение его существенно меньше¹⁾).

Исследование водородных платиновых зольей позволило, таким образом, разобраться более детально в строении двойного слоя на поверхности коллоидных частиц и связать благодаря этому количественно электрокинетические характеристики этих зольей с их электропроводностью, что до сих пор не удавалось сделать на других объектах.

Выводы

1. Электропроводность H_2 —Pt-золя обусловлена собственной электропроводностью коллоида: последняя пропорциональна содержанию платины в золе.

2. H_2 —Pt-золь является настоящим ацидоидным золем, в котором каждая частица платины ведет себя как водородный газовый электрод.

3. Кривые кондуктометрического титрования H_2 —Pt-золя растворами $NaOH$ и $Ba(OH)_2$ имеют различную форму, соответственно различному строению двойного слоя в случае одно- и двухвалентных катионов. Полный заряд поверхности частиц в 1 л золя при содержании платины 100 мг/л равен $6 \cdot 10^{-6}$ эквивалентам, или $1,73 \cdot 10^9$ эл.-ст. ед. При замене ионов H^+ ионами Na^+ полное вытеснение имеет место при $pH = 8,8$.

4. Катафоретическая скорость H_2 —Pt-золя не зависит от его концентрации и для чистого золя равна 5,0 μ /сек. на V/cm ($\zeta = 100 mV$). Максимальная к. с. наблюдается в минимуме электропроводности кривой титрования H_2 —Pt-золя и равна 6,7 μ /сек. на V/cm ($\zeta = 125 mV$). В минимуме электропроводности кривой H_2 —Pt-золь — $Ba(OH)_2$, к. с. равна 3,37 μ /сек. на V/cm ($\zeta = 64^2 mV$).

5. Концентрация ионов H^+ , вычисленная из электропроводности исходного золя в предположении нормальной подвижности ионов, равна одной трети всех ионов H^+ , заменяемых ионами Na^+ . Концентрация ионов Na^+ , вычисленная из минимума электропроводности кривой титрования, равна 45% от всех ионов Na^+ , заменяющих ионы H^+ .

6. Средний радиус платиновых частиц, определенный путем подсчета при помощи ультрамикроскопа, равен 14,7 $\mu\mu$.

7. Плотность заряда, вычисленная, исходя из радиуса частиц 14,7 $\mu\mu$ и $6 \cdot 10^{-6}$ эквивалентов, равна $1,8 \cdot 10^5$ эл.-ст. ед., в то время как плотность заряда, вычисленная при помощи значения нулевой точки, определенной из адсорбции на платинированном платиновом электроде и из емкости, равна $3,1 \cdot 10^4$ эл.-ст. ед.

8. Вычисленный из данных по адсорбции радиус 2,5 $\mu\mu$ находится в хорошем соответствии с вычисленным по Мюллеру из экспериментальных значений ζ (100 mV и 125 mV) и числа ионов, участвующих в электропроводности.

Выражаем А. Н. Фрумкину нашу искреннюю благодарность за ценные указания при выполнении этой работы.

Москва

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

Поступило в редакцию
15 февраля 1939 г.

¹⁾ Проводящиеся в настоящее время несколько измененными методами определения радиуса частиц приводят к значениям плотности заряда значительно ближе стоящими к величинам, получающимся из емкости. Результаты эти будут опубликованы в скором времени.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Н. А. Бах и Н. А. Балашова, Журнал физич. химии, **6**, 43, 1936; N. Bach u. N. Balaschowa, Acta Physicochimica URSS, **3**, 79, 1935.
- 2 Н. А. Бах и А. А. Раков, Журнал физич. химии, **10**, 19, 1937; N. Bach u. A. Rakov, Acta Physicochimica URSS, **7**, 85, 1937.
- 3 Н. А. Балашова и Н. А. Бах, Журнал физич. химии, **10**, 575, 1937; N. Balaschowa u. N. Bach, Acta Physicochimica URSS, **7**, 899, 1937.
- 4 O. Stern, Z Elektrochem., **30**, 508, 1924; пер. в сборн. «Коагуляция коллоидов», 109, Москва, ОНТИ, 1936.
- 5 Hans Müller, Kolloidchem. Beih., **26**, 274, 1928; пер. в сборн. «Коагуляция коллоидов», 137, Москва, ОНТИ, 1936.
- 6 D. C. Henry, Proc. Roy. Soc., London, **133**, 106, 1931.
- 7 J. J. Hermans, Phil. Mag. (7), **26**, 650, 1938.
- 8 Н. А. Круйт u. Vander Willingen, Kolloid. Z., **44**, 22, 1928.
- 9 S. W. Pennycuick, J. Chem. Soc., London, 2108, 1928; J. Am. Chem. Soc., **52**, 4621, 1930.
- 10 W. Pauli u. Baczewski, Monatshefte für Chemie, **69**, 204, 1936.
- 11 W. Pauli u. Palmrich, Koll. Z., **79**, 64, 1937.
- 12 P. Debye u. E. Hückel, Phys. Z., **25**, 49, 204, 1924; D. C. Henry, l. c., 6.
- 13 Н. Т. Беанс u. Н. Е. Eastlack, J. Am. Chem. Soc., **37**, 2667, 1915.
- 14 S. W. Pennycuick, J. Chem. Soc., London, 2600, 1927.
- 15 W. Pauli u. Schild, Koll. Z., **72**, 165, 1935.
- 16 H. de-Bruyn u. Th. G. Overbeek, Koll. Z., **84**, 186, 1938.
- 17 J. J. Bikerman, Z. physik. Chem., **171**, 209, 1934.
- 18 Неопубликованные данные А. И. Платонова, цит. по А. Фрумкин u. А. Slygin, Acta Physicochimica URSS, **5**, 819, 1936.
- 19 Т. Вориссова u. М. Проскурнин, Acta Physicochimica URSS, **4**, 819, 1936.
- 20 Б. Н. Кабанов и Р. В. Юдкевич, Журнал физич. химии, **13**, 6, 813, 1939.
В. Кабанов u. Z. Joffa, Acta Physicochimica URSS, 1939.
- 21 Неопубликованные данные П. И. Долгина.

О ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

VII. ВЛИЯНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ НА ЕМКОСТЬ ПЛАТИНИРОВАННОГО ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

А. Шлыгин, Э. Разумовская и К. Розенталь

В ряде работ¹⁾ было показано, что исследование емкости платинированного платинового электрода представляет значительный интерес, так как позволяет разрешить целый ряд вопросов, связанных с состоянием поверхности раздела электрод/раствор.

В настоящем исследовании мы поставили задачу изучить влияние отравления на характер кривых заряжения, надеясь получить отсюда добавочные сведения о влиянии отравления на адсорбционную способность и на кинетику ионизации адсорбированного водорода, так как в первом приближении кривую заряжения неотравленного электрода в водородной части можно рассматривать как изотерму адсорбции водорода на платине в присутствии электролита в логарифмической шкале давлений.

Методика

В качестве объекта исследования употреблялся электрод из платинированной платины, обладавший большой истинной поверхностью (видимая поверхность 44 см^2), приготовление которого было описано в одной из упомянутых выше работ; там же подробно дано устройство служившей для опытов поляризационной ячейки и методика снятия кривых заряжения.

Вначале снимались кривые заряжения прямого и обратного хода (анодной и катодной поляризации) с неотравленным электродом. Затем, после насыщения системы водородом, в ячейку, содержащую электрод, вносилось определенное количество отравителя и пропускался водород в течение часа; раствор сливался и подвергался анализу, ячейка наполнялась первоначальным раствором в токе водорода.

После наполнения ячейки электрод насыщался водородом до постоянного значения потенциала и, аналогично опыту в нормальных условиях, подвергался анодной и катодной поляризации.

Результаты опытов

Отравитель As_2O_3 . Кривые заряжения снимались с электродом, содержащим постепенно увеличивающееся количество As_2O_3 в $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ в качестве электролита. Для выяснения обратимости для каждого отравления были получены кривые анодной и катодной поляризации.

¹⁾ А. Фрумкин и А. Шлыгин, ДАН, 2, 176, 1934; А. Шлыгин и А. Фрумкин, Acta Physicochimica URSS, 3, 791, 1935; А. Шлыгин, А. Фрумкин и В. Медведовский, Acta Physicochimica URSS, 4, 911, 1936; А. Фрумкин и А. Шлыгин, Acta Physicochimica URSS, 5, 819, 1936.

Результаты изображены на рис. 1, 2 и 3. На оси ординат отложены значения потенциала в вольтах по обратимому водородному в данном растворе; на оси абсцисс — количества электричества, пропущенные через электрод в кулонах (эти обозначения остаются без изменения во всех приводящихся диаграммах).

Кривая I рис. 1 получена в нормальных условиях, т. е. в отсутствии As_2O_3 *).

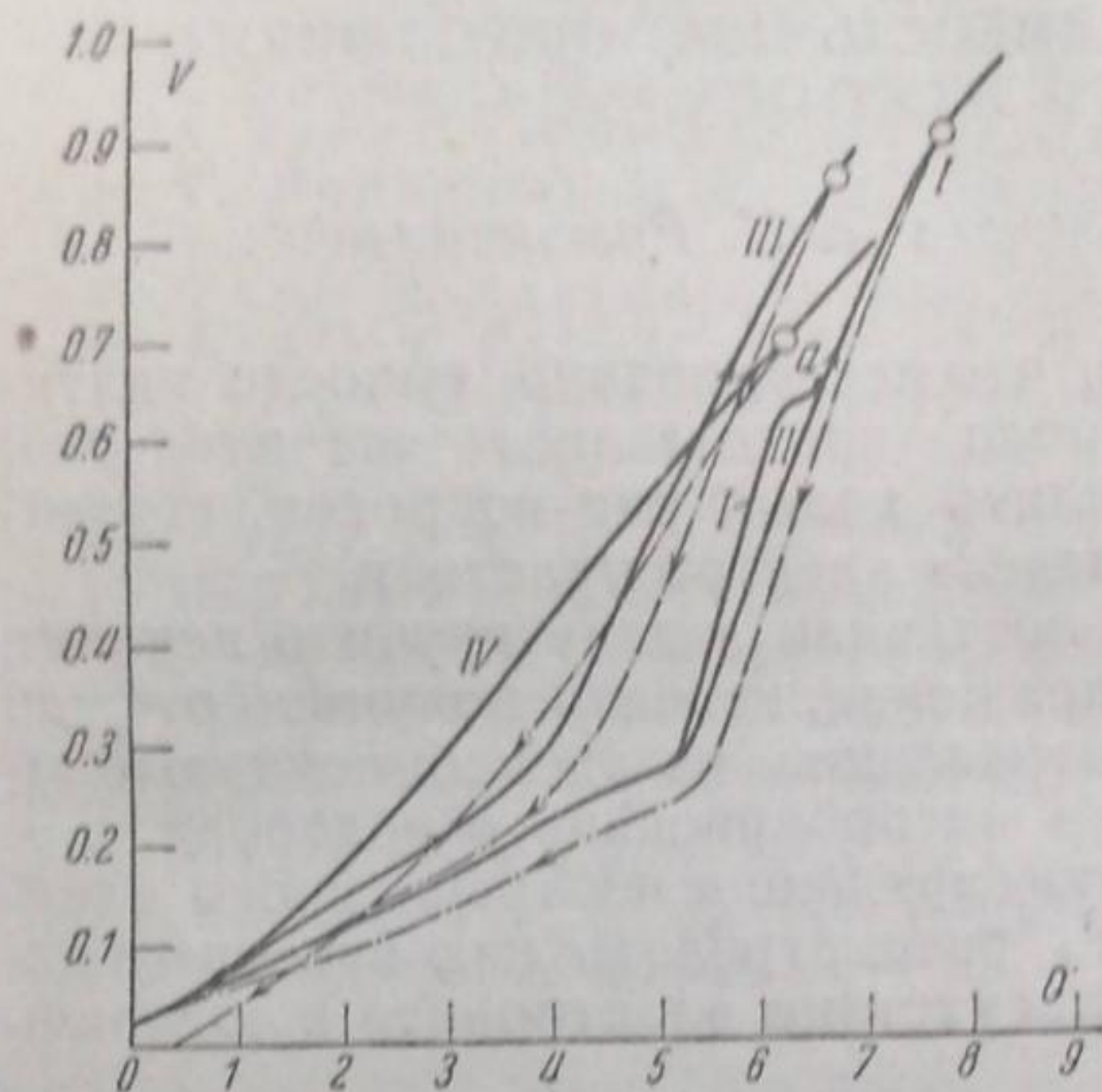


Рис. 1

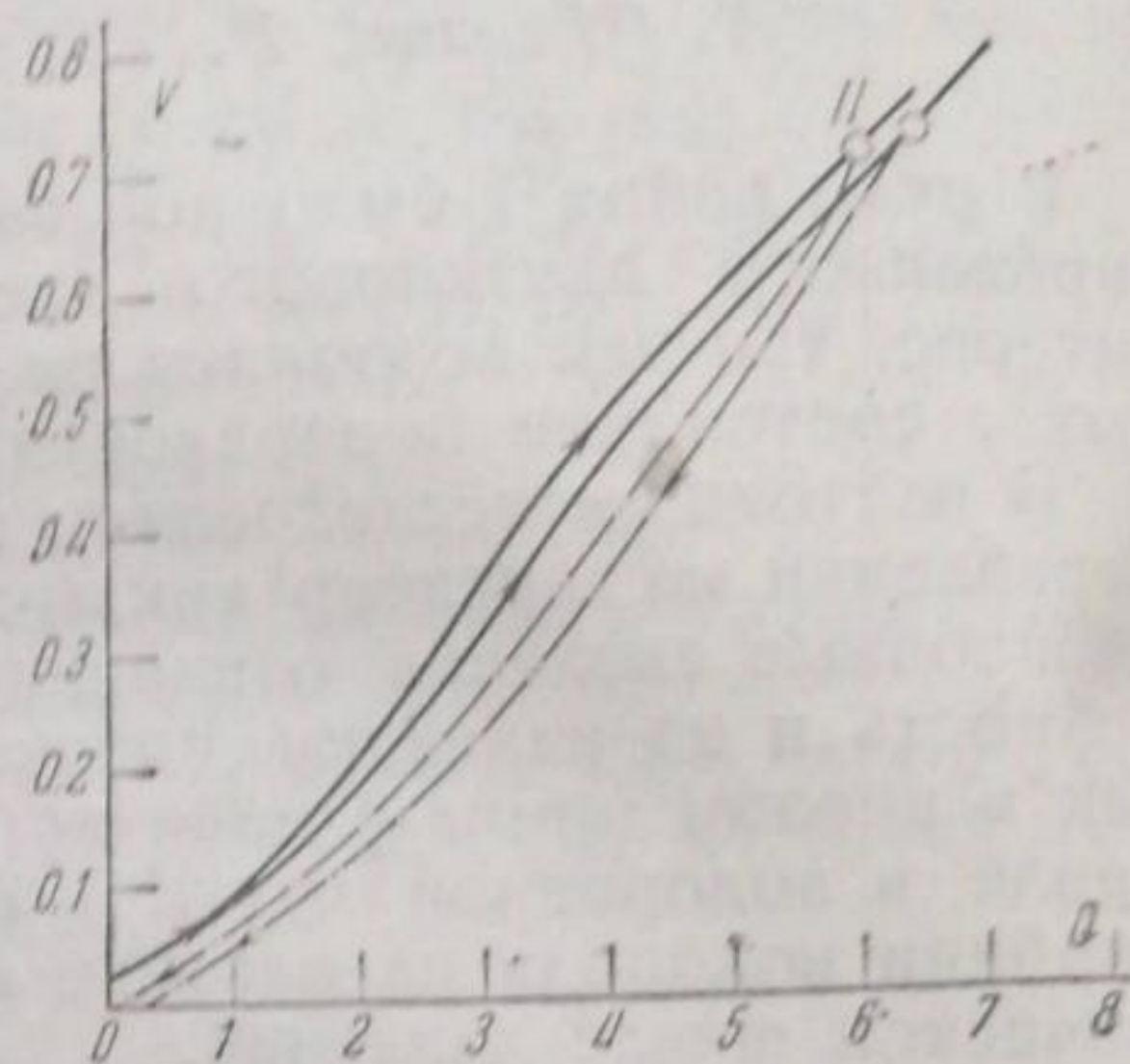


Рис. 2

Кривые II¹⁾, III и IV рис. 1 и кривые I и II рис. 3 снимались с электродом, отравленным соответственно $7 \cdot 10^{-7}$; $4,7 \cdot 10^{-6}$; $1,47 \cdot 10^{-5}$; $5,47 \cdot 10^{-5}$; $20,47 \cdot 10^{-5}$ г-атома As; плотность поляризующего тока $4,5 \cdot 10^{-5}$ А на 1 см^2 .

На рис. 2 под I и II изображены поляризационные кривые, снятые при плотности тока $4,5 \cdot 10^{-5}$ А/см² и $5,7 \cdot 10^{-6}$ А/см² с электродом, содержащим $1,47 \cdot 10^{-5}$ г-атома As.

Для проверки полученных опытных данных была снята 2-я серия кривых заряжения с вновь платинированным электродом и теми же отравлениями, давшая весьма близкие результаты. Анодная поляризация в наших опытах заканчивалась по достижении начала адсорбции кислорода (0,8 В), следовательно мы преимущественно ограничивались исследованием водородной области и области двойного слоя.

После отравления электрода первой порцией As_2O_3 (кривая II рис. 1) наблюдается полное исчезновение задержки на кривой заряжения в области двойного слоя. В одной из работ указанная задержка нами была объяснена наличием на электроде некоторого количества прочно связанного водорода. Ее исчезновение свидетельствует о том, что первые порции отравителя, адсорбируясь на наиболее активных центрах поверхности электрода, уменьшают энергию связи адсорбированного на этих центрах водорода.

При этом пересечение кривых в точке *a* показывает, что общее количество адсорбированного водорода остается постоянным.

* Кривые анодной поляризации (прямого хода) везде даны сплошными линиями; кривые катодной поляризации (обратного хода) — пунктирными.

¹⁾ Кривая II почти совершенно совпадает с кривой I, различие наблюдается лишь в центральной части кривой прямого хода.

Дальнейшее увеличение количества отравителя приводит уже к заметному уменьшению емкости электрода: так, при отравлении электрода $4,1 \cdot 10^{-7}$ г-атома As емкость его уменьшается на 25,3% (уменьшение емкости определялось по уменьшению количества электричества, потребного для смещения потенциала электрода от начального значения до 0,3 V).

Это уменьшение емкости сопровождается уменьшением и скорости десорбции водорода, доказательством чего является меньшая устойчивость потенциала при размыкании поляризующего тока. Если в нормальных условиях потенциал изменяется после размыкания (в области двойного слоя) на 0,01 V за 2 часа, то после отравления ($1,47 \cdot 10^{-5}$ г-атома As) падение потенциала достигает 0,03 V за 30 мин.

Увеличение количества отравителя до $1,47 \cdot 10^{-5}$ г-атома As приводит к тому, что кривые заряжения принимают почти совершенно линейный вид. Область двойного слоя исчезает, и водородная область непосредственно смыкается с кислородной. Однако кривые заряжения и при этих условиях можно еще рассматривать с некоторым приближением как соответствующие равновесным состояниям, так как кривые, снятые при гораздо меньших плотностях тока, существенно не отличаются от обычных кривых (кривые I и II рис. 2) и расхождение между кривыми прямого и обратного хода не велико. Отсюда следует, что в присутствии As энергия связи адсорбированного водорода сильно увеличивается.

Еще большие количества отравителя вызывают чрезвычайно сильное искажение формы кривых, как это следует из рис. 3. Например, из кривой I (рис. 3) видно, что водород начинает сниматься в заметном количестве лишь при достижении потенциала в 0,38 V. Сделать отсюда выводы о величине энергии связи представляется, однако, затруднительным, так как эти кривые соответствуют уже явно неравновесным состояниям. На это указывает большая петля между кривыми прямого и обратного хода, возросшая неустойчивость потенциала после размыкания и сильное влияние на форму кривой заряжения изменения плотности поляризующего тока.

На рис. 4¹⁾ показана кривая I, снятая при плотно-

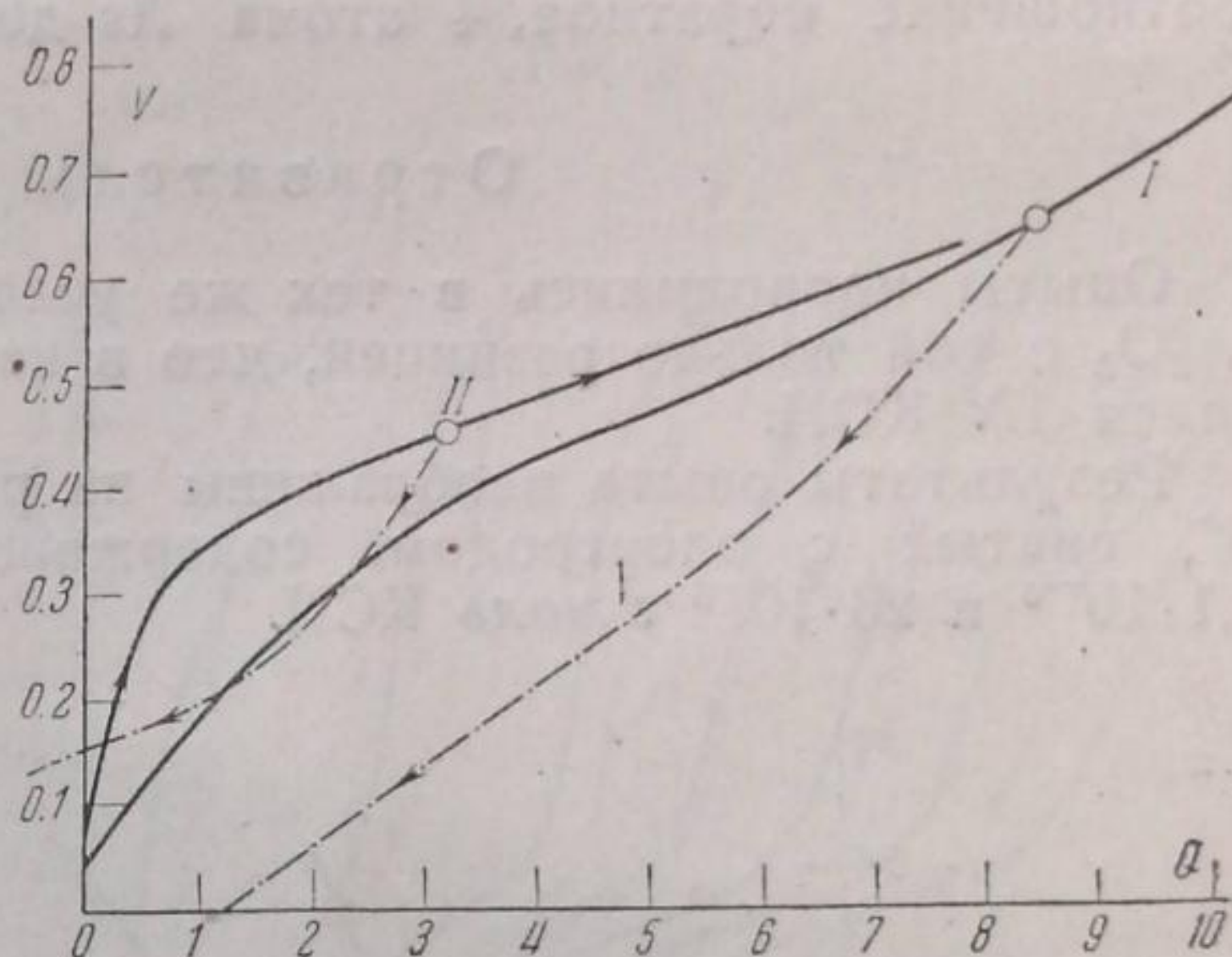


Рис. 3

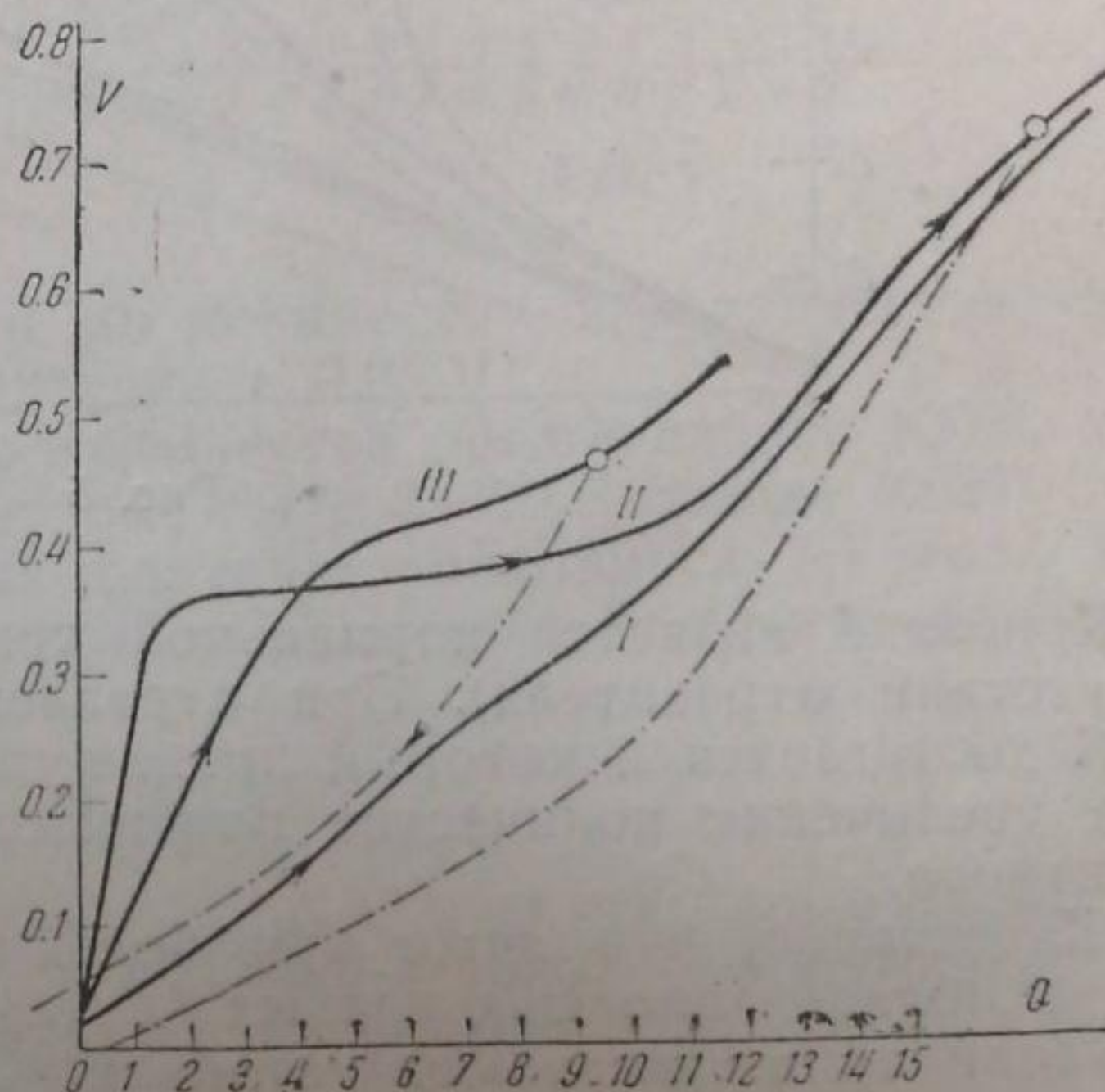


Рис. 4

¹⁾ Опытные данные взяты из 2-й серии.

сти тока в 10 раз менее обычной; сравнивая ее с кривой II, мы приходим к выводу, что при уменьшении плотности поляризуемого тока форма кривой заметно приближается к линейной.

Область двойного слоя при больших отравлениях совершенно исчезает, что является следствием как замедления десорбции водорода, так и более раннего начала адсорбции кислорода, которая, вероятно, значительно облегчается, если на электроде имеется еще водород.

Весь вышеприведенный экспериментальный материал можно изобразить в виде кривой, характеризующей активность отравителя, откладывая по оси абсцисс количество отравителя в грамм-атомах, а по оси ординат соответствующее уменьшение адсорбции водорода на всем электроде. Количество водорода, адсорбируемое на электроде, определялось, как обычно, по количеству электричества, затрачиваемому на снятие водорода с поверхности. Последнее же соответствует отрезку на оси абсцисс от начала ординат и до точки, получаемой от пересечения с этой осью продолжения линейной части кривой, соответствующей области двойного слоя. Как это видно из кривой I (рис. 10), активность первых порций отравителя гораздо больше последних: при малых количествах отравителя 1 атом As действует примерно на 4 атома H, при самых больших — соотношение обратное, 4 атома As действуют лишь на 1 атом H.

Отравитель KCN

Опыты проводились в тех же условиях, что и при отравлении As_2O_3 с той только разницей, что в качестве электролита употреблялся 1N KOH.

Результаты опыта изображены на рис. 5 в виде кривых II, III и IV, снятых с электродом, содержащим последовательно $7 \cdot 10^{-7}$; $7,1 \cdot 10^{-5}$ и $23 \cdot 10^{-5}$ г-моль KCN.

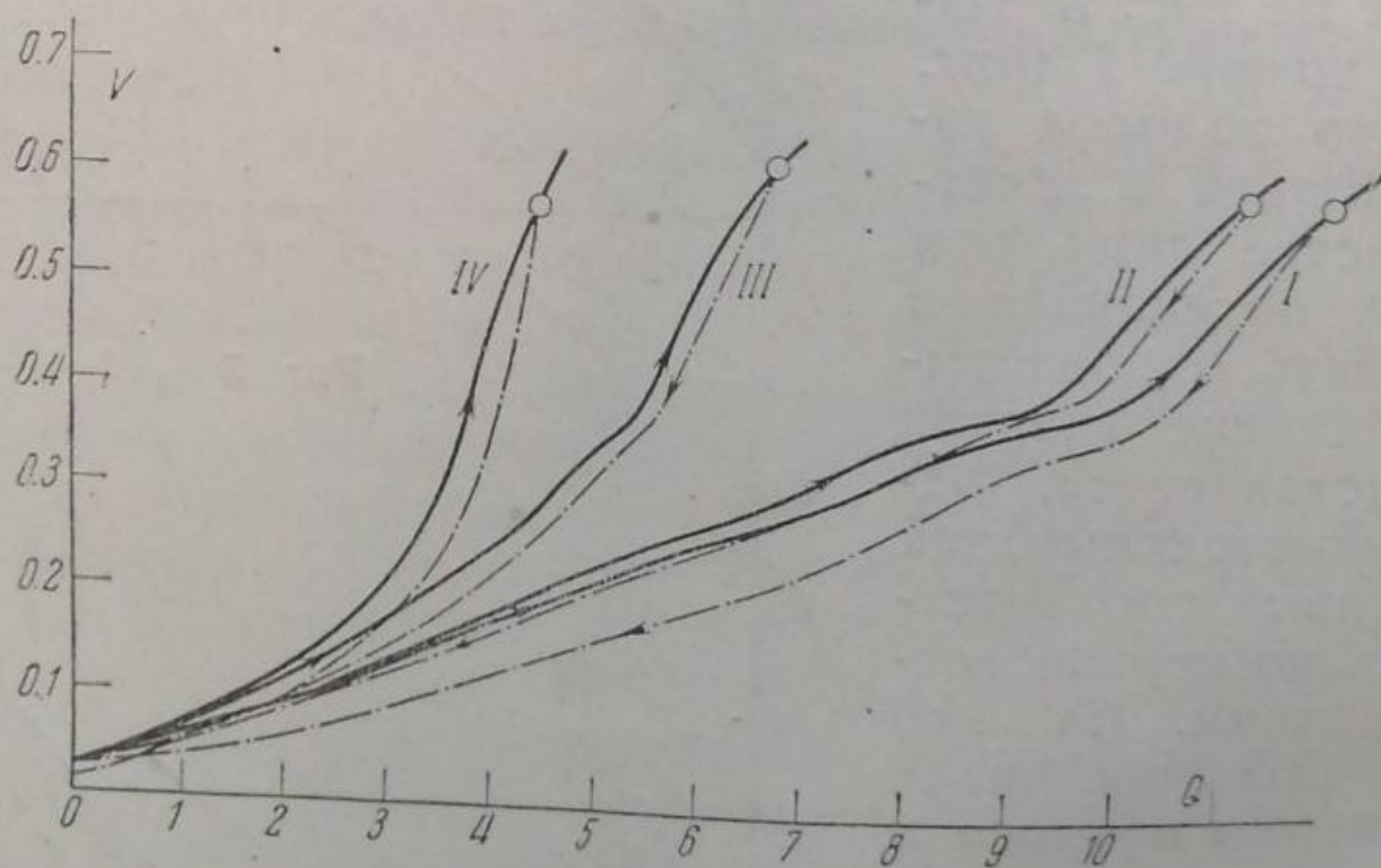


Рис. 5

Кривая I является нормальной кривой заряжения в щелочи (в отсутствии отравителя). При отравлении электрода $23 \cdot 10^{-5}$ г-моль KCN достигается некоторый предел уменьшения емкости и дальнейшее увеличение количества отравителя уже не влияет на емкость электрода.

Характерно, что даже при больших отравлениях KCN обратимость поляризационных кривых не ухудшается. Потенциал при размыкании также довольно устойчив. Отсюда можно сделать вывод, что во всех опытах с электродом, отравленным KCN, мы имеем

условия, близкие к равновесным, а следовательно можно попытаться рассчитать изменение энергии связи адсорбированного водорода по мере отравления поверхности. Ограничиваясь только водородной частью кривых (т. е. до потенциала $-0,4$), мы должны учесть, что количество адсорбированного водорода в нормальных условиях и при различных степенях отравления электрода сильно меняется, а потому для выяснения энергии связи необходимо кривые заряжения отнести к одинаковому количеству адсорбированного водорода, что и было сделано путем соответствующего увеличения масштаба оси абсцисс кривых, снятых с отравленным электродом.

Результаты нанесены на рис. 6. Кривая I соответствует нормальному электроду: кривые же II и III сняты с электродом, содержащим $7,8 \cdot 10^{-5}$ и $23 \cdot 10^{-5}$ г-моля KCN. Если пренебречь поправкой на зарядение двойного слоя, полученные кривые мы можем рассматривать как кривые адсорбционного потенциала водорода на платине в присутствии отравителя.

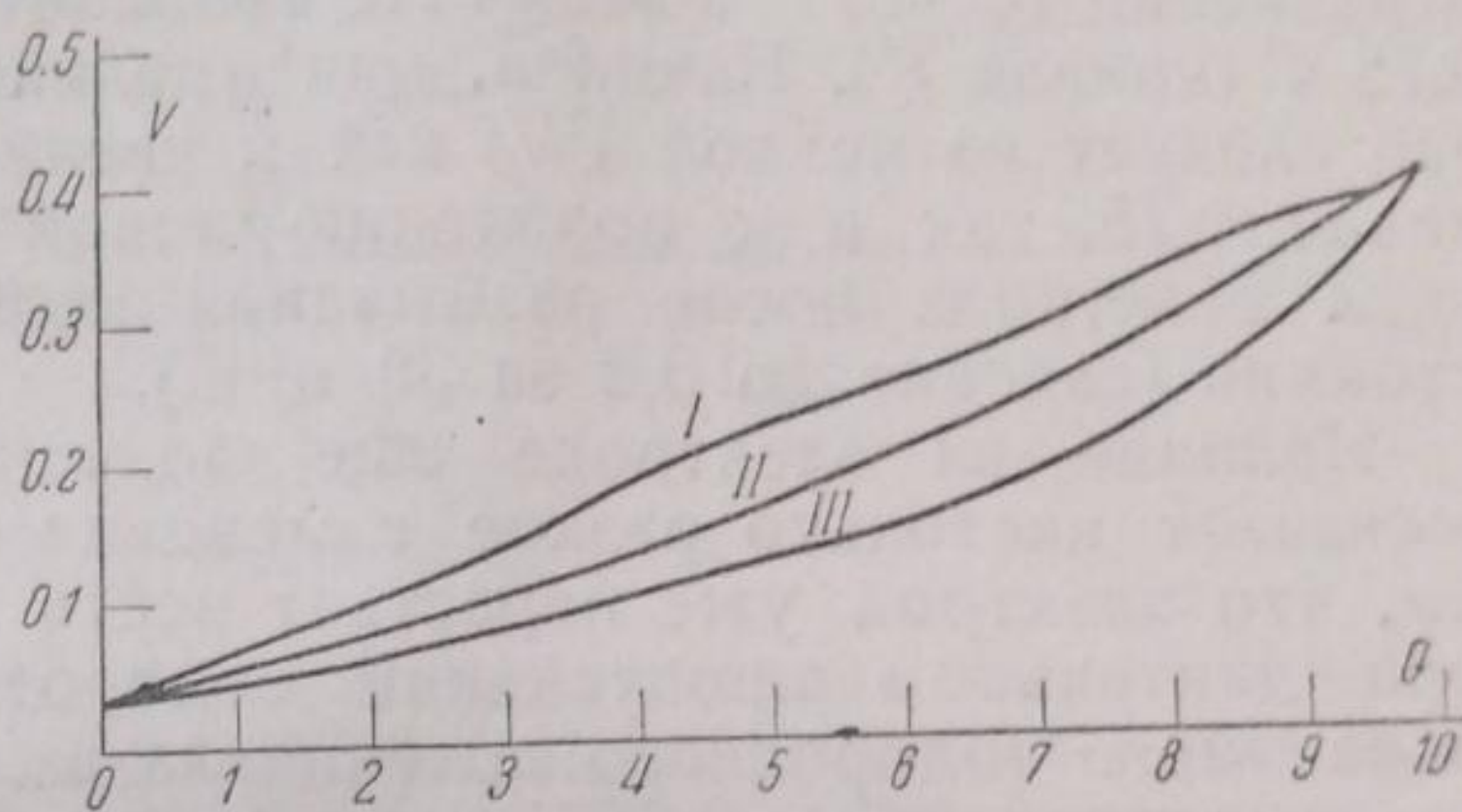


Рис. 6

Из диаграммы следует, что по мере заполнения поверхности отравителем адсорбционный потенциал водорода заметно уменьшается. Емкость в области двойного слоя также уменьшается при отравлении электрода. Кривая активности отравителя в этом случае (см. кривую II рис. 10) показывает, что KCN более эффективный отравитель, чем As, что особенно резко сказывается при очень малых отравлениях, где одна молекула KCN влияет на 10 атомов H. Уменьшение адсорбции водорода вычислялось по кривым анодной поляризации по количеству электричества, необходимого для достижения потенциала $0,35$ V.

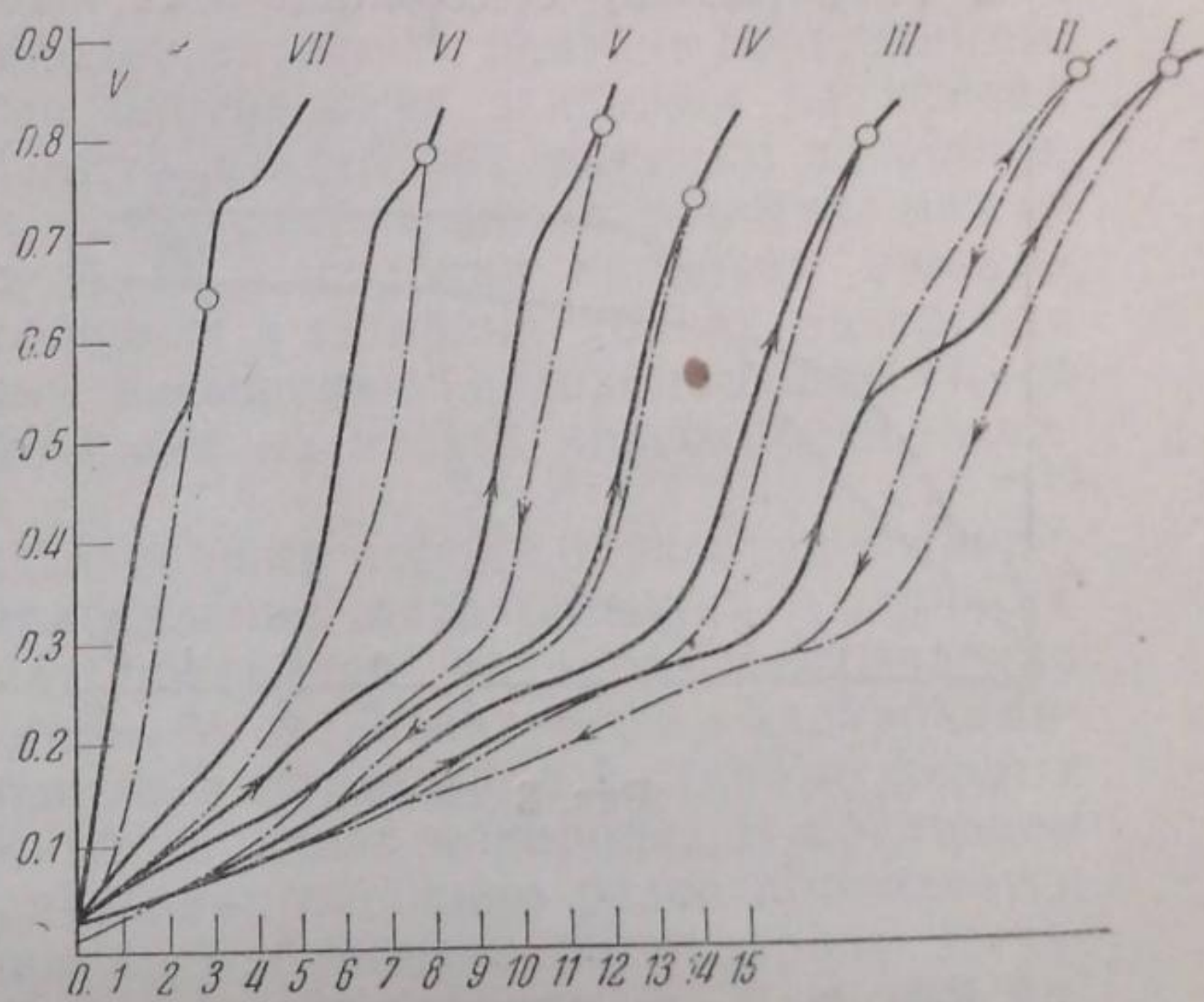


Рис. 7

Расчет для максимального количества поглощенного KCN, которое мы наблюдаем (на электроде было $33 \cdot 10^{-5}$ г-моля KCN), показывает, что на каждый атом платины приходится 3,7 моля KCN, что дает основание предполагать образование на электроде поверхностного соединения $Pt(CN)_4$.

Отравитель $HgCl_2$

Условия опыта те же; электролит $1N H_2SO_4$. Результаты изображены на рис. 7, где кривая I является нормальной. Дальнейшие кривые соответствуют отравлению $3,5 \cdot 10^{-7}$; $2,7 \cdot 10^{-6}$; $2,6 \cdot 10^{-5}$; $5,2 \cdot 10^{-5}$ и $12,9 \cdot 10^{-5}$ г-атома Hg. Как это видно из кривой II, при-

сутствие на электроде первых порций отравителя приводит к сильному уменьшению центральной задержки как и при отравлении As_2O_3 с той только разницей, что адсорбционные центры, занятые отравителем (очевидно, в виде Hg), уже совсем не адсорбируют водорода.

Увеличение количества отравителя до $2,6 \cdot 10^{-5}$ г-атома отражается уже на внешнем виде электрода: цвет последнего из темно-серого переходит в светлосерый. Емкость в водородной области падает до 60% от нормальной и в области двойного слоя до 58%. Обратимость при этом не изменяется и потенциалы устойчивы. При отравлении $5,2 \cdot 10^{-5}$ г-атома Hg появляется задержка при потенциале 0,75 V (кривая V). Наконец, максимальное отравление приводит (как это следует из кривой VII) как к увеличению задержки при потенциале 0,75, так и к появлению новой задержки при 0,5 V. Потенциал электрода после размыкания поляризующего тока уже неустойчив (падение до 0,2 за 30 мин.).

Наличие на электроде еще большего количества отравителя вызывает настолько резкое изменение свойств поверхности платины, что электрод уже перестает вести себя как водородный; даже при длительном пропускании водорода потенциал не достигает обратимого водородного потенциала в данном растворе. Появление задержек при 0,5 и 0,75 V мы связываем с окислением находящейся на поверхности в адсорбированном состоянии Hg.

С электродом, содержащим $12,9 \cdot 10^{-5}$ г-атома Hg, были, кроме того, проведены поляризационные опыты в 1N HCl и KOH.

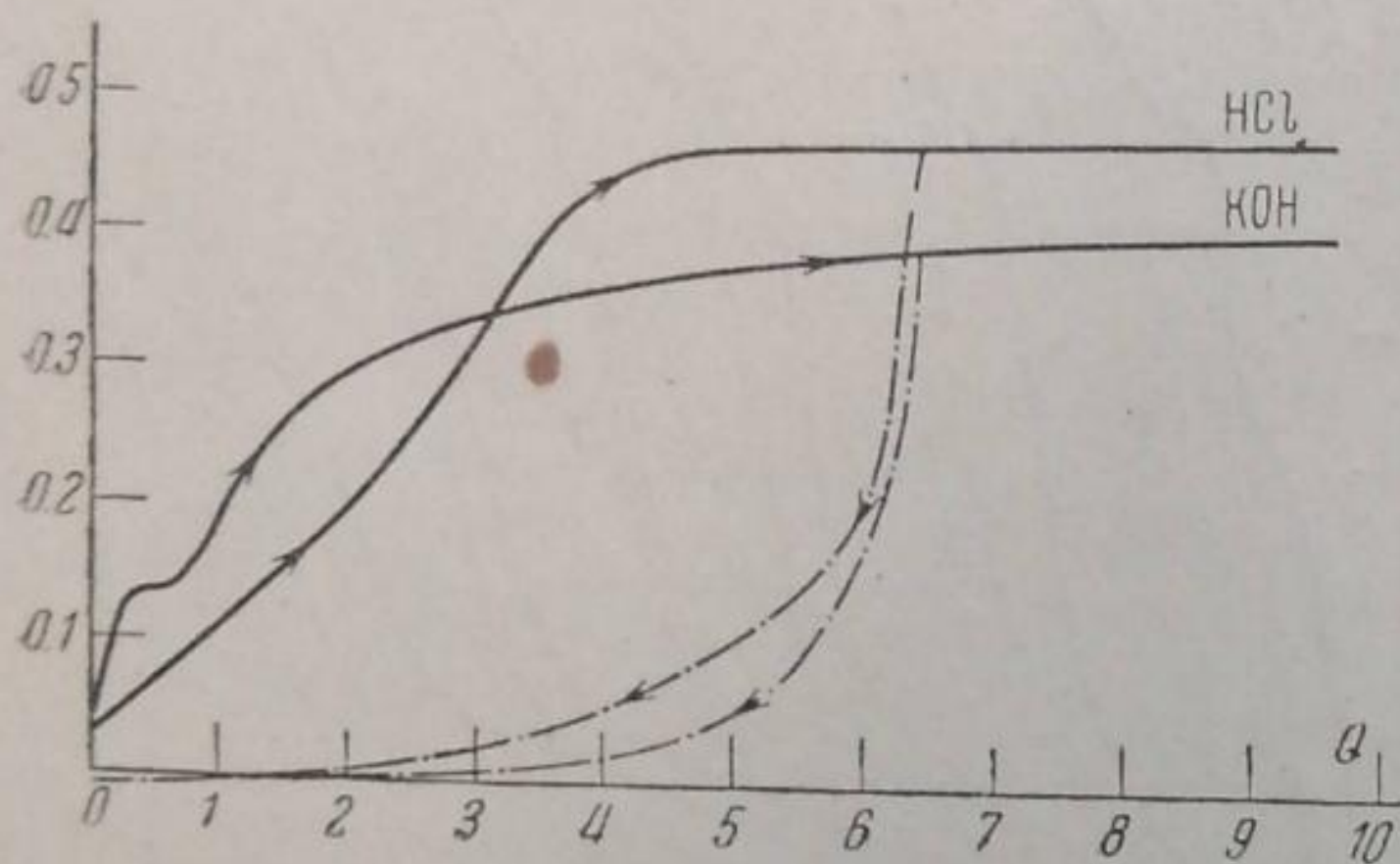


Рис. 8

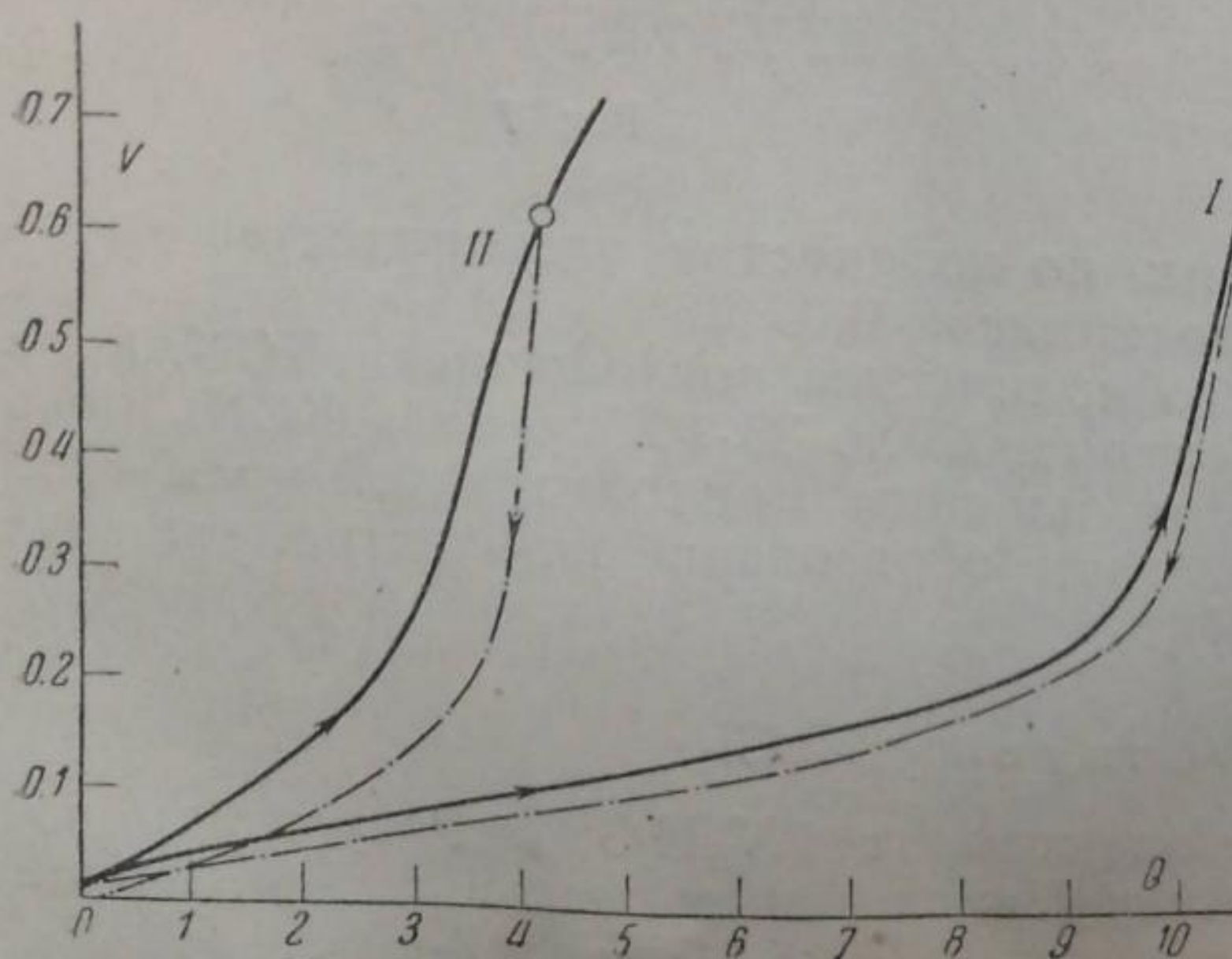


Рис. 9

Как это видно из рис. 8, здесь мы наблюдаем значительную петлю между кривыми прямого и обратного хода, искажение формы кривых и наличие, как и в H_2SO_4 , новых задержек, указывающих на окисление или другие реакции ртути.

Кривая активности отравителя для HgCl_2 в H_2SO_4 изображена кривой III на рис. 10.

Уменьшение адсорбции водорода вычислялось по кривой обратного хода по количеству электричества, необходимого для перехода от потенциала 0,35 V до начала кривой. Характерно, что эта кривая идет гораздо круче других; другими словами, активность HgCl_2 как отравителя гораздо больше, чем KCN и As_2O_3 , что особенно сильно выражено при малых отравлениях, где 1 атом Hg влияет на адсорбцию 40 атомов H.

Отравитель H_2S

Электрод в течение часа находился в атмосфере H_2S ; затем ячейка наполнялась HCl и пропускался водород до постоянства потенциала, после чего в обычных условиях снимались кривые заряджения. На рис. 9 кривые I изображают нормальные кривые и II — кривые с электродом, отравленным H_2S . В этом случае наблюдается большая петля между кривыми прямого и обратного хода, повышенная против нормальной емкость в области двойного слоя и резкое уменьшение общей емкости электрода.

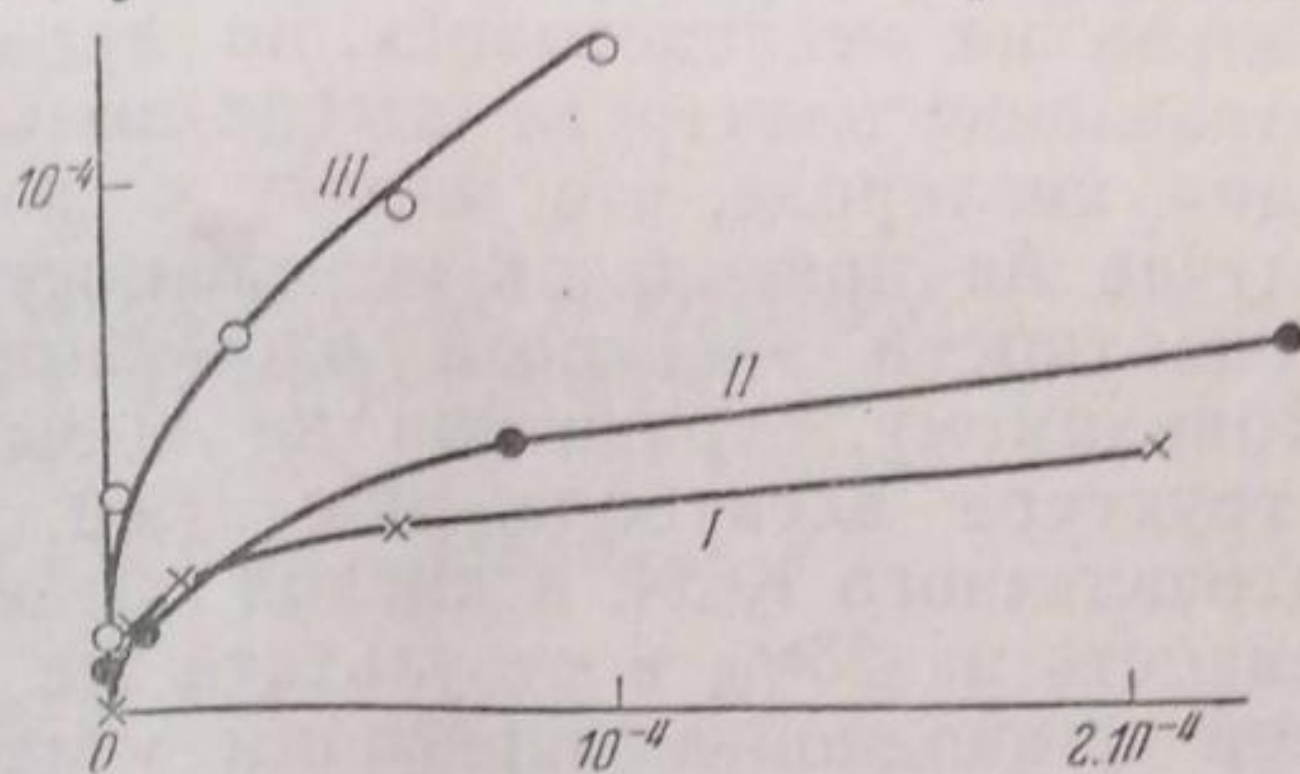


Рис. 10

Выводы

Вся картина действия отравителей, наблюдаемая нами, оказывается довольно сложной и для окончательного ее выяснения потребуются еще много работы. Однако, некоторые факты являются достаточно установленными.

Можно считать доказанным, что первые порции отравителя (Hg , As) адсорбируются на наиболее активных центрах поверхности; на это указывает исчезновение центральной задержки на кривой заряджения, характеризующей места с наиболее высоким адсорбционным потенциалом. При этом, однако, наблюдается различие между действием As и Hg . В случае As_2O_3 адсорбция приводит лишь к снижению адсорбционного потенциала в активных точках, адсорбция же $HgCl_2$ приводит к полному насыщению адсорбционных сил и к исчезновению адсорбции водорода на местах поверхности, занятых отравителем.

Влияние на энергию связи дальнейших порций отравителей также различно. В то время как прибавление возрастающих количеств KCN снижает адсорбционный потенциал водорода, отравление $HgCl_2$ в довольно большом интервале оставляет форму адсорбционной изотермы водорода неизменной, а отравление As (кроме первых порций) даже увеличивает прочность связи водорода. В последнем случае при значительных отравлениях особенно резко проявляется замедление кинетики ионизации адсорбированного водорода. Искажение водородной части кривой при отравлении KCN и H_2S несколько напоминает то изменение, которое наблюдается при переходе к активным, но обратимо адсорбирующимся анионам, как Br' .

Активность отравителей возрастает в ряду $As_2O_3 < KCN < HgCl_2$, что особенно выступает при малых отравлениях, когда влияние 1 атома As сказывается на 4 атомах H , 1 молекулы KCN на 10 и 1 атома Hg на 40 атомах H . Объяснение этих эффектов дальнего действия отравителей на поверхности электрода пока является затруднительным и требует еще дополнительных исследований; несомненно, однако, что эти факты могут иметь значение для теории катализа. С этой точки зрения представляет интерес добавить к полученному нами экспериментальному материалу данные о параллельном изменении каталитической активности электрода по отношению к какой-либо реакции гидрирования. Работа в этом направлении уже начата.

При увеличении степени заполнения поверхности эффективность отравителя всегда очень сильно уменьшается. Совокупность данных, относящихся к адсорбции водорода, показывает, что действие

отравителей не может быть сведено к простому блокированию части поверхности катализатора и что необходимо учесть специфические силы взаимодействия между адсорбированным отравителем и атомами водорода.

Влияние отравления на кислородную область в этой работе детально не исследовалось, но проведенные опыты показывают, что отравление электрода всегда вызывает заметное облегчение адсорбции кислорода, что наряду с замедлением десорбции водорода в случае As приводит к возможности совместного существования на поверхности электрода адсорбированного кислорода и водорода. Повидимому, отравители не вызывают существенных изменений в структуре электрода, ибо уже простое промывание электрода, отравленного KCN, в кислой среде в токе водорода увеличило его емкость на 26%; в результате же последовательной сильной катодной и анодной поляризации удалось добиться емкости, лишь на 27% отличавшейся от первоначальной, и, что особенно важно, энергия связи адсорбированного водорода при этом восстановила в точности свое первоначальное значение, характерное для неотравленной поверхности.

Также почти полностью восстанавливаются первоначальные свойства платинового электрода, отравленного HgCl_2 после длительной анодной обработки в кислой среде (H_2SO_4).

Москва
МГУ
Электрохимическая лаборатория

Поступило в редакцию
9 февраля 1939 г.

О ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ ВОДОРОДА В ОДНОМ
РАСПЛАВЛЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

С. Карпачев, С. Ремпель, Е. Иордан

Дроссбах¹⁾ в работе, касающейся изучения выхода по току при электролитическом получении магния, показал, что при электролизе расплавленных смесей хлоридов магния и калия на катоде параллельно с выделением магния происходит, за счет оставшейся в расплавленном электролите влаги, также выделение водорода. Дроссбах измерял количество выделенного водорода; при этом оказалось, что почти всегда выделение водорода имело место до самого конца эксперимента. Только в одном опыте, который продолжался 11 час., в течение последних 3 час. электролиз шел без заметного выделения водорода на катоде. Подобное поведение ионов водорода, по нашему мнению, можно объяснить только существованием для ионов водорода предельной, небольшой по величине плотности тока. Содержание влаги в расплавленном электролите не велико, порядка 0,1—0,2% вес., в связи с чем весьма вероятно, что уже при малых плотностях тока концентрационная поляризация будет достаточно ярко выражена.

Для того чтобы однозначно объяснить результаты, полученные Дроссбахом, нами было снято несколько $I—E$ -кривых для угольного и молибденового катодов в расплавленном электролите, представляющем собой смесь хлоридов магния, калия и натрия.

Электролит составлялся из химически чистых солей; при этом мы пользовались шестиводным кристаллогидратом хлористого магния. Перед употреблением смесь солей подвергалась обезвоживанию. По мере того как смесь теряла воду, температура постепенно повышалась и к концу процесса обезвоживания достигла 750°.

Применяемая аппаратура была та же самая, что и в других аналогичных наших исследованиях²⁾. При различной силе тока потенциал катода измерялся относительно вспомогательного электрода. Этим электродом служил сплав свинца с магнием, содержащий 50% вес. магния. Вспомогательный электрод находился в кварцевом гебере, капиллярный носик которого прижимался к поверхности катода. Молибденовый катод представлял собой стержень, впаянный в стеклянную трубку. Благодаря этому поверхность катода сохраняла постоянное значение независимо от глубины погружения катода в электролит. Все измерения проведены при 750°. Температура поддерживалась с точностью до $\pm 2^\circ$ при помощи специального терморегулятора.

Омическое сопротивление угольного анода измерялось с помощью катодного осциллографа. Эта методика будет описана в нашей работе, касающейся исследования перенапряжения хлора в расплавленных солях.

При работе с молибденовыми катодами подобные измерения не проводились, так как в нашем случае сопротивление таких катодов практически можно считать нулем. Результаты для угольного катода приведены в табл. 1.

Кривая $E_1 = f(I)$ (рис. 1) имеет ясно выраженное насыщение. После того, как кривая, изображенная на рис. 1, была снята, через расплавленный электролит пропускался в течение 2 час. сухой хлористый водород.

¹⁾ Drossbach, Z. Elektrochem., 43, 891, 1937.

²⁾ С. Карпачев и О. Полторацкая, Журнал физич. химии, 6, 966, 1935; F. Phys. Chem., 40, 763, 1936.

После обработки электролита сухим хлористым водородом эксперимент повторялся. При этом оказалось, что катод уже при весьма малых плотностях тока имел потенциал магниевого электрода. Последнее обстоятельство указывает на то, что после обработки электролита хлористым водородом имеет место на катоде разряд только ионов магния.

Таблица 1

Сила тока I , μA	$\lg I$	Омическое падение потенциала в аноде IR	Измеренная разность по- тенциалов E , mV	Исправлен- ная разность потенциалов $E_1 = E - IR$
4	0,602	1,84	1 504	1 502
16	1,204	7,36	1 372	1 365
20	1,301	9,20	1 324	1 315
30	1,478	13,80	1 288	1 274
40	1,603	18,4	1 264	1 246
50	1,700	23,0	1 216	1 193
60	1,779	27,6	1 116	1 088
70	1,846	32,2	1 020	988
80	1,903	36,8	968	931
90	1,954	41,4	488	447
100	2,000	46,0	0	46

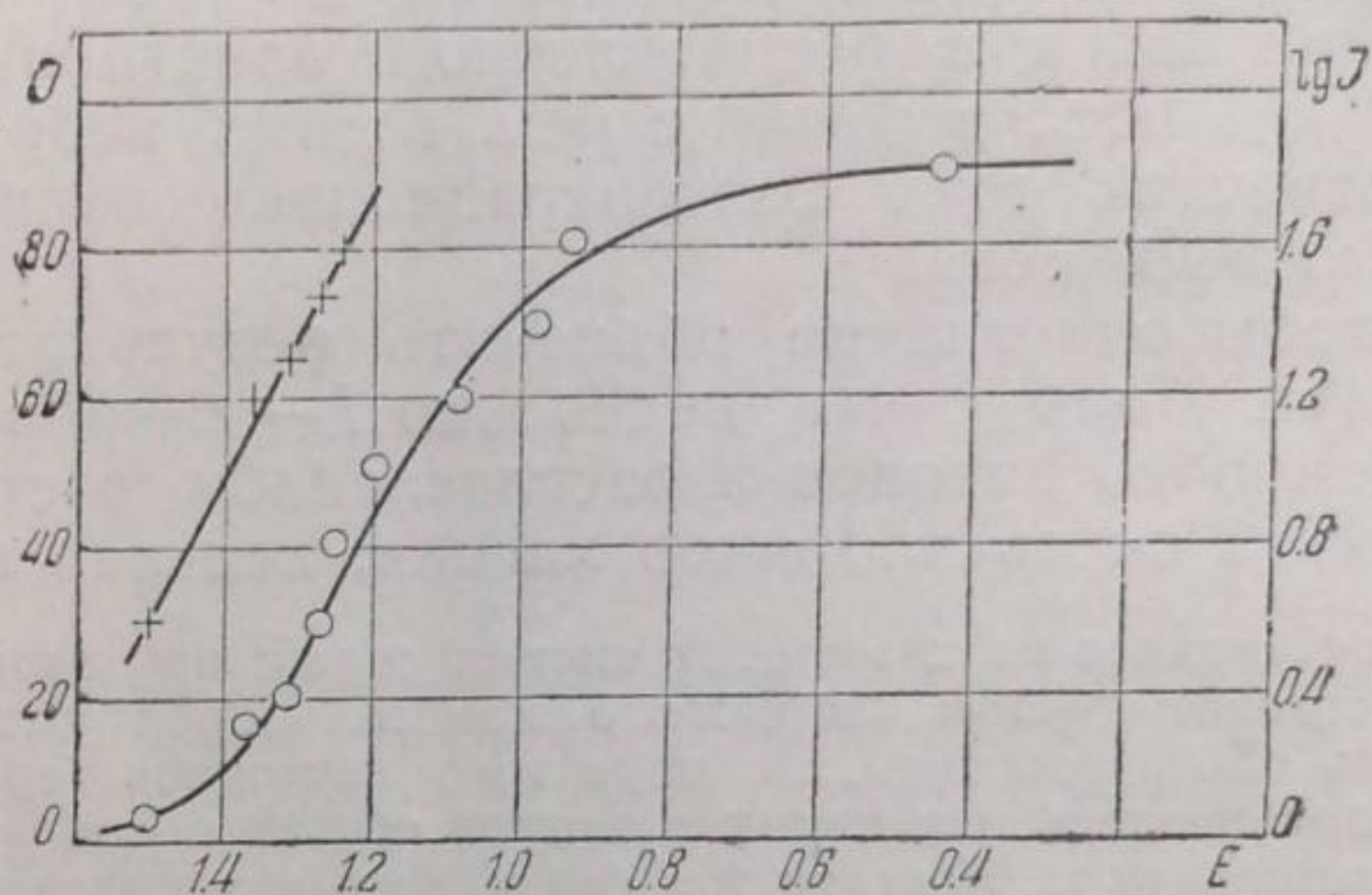


Рис. 1

Таким образом, кривая, представленная на рис. 1, связана с электролизом некоторой примеси, которая удаляется из расплава при пропускании через него хлористого водорода. Так как электролит был приготовлен из химически чистых компонентов, то подобной примесью может быть только влага.

Таким образом, при сравнительно больших плотностях тока имеет место ярко выраженная концентрационная поляризация. Можно думать, что при небольших плотностях тока, наоборот, ход кривой $E_1 = f(I)$ в основном определяется перенапряжением. По данным табл. 1 построена зависимость $E_1 = f(\lg I)$ (рис. 1). Как видно из графика, эта зависимость является прямолинейной в области небольших токов.

Концентрационный эффект можно учесть следующим образом. Приравняв скорость разряда и скорость диффузии влаги из всей массы электролита к катоду, можно написать обычные уравнения:

$$c = c_0 \left(1 - \frac{I}{kc_0}\right); \quad E' = E_0 + \frac{kT}{F} \lg(1 - k_1 I),$$

здесь E' — катодный потенциал при данной плотности тока I , E_0 — константа, k — некоторая в первом приближении постоянная величина, c_0 и c — концентрация ионов водорода соответственно во всей массе электролита и около катода, k_1 — постоянная; причем $k_1 = \frac{1}{kc_0}$.

Для предельной плотности тока можно написать обычное уравнение

$$1 - I_0 \cdot k_1 = 0.$$

Приняв, исходя из графика, $I_0 = 100$ мА, получаем $k_1 = 0,01$. Зная k_1 , легко путем элементарного расчета исключить концентрационный эффект.

Таблица 2

Сила тока I , мА	Измеренный потенциал E , V	Концентрационная поляризация E' , V	Перенапряжение $E_1 - E'$
4	0,000	-0,0036	+0,0036
16	0,137	-0,0152	-0,122
20	0,187	-0,0194	-0,168
30	0,228	-0,0310	-0,197
40	0,259	-0,0440	-0,212
50	0,309	-0,0600	-0,249
60	0,414	-0,0780	-0,336
70	0,514	-0,104	-0,410
80	0,571	-0,139	-0,432
90	0,055	-0,199	-0,856
100	1,450	—	—

Результаты такого подсчета приведены в табл. 2. Из последней колонки табл. 2 ясно видно, что при сравнительно небольших плотностях тока концентрационный эффект невелик по сравнению с изменениями катодного потенциала, т. е. в исследованном нами случае имеет место перенапряжение водорода. Легко видеть, что зависимость перенапряжения $E_1 - E'$ от плотности тока хорошо описывается уравнением

$$E_1 - E' = a - 0,2 \lg I,$$

т. е.

$$E_1 - E' = a - \frac{RT}{F} \ln I,$$

так как для температуры 730° $2,3 \frac{RT}{F} \cong 0,2$.

Следует заметить, что по кривой (рис. 1) предельная плотность тока может быть определена лишь приблизительно. С уменьшением же предельной плотности тока концентрационная поляризация будет больше. В связи с этим можно было бы думать, что концентрационный эффект учтен не совсем правильно, в силу чего в численном значении коэффициента перед логарифмом плотности тока можно было бы сомневаться. Однако, эти сомнения легко рассеять на основе следующих элементарных соображений. Если взять для предельной плотности тока явно преуменьшенное значение 50 мА, то и в этом случае получается, что при небольших плотностях тока концентрационный эффект остается все же достаточно малым и для коэффициента перед логарифмом силы тока получается то же самое значение.

Таким образом, можно считать установленным, что для случая разряда ионов водорода в исследованном нами электролите существует перенапряжение, меняющееся в зависимости от плотности тока по указанному выше логарифмическому закону. Разница по сравнению с выделением водорода из растворов при низких температурах имеется только в значении коэффициента перед логарифмом силы тока.

Аналогичные исследования были проведены также и на молибденовом катоде. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 3. Зависимость $E = f(I)$ представлена на рис. 2.

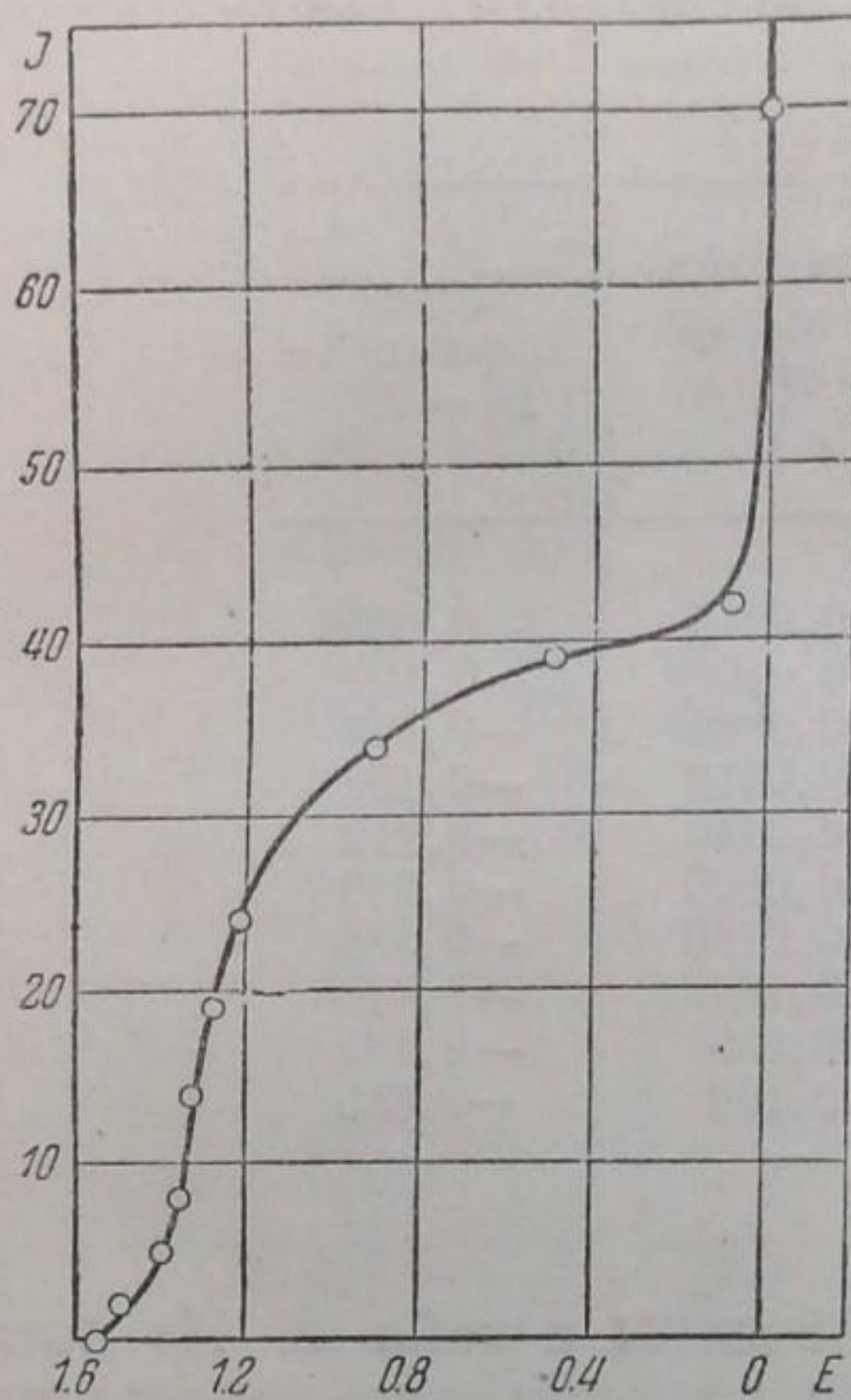


Рис. 2

Таблица 3

Сила тока I , mA	Измеренная разность по- тенциалов E , mV
0	1 536
2	1 484
5	1 392
8	1 348
14	1 320
19	1 272
24	1 208
30	1 012
34	904
38	496
42	84
70	0

Кривая (рис. 2) имеет тот же вид, что и в случае угольного катода. Ясно видно наличие предельной плотности тока. Примерно при силе тока 42 mA кривая резко загибается вверх и идет почти вертикально, что указывает на начало выделения магния.

Если приведенным выше методом исключить концентрационный эффект, то получаются результаты, приведенные в табл. 4.

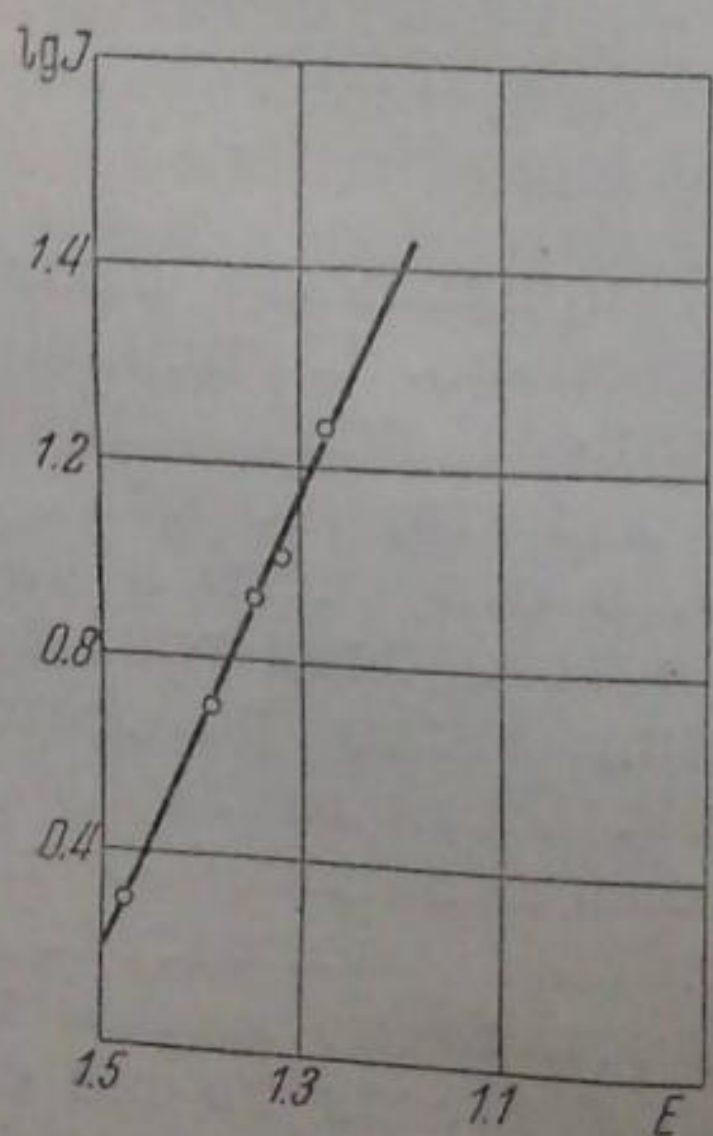


Рис. 3

Таблица 4

Сила тока I , mA	Измеренная разность по- тенциалов E , mV	Концентрац. эффект E' , mV	Перенапря- жение $E - E'$
2	0	- 4	+ 4
5	92	- 11	- 81
8	132	- 18	- 114
19	212	- 53	- 159
24	276	- 74	- 200

Заметим, что для удобства в табл. 4 разность потенциалов между катодом и вспомогательным электродом при силе тока 2 мА условно принята за нуль.

По данным табл. 4 построен график $E - E' = f(\lg I)$ (рис. 3), откуда легко видеть, что перенапряжение водорода подчиняется уравнению:

$$E - E' = \text{const} - 0,182 \lg I,$$

т. е.

$$E - E' = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln I.$$

Таким образом, на молибденовом катоде получается та же самая зависимость, что и на угольном.

Следовательно можно считать установленным факт влияния, по всей вероятности, именно природы электролита на величину коэффициента перед логарифмом силы тока, так как в водных растворах на угле указанный коэффициент равен $\frac{2RT}{F}$.

Заметим, что в расплавленных электролитах подобные закономерности один раз уже наблюдались нами¹⁾.

Величина предельной силы тока должна зависеть от концентрации влаги в расплавленном электролите. Наличие указанной зависимости было установлено нами полуколичественно следующим образом.

После снятия на молибденовом катоде первой кривой $I - E$ через расплавленный электролит барботировался некоторое время сухой хлористый водород для частичного удаления влаги из расплава, после чего кривая $I - E$ вновь снималась.

На рис. 4 представлена кривая, полученная после обработки электролита хлористым водородом.

За счет обработки расплава хлористым водородом предельная сила тока уменьшалась с 42 до 20 мА. Очевидно, что по величине критической плотности тока можно судить о содержании ионов водорода.

Выводы

1. При разряде ионов водорода из смеси расплавленных хлоридов магния, калия и натрия имеет место наряду с концентрационной поляризацией и перенапряжение.
2. При небольших плотностях тока ход кривой $I - E$ определяется перенапряжением; последнее меняется в зависимости от силы тока по обычному логарифмическому закону; причем коэффициент перед логарифмом силы тока равен $\frac{RT}{F}$.

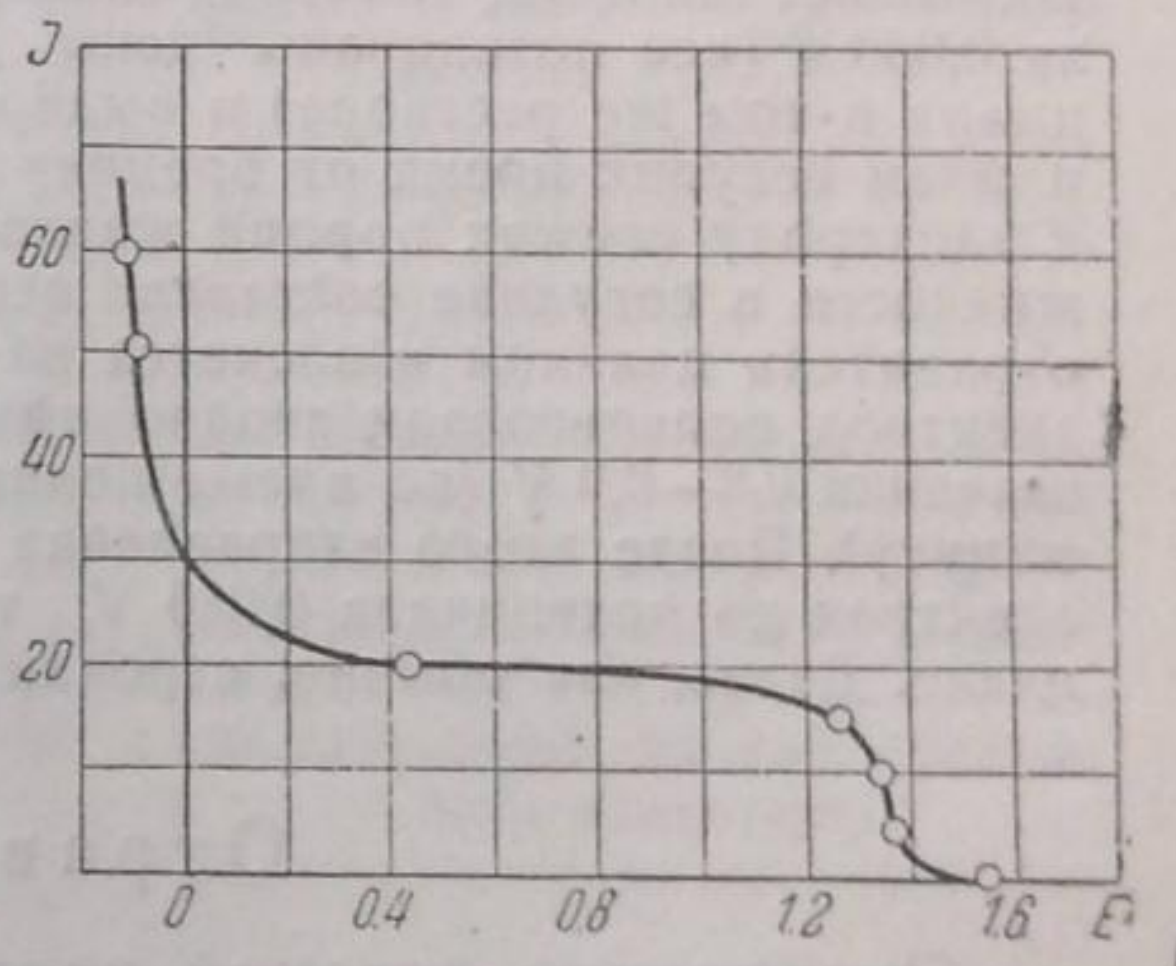


Рис. 4.

Свердловск
Уральский физико-технологический
институт
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию
26 января 1939 г.

¹⁾ S. Karpatschoff u. W. Patzugi, Z. physik. Chem., A 173, 383, 1935.

ВЛИЯНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ НА ЕМКОСТЬ ГЛАДКОГО ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Б. Эршлер

Недавно Шлыгиным, Разумовской и Розенталь¹ было детально изучено влияние отравителей на адсорбционные свойства платинированного платинового электрода. При этом удалось установить ряд весьма важных зависимостей между количеством отравителя и изменением способности электрода адсорбировать водород. В настоящей работе мы произвели такие же измерения для гладкого платинового электрода. Результаты этих измерений, излагаемые ниже, позволяют выяснить некоторые свойства поверхности гладкой платины.

Методика работы

Для снятия кривых заряжения гладкого электрода мы пользовались ранее разработанным методом². В капилляр, служивший сосудом, вводился обескислороженный азотом раствор электролита, содержащий точно известное количество отравителя. Далее туда бросали очищенный в теплой царской водке и прокаленный на воздухе¹) электрод в форме проволоки диаметром 1 мм и длиной 22,5 мм. Сосуд закрывали шлифом, электрод доводили путем катодной поляризации до потенциала 0,080 V (все потенциалы даны относительно обратимого водородного потенциала в том же растворе) и выдерживали при этом потенциале около 2—3 час., причем сосудик время от времени встряхивали для того, чтобы ускорить доставку к электроду свежих порций жидкости, еще содержащих отравитель. Так как объем жидкости в сосудике составлял всего 7 мм³, то мы считали, что за это время весь отравитель целиком извлечется из жидкости и адсорбируется на электроде. Затем электрод поляризовали анодно током $2 \cdot 10^{-7}$ А, пока потенциал его не принимал значения 0,8—0,9 V (во время поляризации потенциал электрода определяли каждую минуту). После этого направление тока меняли и катодной поляризацией доводили электрод до потенциала 0,080 V, также при ежеминутной записи значений потенциала. Далее, как обычно, строились кривые анодной и катодной поляризации.

Отравление сулемой

Отравление сулемой производилось в 0,5 N растворе сернокислого натрия, подкисленном 0,02 N серной кислотой. Как показали первые измерения, гладкий электрод, отравленный сулемой, дает весьма необратимые поляризационные кривые. Снятие водорода на нем сильно замедленно, так что кривые анодной поляризации имеют в области двойного слоя несколько больший наклон, чем для неотравленного электрода (рис. 1. Кривые А, сплошная и пунктирная, являются соответственными кривыми анодной и катодной поляризации для отравленного электрода. Кривые В то же для неотравленного.) Кривые же обратного хода (полученные при катодной поляризации) имеют более близкие друг к другу наклоны в области двойного слоя. Поэтому мы для количественного изучения отравления сулемой воспользовались кривыми катодной поляризации. Серия таких кривых изображена на рис. 2. Для определения количества водо-

¹) Как выяснилось в результате работы, электрод необходимо прокалить перед тем как погрузить его в жидкость, так как непрокаленный электрод несколько отравляется при самом процессе переноса его в жидкость.

рода, адсорбируемого на электроде, прямую линию, соответствующую области двойного слоя на поляризационной кривой, продолжали до пересечения с осью абсцисс: отрезок на оси абсцисс от начала координат до точки этого пересечения принимался равным количеству электричества, расходуемому на снятие (посадку) адсорбированного водорода¹⁾. Результаты этих определений приведены в табл. 1.

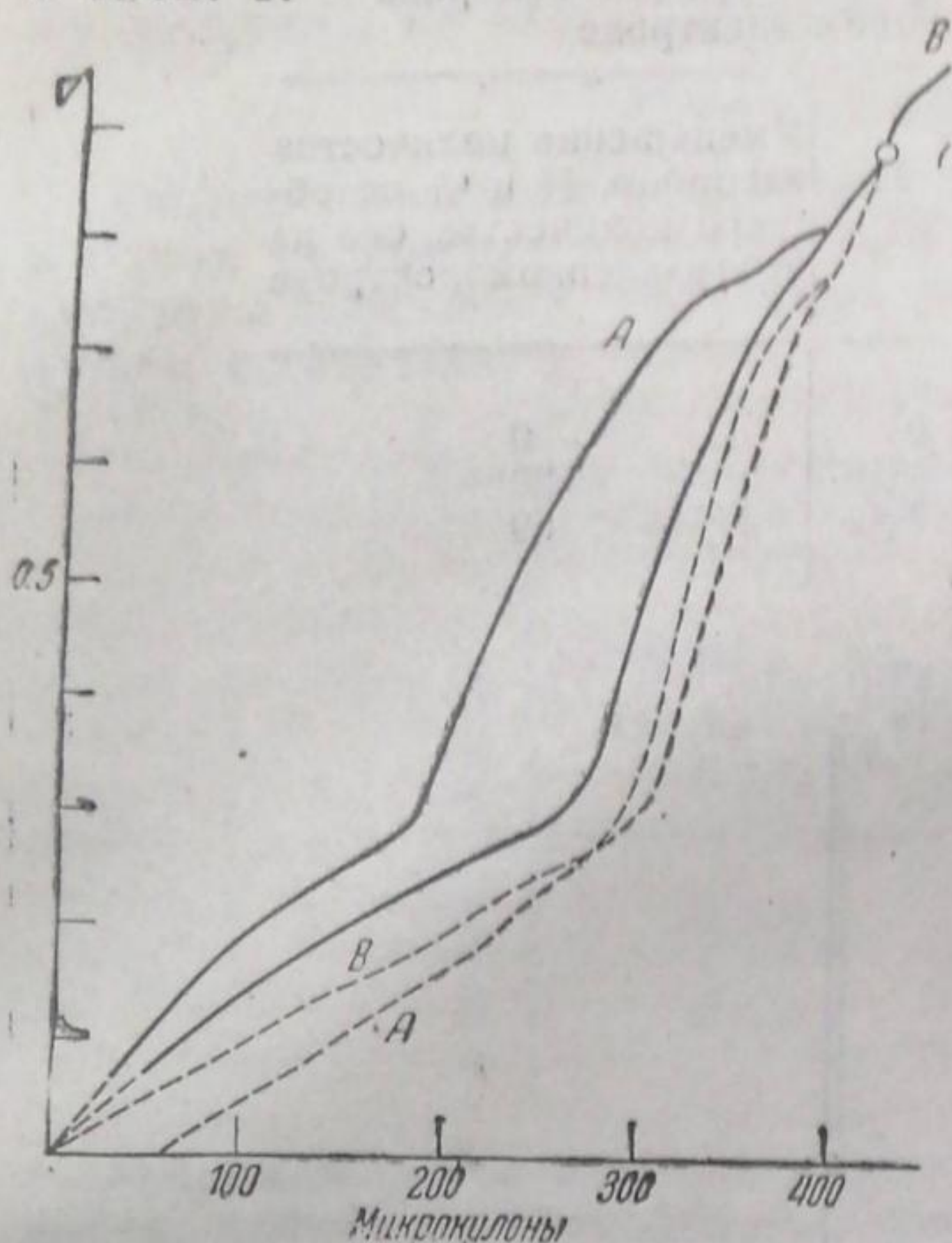


Рис. 1

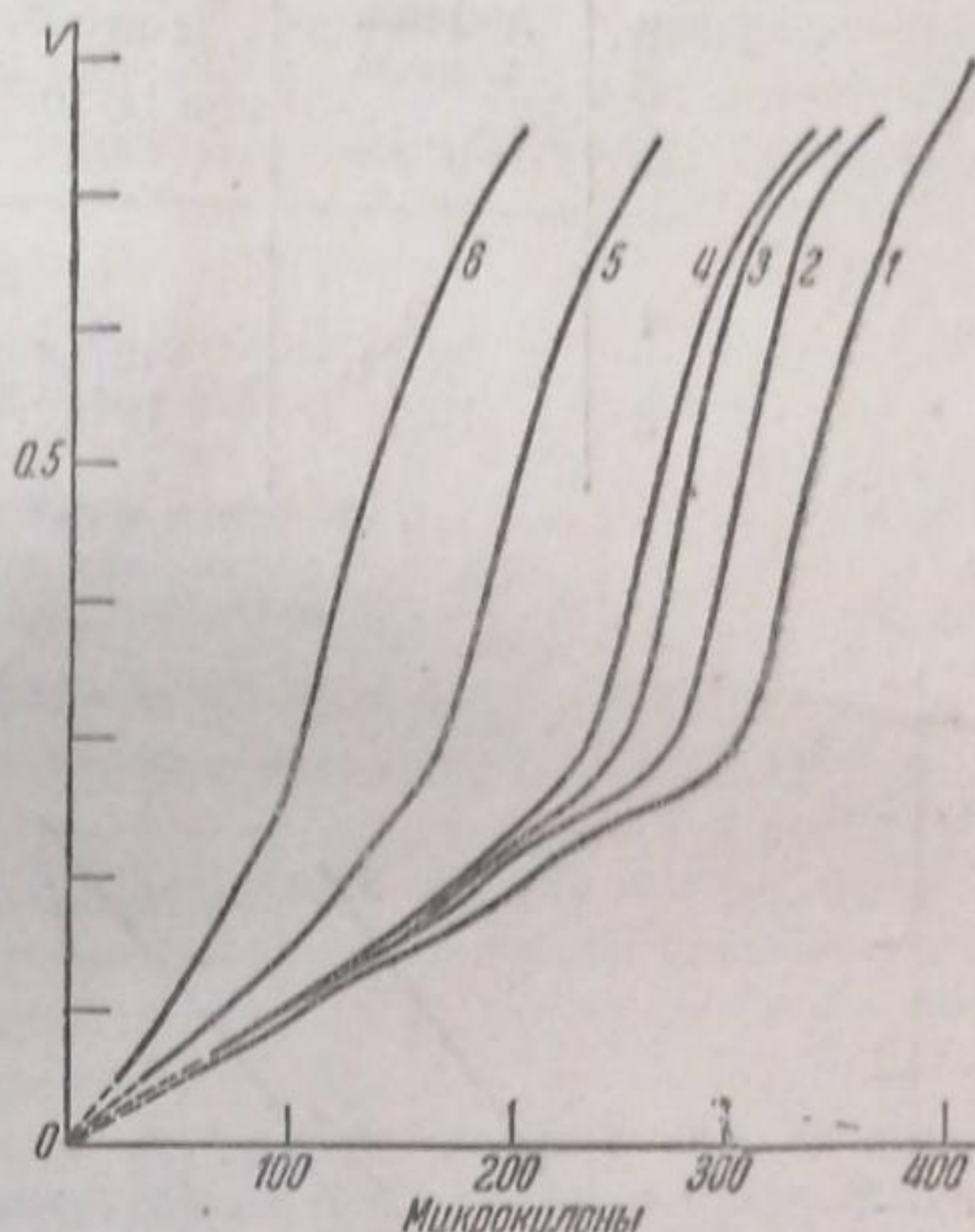


Рис. 2

Таблица 1

Влияние сулемы на адсорбцию водорода на платиновом электроде

Кривая	Колич. добавл. 2-атомов Hg · 10 ⁻¹¹	Колич. адсорб. 2-атомов Н · 10 ⁻¹¹	Убыль 2-атомов Н · 10 ⁻¹¹	$\frac{\Delta H}{Hg}$	%-ное отношение 2-атомов Hg, адсорбированных на электроде, к количеству 2-атомов Н, находившемуся на неотравленном электроде
1	0	271	0	—	0
2	4,16	244	27	6,5	1,8
3	16,6	220	51	3,08	7,1
4	33,2	202	69	2,1	14,3
5	66,5	126	145	2,2	28,7
6	133	44	216	1,62	57

Отравление цианистым калием

Те же измерения были затем произведены с платиной, отравленной цианистым калием. Электролитом в этом случае служил 0,5 N раствор сернокислого натрия, подщелоченный 0,02 N NaOH*). По-

¹⁾ При этом предполагается, что в области двойного слоя действительно происходит только зарядка двойного слоя и что емкость двойного слоя не меняется при измерении потенциала до значения обратимого водородного потенциала.

*) Приготовление кислых и подщелоченных растворов, употреблявшихся в нашей работе описано в статье Б. Эршлер, Г. Деборин и А. Фрумкин, Известия Академии Наук, 1065, 1937.

скольку в этом случае кривые анодной поляризации для отравленного и неотравленного электродов имели в области двойного слоя одинаковые наклоны, мы воспользовались для наших расчетов анодными кривыми; соответствующие данные см. на рис. 3 и в табл. 2.

Таблица 2
Влияние цианистого калия на адсорбцию водорода
на гладком платиновом электроде

Кривая	Колич. добавл. г-моль KCN · 10 ⁻¹¹	Убыль г-атомов Н · 10 ⁻¹¹	Уменьшение количества адсорбир. Н в % от общего количества его на неотравленном электроде	
			Н KCN	
1	0	0	0	0
2	34,1	37,8	1,08	20
3	102	101	1,0	60

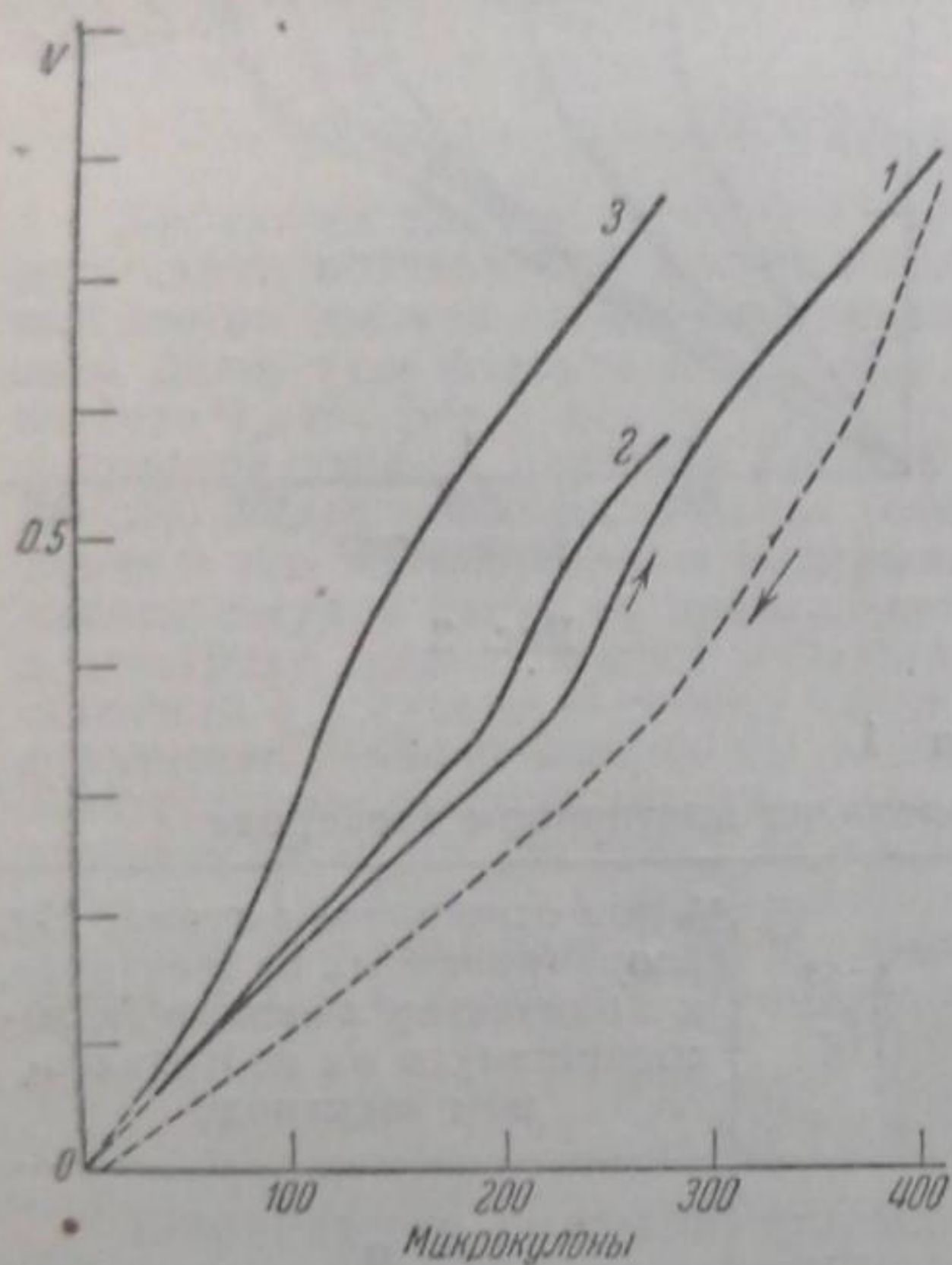


Рис. 3

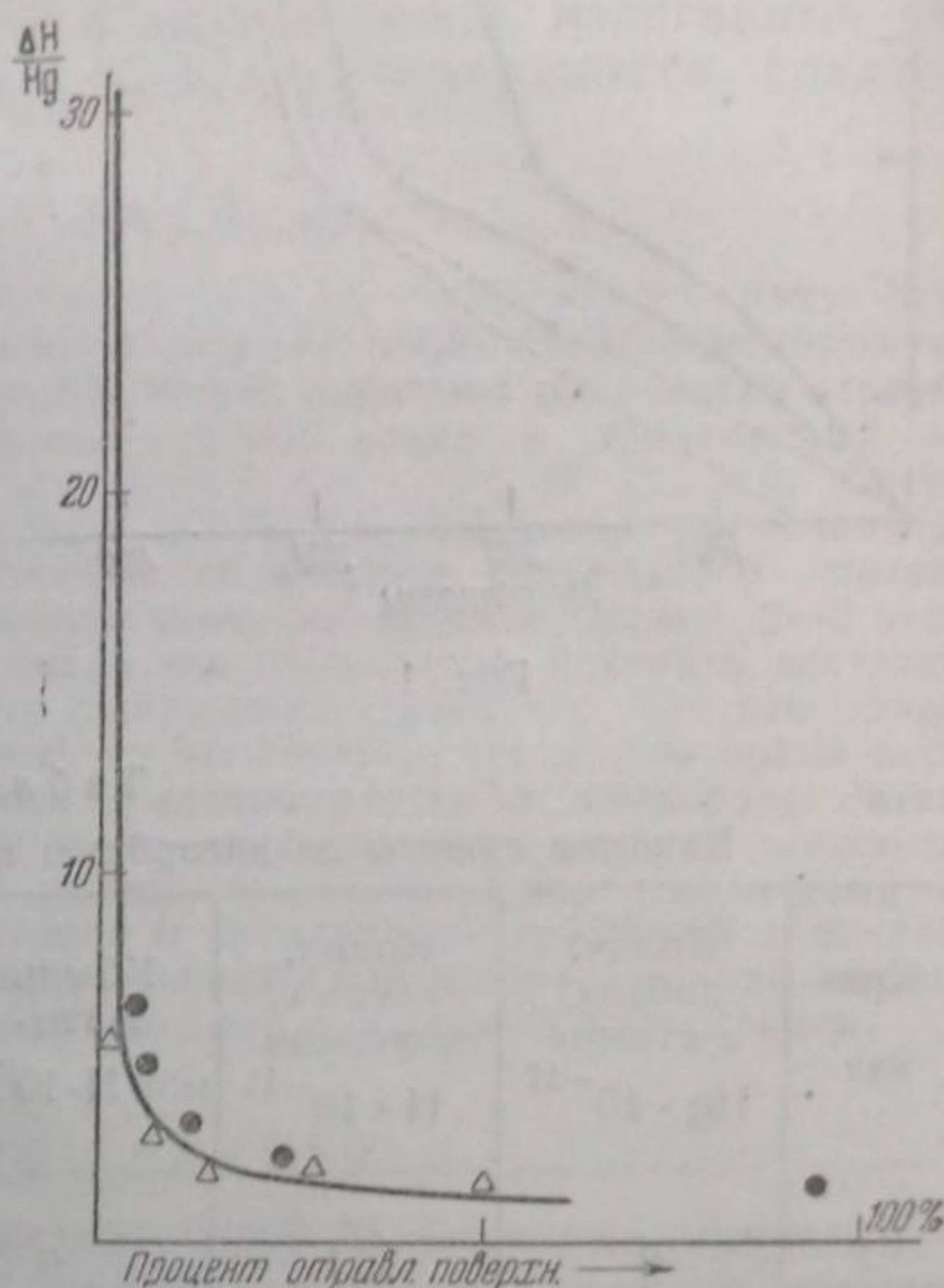


Рис. 4

Следует отметить, что кривые, полученные для гладкого электрода, отравленного цианистым калием, существенно отличаются от соответствующих кривых для платинированного электрода. Отравление платинированного электрода цианистым калием приводит к уменьшению прочности связи адсорбированного на нем водорода, о чем свидетельствует более ранний подъем кривых отравленного электрода по сравнению с кривыми неотравленного. Приводимая нами кривая для гладкого электрода (кривая 2 рис. 3), отравленного цианистым калием, начинает подниматься почти при тех же потенциалах, что и кривая неотравленного. Только при сильном отравлении (кривая 3) подъем начинается раньше. Такое различие может объясняться тем, что условия опыта для гладкого и платинированного электрода не вполне сравнимы. В случае платинированного

электрода цианистый калий вводится в раствор, насыщенный водородом, и адсорбируется на электроде, потенциал которого близок к обратимому водородному потенциалу. При методике, применявшейся нами с гладким электродом, раствор цианистого калия первое время соприкасается с электродом, находящимся при высоком анодном потенциале (0,8—0,9 V), и поэтому возможно окисление части отравителя с образованием продуктов, отличающихся по своему действию на электрод от исходных молекул.

Отравление мышьяком¹⁾

Опыты по отравлению гладкой платины мышьяком описаны нами в одном из предыдущих сообщений. Здесь мы приводим лишь результаты подсчетов, сделанных по кривым, помещенным в предыдущем сообщении¹⁾.

Таблица 3

Влияние мышьяка на адсорбцию водорода на гладком платиновом электроде²⁾

Кривая	Добавлено 2-атомов As · 10 ⁻⁹	Убыль водорода по сравнению с неотр. электродом 2-атомы H · 10 ⁻⁹	$\frac{\Delta H}{As}$
<i>b</i>	0,073	0,26	3,56
<i>c</i>	0,367	1,33	3,62
<i>d</i>	0,735	1,65	2,24

Мы видим, что вначале каждый атом As, попавший на поверхность, влияет на адсорбцию приблизительно 4 атомов водорода. Такое же соотношение между мышьяком и водородом было найдено и для платинированного электрода при малых и средних отравлениях. При увеличении количества мышьяка отношение $\frac{\Delta H}{As}$ сильно уменьшается, что также качественно согласуется с результатами для платинированной платины.

Обсуждение результатов

Из приведенных нами результатов видно, что первые порции отравителя сильно изменяют способность гладкой платины адсорбировать водород. Так, в случае ртути, при отравлении 2% поверхности, 1 атом ртути вытесняет 6—7 атомов водорода. По мере увеличения количества ртути на поверхности электрода эффективность ее действия уменьшается. Следует отметить, что эти результаты почти количественно совпадают с данными, найденными для платинированного электрода. Это особенно хорошо видно на рис. 4. Здесь по оси абсцисс отложено процентное отравление поверхности (процент введенных атомов ртути от количества атомов водорода на неотравленном электроде), а по оси ординат отношение

$$\frac{\text{убыль атомов H}}{\text{колич. адсорб. атомов ртути}}$$

Сплошная кривая отвечает данным для платинированного электрода, треугольники отвечают публикуемым нами здесь результатам для гладкого электрода, а кружки — результатам другой серии наших измерений для гладкого электрода.

¹⁾ Известия Академии Наук СССР, 1967, фиг. 3, кривые *a*, *b*, *c*, *d*, 1937.

Как мы видим, для гладкого электрода не удалось получить тех высоких значений коэффициента отравления, которые наблюдались в работах с платинированными электродами при введении первых порций отравителя; однако, следует отметить, что измерения с гладким электродом менее надежны, чем с платинированным, и при отравлении весьма небольшой доли поверхности в случае гладкого электрода трудно определить уменьшение количества адсорбированного водорода с достаточной степенью точности. Самый высокий коэффициент $\frac{\Delta H}{Hg}$, найденный нами (равный ~ 7), относится к поверхности, отравленной количеством грамм-атомов ртути, составляющим 1,8% от общего количества грамм-атомов водорода, находящегося на неотравленной поверхности, в то время как максимальный коэффициент для платинированного электрода (равный 40) соответствует отравлению его количеством ртути, составляющим только 0,23% от всего водорода, расположенного на неотравленной поверхности; таким образом эти максимальные значения нельзя сравнивать друг с другом. При введении же 2% г-атомов ртути платинированный электрод уже дает отношение, весьма близкое к гладкому (около 7), и далее кривые зависимости отношения $\frac{\Delta H}{Hg}$ от процента введенных атомов ртути для гладкого и платинированного электрода количественно довольно хорошо совпадают. Наблюдаемое количественное совпадение кажется удивительным, так как следовало ожидать, что платинированный электрод обладает значительно более неоднородной поверхностью и относительно большим числом активных участков, а потому и его адсорбционные свойства должны существенно отличаться от свойств гладкого электрода.

В случае цианистого калия для гладкого электрода нами получены цифры только для сравнительно сильно отравленной поверхности. Здесь 1 молекула цианистого калия вытесняет 1 атом водорода. Мы уже указывали, что для цианистого калия данные для платинированного и гладкого электрода не вполне сравнимы.

В случае мышьяка при малых заполнениях 1 атом отравителя вытесняет 4 атома водорода, точно так же, как это наблюдается и для платинированного электрода. При увеличении количества мышьяка отношение $\frac{\Delta H}{As}$ сильно уменьшается как и в случае платинированного электрода.

На основе всего изложенного экспериментального материала можно предполагать, что чистый гладкий платиновый электрод, полученный восстановлением окисленной платины, имеет неоднородную поверхность, поведение которой по отношению к отравителям близко к поведению платинированного электрода.

Считаю приятным долгом выразить благодарность А. Н. Фрумкину, по предложению которого была поставлена эта работа, за ряд ценных советов.

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

Поступило в редакцию
9 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Шлыгин, Э. Разумовская и К. Розенталь, Журнал физич. химии, 13, 1075, 1939.
2. В. Ershler, Acta Physicochimica URSS, 7, 327, 1937.
3. Б. Эршлер, Г. Деборин и А. Фрумкин, Известия Акад. Наук СССР, 1065, 1937.