

## ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ ФОРМИАТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Д. П. Добычин, С. Э. Рогинский и Т. Ф. Целлинская

Как известно, свойства катализатора в сильной степени зависят от метода и условий его приготовления. Поэтому изучение процесса образования катализатора имеет весьма большое прикладное значение.

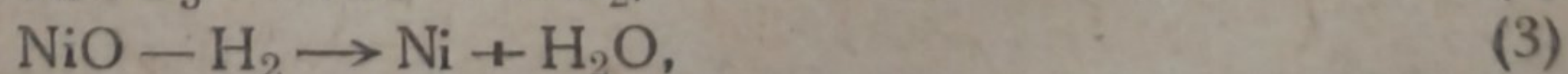
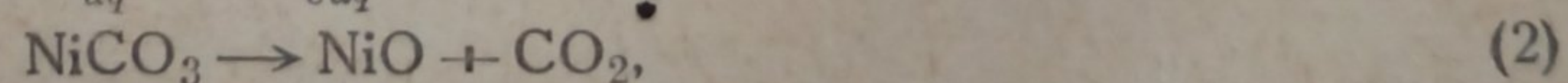
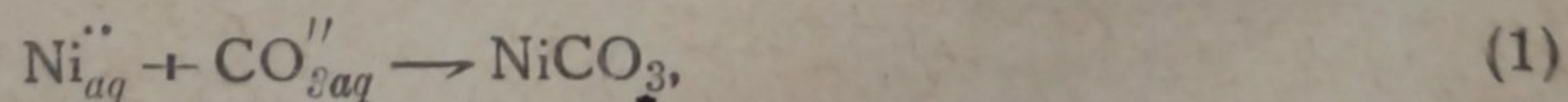
Одним из каталитических процессов, осуществляемых в большом масштабе нашей промышленностью, является отверждение жиров методом контактного гидрирования в присутствии металлического никеля.

Целью настоящей работы являлось систематическое исследование генезиса никелевых катализаторов гидрирования жиров и проверка применимости к генезису жировых контактов концепции, развитой ранее в нашей лаборатории.

В качестве объекта исследования были выбраны наиболее распространенные у нас никелевые контакты, получаемые пиролитическим разложением формиата никеля. Эти катализаторы были введены впервые в обращение Броше<sup>1</sup> и, по литературным данным<sup>2</sup>, во многих отношениях совершеннее применявшихся ранее контактов, приготовлявшихся из карбоната никеля последовательным разложением до окиси никеля и восстановлением последней водородом.

Несколько лет тому назад одним из авторов настоящего исследования была предложена теория, связывающая физико-химические условия генезиса катализатора с его свойствами и, в первую очередь, с его активностью<sup>3</sup>. Эта теория, приписывающая существенную роль в генезисе пересыщению генетической реакции, послужила отправной базой для ряда экспериментальных работ, проведенных с металлическими и оксидными катализаторами<sup>4-11</sup>.

Как правило, приготовление катализатора проходит через несколько разделенных во времени стадий. Из теории пересыщения следует, что центральную роль в процессе приготовления играют топохимические стадии, т. е. стадии, сопровождающиеся появлением новых твердых фаз. Далее, в случае, когда процесс приготовления включает несколько топохимических стадий, наибольшее значение имеет последняя из них, в результате которой получается готовый или близкий к завершению контакт. Так, например, в случае приготовления металлического никелевого контакта через карбонат никеля и оксид по схеме:



первая стадия существенна, главным образом, с точки зрения чистоты и состава (основная соль, примеси чужеродных ионов и т. д.) образующегося карбоната. На конечный результат она может влиять только косвенно, через пересыщение карбоната.

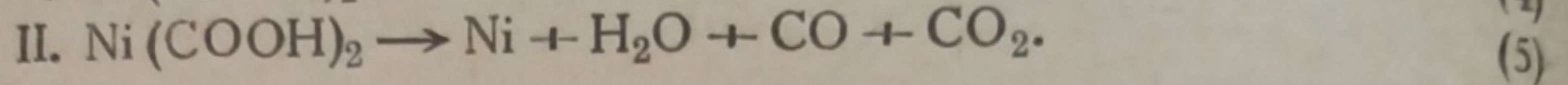
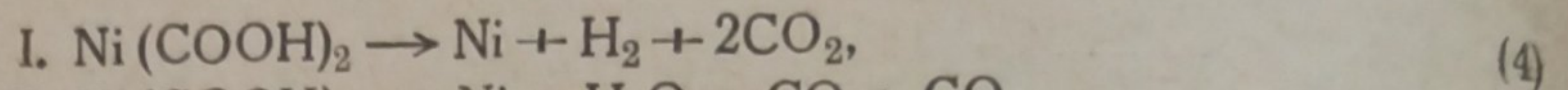
Условия проведения процесса восстановления должны сказываться на результате более непосредственно, чем условия проведения пиролитического разложения карбоната никеля.

При приготовлении катализатора через формиат никеля последним топохимическим этапом является пиролитическое разложение сухого формиата никеля. Условия этого этапа, проводимого, как правило, в масле, и должны, в первую очередь определять



активность получаемого контакта, тем более, что в силу большой растворимости формиата никеля в воде, пересыщения поверхностных слоев его решетки не способны длительно сохраняться.

Реакция распада формиата никеля является сложной реакцией. Основными направлениями разложения можно считать разложение с образованием смеси водорода и углекислого газа в отношении 1:2 (реакция I) и разложение с образованием тройной смеси водяного пара, окиси углерода и углекислого газа в отношении 1:1:1 (реакция II):



Кроме этих основных процессов в незначительной степени протекают вторичные реакции, приводящие к образованию небольших количеств органических кислот, эфиров и других веществ<sup>12</sup>.

По теории пересыщения, основными параметрами генетической реакции, определяющими активность получаемого контакта, являются те, от которых зависит пересыщение генетической реакции. Мерой пересыщения служит свободная энергия процесса в условиях его проведения. Кроме пересыщения, существенно наличие стабилизаторов и контактных ядов. Пересыщение генетической реакции определяет максимальные пересыщения решетки катализатора, могущие возникнуть при его приготовлении, и вероятность появления всех видов пересыщения в твердой фазе, в том числе и тех, которые характеризуют активную поверхность. Чем выше пересыщение реакции, тем выше дисперсность, и тем больше вероятность возникновения пересыщенных образований в решетке и на поверхности твердого тела и тем больше содержание этих образований в решетке свежеполученного катализатора. Между тем, можно считать установленным, что высокая активность не наблюдается у идеальных кристаллов и присуща нарушениям правильной структуры, которые связаны с повышением свободной энергии решетки и являются пересыщенными образованиями. Эта особенность установлена в частности и для металлических катализаторов. Отсюда можно было ожидать, что генезис металлического никеля будет чувствителен к пересыщению реакции в случае, если метод получения носит ясно выраженный топохимический характер.

Прямых данных по кинетике разложения формиата никеля в литературе нет, но, по аналогии с разложением других солей органических веществ, в частности оксалата серебра<sup>13</sup> и формиата свинца<sup>14</sup>, топохимичность интересующей нас системы весьма вероятна.

Мы отмечаем уже существенное значение стабилизации, обеспечивающей длительное сохранение исходных пересыщенных форм. По этому вопросу для формиатного никеля нет прямых данных. Однако широкое распространение трегерных никелевых контактов и данные о преимуществах получения контакта разложением формиата никеля в масле говорят за существенное значение условий стабилизации и в нашем случае.

По ур-ниям I и II константы равновесия двух основных реакций пиролиза напишутся как

$$K_1 = \frac{1}{[\text{H}_2]_{\infty} [\text{CO}_2]_{\infty}^2}, \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{1}{[\text{H}_2]_{\infty} [\text{CO}]_{\infty} [\text{CO}_2]_{\infty}}, \quad (7)$$

где концентрация с индексом  $\infty$  обозначает равновесную концентрацию. При работе при постоянном давлении термодинамический потенциал процесса равен

$$\Delta\Phi = RT \ln \pi - RT \ln K_p, \quad (8)$$

где  $\pi$  — концентрационное произведение  $\frac{1}{[\text{H}_2] [\text{CO}_2]^2}$ , или соответственно,  $\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}] [\text{CO}_2]}$  в условиях генезиса.

В то же время:

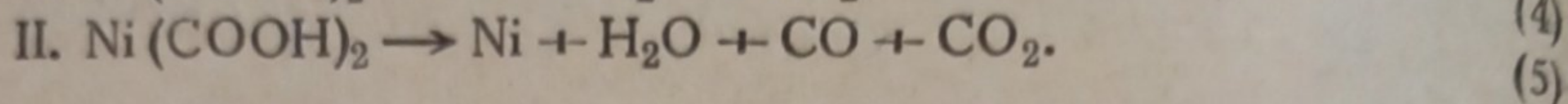
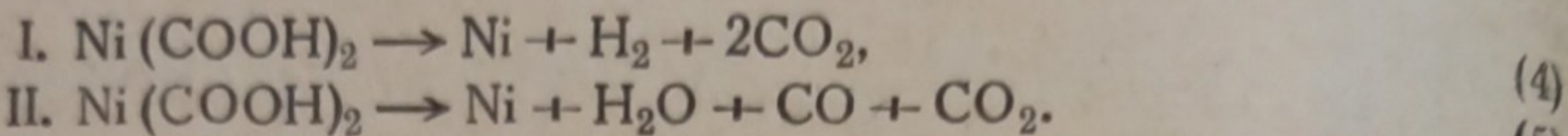
$$\lg K_p = -\frac{Q_p}{4,585 T} + \frac{\sum \nu C_{p0}}{R} \lg T - \frac{1}{4,585} \int_0^T \frac{\sum \nu \int_0^T C_p dT}{T^2} dT + \sum \nu C. \quad (9)$$

Данных по тепловому эффекту образования и теплоемкостям твердого формиата никеля в литературе нет. Также отсутствуют прямые данные для теплового эффекта процесса.



активность получаемого контакта, тем более, что в силу большой растворимости формиата никеля в воде, пересыщения поверхностных слоев его решетки не способны длительно сохраняться.

Реакция распада формиата никеля является сложной реакцией. Основными направлениями разложения можно считать разложение с образованием смеси водорода и углекислого газа в отношении 1:2 (реакция I) и разложение с образованием тройной смеси водяного пара, окиси углерода и углекислого газа в отношении 1:1:1 (реакция II):



Кроме этих основных процессов в незначительной степени протекают вторичные реакции, приводящие к образованию небольших количеств органических кислот, эфиров и других веществ<sup>12</sup>.

По теории пересыщения, основными параметрами генетической реакции, определяющими активность получаемого контакта, являются те, от которых зависит пересыщение генетической реакции. Мерой пересыщения служит свободная энергия процесса в условиях его проведения. Кроме пересыщения, существенно наличие стабилизаторов и контактных ядов. Пересыщение генетической реакции определяет максимальные пересыщения решетки катализатора, могущие возникнуть при его приготовлении, и вероятность появления всех видов пересыщения в твердой фазе, в том числе и тех, которые характеризуют активную поверхность. Чем выше пересыщение реакции, тем выше дисперсность, и тем больше вероятность возникновения пересыщенных образований в решетке и на поверхности твердого тела и тем больше содержание этих образований в решетке свежеполученного катализатора. Между тем, можно считать установленным, что высокая активность не наблюдается у идеальных кристаллов и присуща нарушениям правильной структуры, которые связаны с повышением свободной энергии решетки и являются пересыщенными образованиями. Эта особенность установлена в частности и для металлических катализаторов. Отсюда можно было ожидать, что генезис металлического никеля будет чувствителен к пересыщению реакции в случае, если метод получения носит ясно выраженный топохимический характер.

Прямых данных по кинетике разложения формиата никеля в литературе нет, но, по аналогии с разложением других солей органических веществ, в частности оксалата серебра<sup>13</sup> и формиата свинца<sup>14</sup>, топохимичность интересующей нас системы весьма вероятна.

Мы отмечаем уже существенное значение стабилизации, обеспечивающей длительное сохранение исходных пересыщенных форм. По этому вопросу для формиатного никеля нет прямых данных. Однако широкое распространение трегерных никелевых контактов и данные о преимуществах получения контакта разложением формиата никеля в масле говорят за существенное значение условий стабилизации и в нашем случае.

По ур-ниям I и II константы равновесия двух основных реакций пиролиза напишутся как

$$K_1 = \frac{1}{[\text{H}_2]_\infty [\text{CO}_2]_\infty^2}, \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{1}{[\text{H}_2]_\infty [\text{CO}]_\infty [\text{CO}_2]_\infty}, \quad (7)$$

где концентрация с индексом  $\infty$  обозначает равновесную концентрацию. При работе при постоянном давлении термодинамический потенциал процесса равен

$$\Delta\Phi = RT \ln \pi - RT \ln K_p, \quad (8)$$

где  $\pi$  — концентрационное произведение  $\frac{1}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]^2}$ , или соответственно,  $\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}][\text{CO}_2]}$  в условиях генезиса.

В то же время:

$$\lg K_p = -\frac{Q_p}{4,585 T} + \frac{\sum \nu C_{p0}}{R} \lg T - \frac{1}{4,585} \int_0^T \frac{\sum \nu \int_0^T C_p dT}{T^2} dT + \sum \nu C. \quad (9)$$

Данных по тепловому эффекту образования и теплоемкостям твердого формиата никеля в литературе нет. Также отсутствуют прямые данные для теплового эффекта процесса.



В виду важности величины  $K_p$  и знака  $Q$  для оценки пересыщения и его температурной зависимости, представлялось необходимым привести хотя бы примерный расчет упомянутых величин. Разности теплот образования солей определенных анионов, как правило, колеблются в довольно узких пределах при перемене катиона, и колебания эти не превышают нескольких калорий, если ограничиться катионами одной и той же валентности.

Сходным образом сравнивая между собою теплоты образования разных солей одной и той же кислоты, мы получим разности, мало изменяющиеся при переходе от одного аниона к другому. Это дает две независимые возможности подсчета теплоты образования соединения, не измерявшиеся непосредственно. Неточность, при достаточно хорошем усреднении, не должна превышать нескольких больших калорий.

Отправляясь от этих соображений, нами была подсчитана теплота образования формиата никеля по имеющимся в литературе теплотам образования других формиатов. Все цифровые данные заимствованы из справочника Быховского и Россини.

Таблица 1  
Определение примерной величины теплоты образования формиата никеля (Кал)

	Ni	Mn	Cu	Zn
Cl <sub>2</sub> . . . . .	75	112,7	53,4	99,5
SO <sub>4</sub> . . . . .	216	251,2	184,7	233,4
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	101	134	73,1	—
(COOH) <sub>2</sub> . . . . .	?	244	182,2	231,3
$\Delta_{cp}$ . . . . .	—	—35,3	+26,9	—21
$Q_f$ Ni(COOH) <sub>2</sub> , <i>cp</i> .	—	208,7	209,1	210,2 Кал

$$Q_f \text{ H}_2\text{O} = 57,8$$

$$Q_f \text{ CO} = 26,8$$

$$Q_f \text{ CO}_2 = 94,4$$

$$2Q_f \text{ CO}_2 = 188,8 \text{ Кал}; Q_f \text{ Ni(COOH)}_2, \text{ cp} = 209 \text{ Кал}$$

$$\text{I реакция: } Q_p = 188,8 - 209 \approx -20 \text{ Кал}$$

$$\text{II реакция: } Q_p = 179,0 - 209 \approx -30 \text{ Кал}$$

$$\Sigma Q_f = 179,0$$

Усредняя, получим для теплоты образования из простых тел величину  $Q_f = 209 \text{ Кал/моль}$ . Максимальный разброс значений не превышает 1,5 Кал/моль. Здесь  $Q_f$  определено как среднее арифметическое, так как приближенный характер подсчета делает ненужным применение более сложных методов усреднения.

Из  $Q_f$  образования  $= 209,0 \text{ Кал/моль}$  и соответствующих  $Q_f$  для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (см. выше) получаем  $Q_{\text{распада}}$  по I и II реакции

$$Q_I = -20 \text{ Кал}, \quad Q_{II} = -30 \text{ Кал}.$$

Обе реакции эндотермичны и при этом для реакции II эндотермичность больше. Для нас существенны, однако, не столько тепловые эффекты, сколько, в первую очередь, свободные энергии процессов.

Сперва покажем, что не только тепловой эффект, но и свободная энергия реакции I больше, чем реакции II. Для этого воспользуемся гомогенной реакцией:



которая соответствует переходу от продуктов процесса II к продуктам процесса I. Свободная энергия этой реакции равна:

$$\Delta F_T^\circ = 10100 - 1,81 T \ln T + 0,044 T^2 - 0,068 T^3 - 0,54 T^4, \quad (11)$$

отсюда  $\Delta F_{473^\circ\text{K}}^\circ = 5520 \text{ кал}$  и  $\Delta F_{573^\circ}^\circ = 4560 \text{ кал}$ .

Пересыщение генетической реакции проще всего подсчитать по уравнению

$$\Delta \Phi = -RT \ln \frac{\pi}{\pi}, \quad (12)$$



где  $\pi$  и  $\pi_{\infty}$  — соответственно концентрационное произведение в условиях генезиса и при установившемся равновесии.  $\pi_{\infty}$  находится из обычного значения  $K_p$

$$\Delta\Phi = -RT \ln \frac{K_p}{\pi}. \quad (13)$$

В ур-нии (13) мы имеем два варьируемых параметра: концентрацию газообразных продуктов реакции и температуру. Последняя входит в это уравнение дважды: в виде множителя в предэкспоненциальное выражение и в  $K_p$  в виде множителя  $\frac{1}{T}$  при  $Q/R$ .

Из этого следует, что, при постоянном  $\pi$  и растущей температуре,  $\Delta\Phi$  может как увеличиваться — если  $Q$  отрицательно, так и уменьшаться — если  $Q$  положительно.

Далее, чем больше  $\pi$ , тем больше должно быть  $\Delta\Phi$ . С этой точки зрения наиболее прямым методом увеличения энергии пересыщения является проведение реакции в вакууме, или, при постоянном  $P$ , разбавление продуктов реакции током инертного газа. Тот же результат, при заданном постоянном суммарном давлении, должно давать изменение соотношения концентраций газовых продуктов.

Действительно:

$$\frac{1}{\pi_I} = [\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]^2; \quad (14)$$

$$\frac{1}{\pi_{II}} = [\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}] [\text{CO}_2]; \quad (15)$$

причем для I:

$$[\text{H}_2] + [\text{CO}_2] = P; \quad (16)$$

и для II:

$$[\text{CO}] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{CO}_2] = P. \quad (17)$$

Значение максимума  $\frac{1}{\pi_I}$  и  $\frac{1}{\pi_{II}}$  для постоянного  $P$  легко находится дифференцированием (14) и (15) после подстановки вместо одного из парциальных давлений его выражения по ур-ниям (16) или соответственно (17). Оно соответствует составу стехиометрической смеси  $\text{CO}_2$  с  $\text{H}_2$ , т. е.  $[\text{CO}_2] = 2[\text{H}_2] = \frac{2P}{3}$  для реакции I и соответственно  $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = [\text{CO}_2] = \frac{P}{3}$  для реакции II. При этом  $\Delta\Phi$  будет минимальным.

Всякое отклонение от стехиометрии увеличивает  $\Delta\Phi$ , так как по мере приближения концентрации одного из компонентов к  $P$ , II стремится к  $\infty$  и  $\Delta\Phi$  также к  $\infty$ .

Таблица 2

$$\text{Реакция I: } 20 \dots \lg K = \frac{20\,000}{4,571 \cdot T} - 3 \cdot 1,75 \lg T - 8,0$$

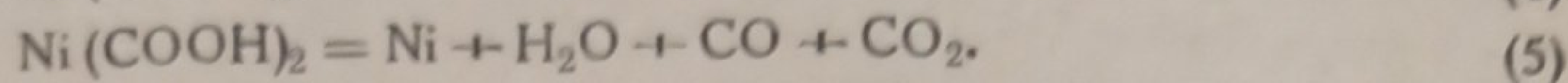
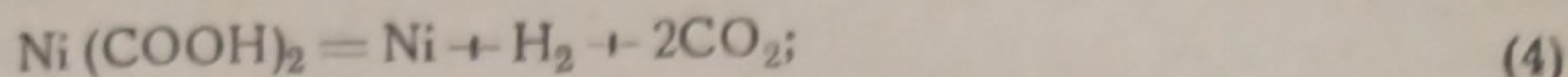
$$\text{Реакция II: } 21 \dots \lg K = \frac{30\,000}{4,571 \cdot T} = 3 \cdot 1,75 \lg T - 10,3$$

Температура		Реакция I		Реакция II	
$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$\lg K_{pI}$	$K_{pI}$	$\lg K_{pII}$	$K_{pII}$
200	473	$\overline{13,21}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$\overline{11,53}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$
220	493	$\overline{14,75}$	$5,6 \cdot 10^{-14}$	$\overline{12,89}$	$7,8 \cdot 10^{-12}$
240	513	$\overline{14,31}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$\overline{12,27}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$
260	533	$\overline{15,83}$	$7,6 \cdot 10^{-15}$	$\overline{13,69}$	$4,9 \cdot 10^{-13}$
300	573	$\overline{15,15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$\overline{14,66}$	$4,6 \cdot 10^{-14}$



Постараемся оценить порядок величины  $\Delta\Phi$ . Для этого воспользуемся приближенной формулой Нернста.

$$\lg K = - \frac{Q}{4,571 \cdot T} + \sum v 1,75 \lg T + \sum v C; \quad (18)$$



Берем для (I)  $Q_I = -20$  Кал/моль;  $\sum v = 3$ ;

и для (II)  $Q_{II} = -30$  Кал/моль;  $\sum v = 3$ .

Условные химические константы (по Нернсту, Тепловой закон):

$$\text{CO} - 3,5; \quad \text{H}_2 - 1,6; \quad \text{H}_2\text{O} - 3,6; \quad \text{CO}_2 - 3,2.$$

Подсчеты дают для  $\lg K_{pI}$  и  $\lg K_{pII}$  в интересующей нас температурной области (200—300° С)  $\bar{13},2 - \bar{15},2$  и  $\bar{11},5 - \bar{14},7$  соответственно, что отвечает давлениям от 7500 до 170 000 атм (табл. 2).

Данные для  $\Delta\Phi$  при нескольких температурах и давлениях разных газовых смесей даны в табл. 3 в кал/моль.

Для сравнения приведем (табл. 4) значения  $\Delta\Phi$  при 1 атм для реакции



Таблица 3

°С	Реакция I, стехиометрическая смесь		$P = 1$ атм; $\text{H}_2 - 95\%$ ; $\text{CO}_2 - 4,5\%$ ; $\text{CO} - 0,5\%$	Реакция II, стехиометрическая смесь		$P = 1$ атм; $\text{H}_2 - 95\%$ ; $\text{CO}_2 - 4,5\%$ ; $\text{CO} - 0,5\%$
	$P = 1$ атм	$P = 10^{-3}$ атм		$P = 1$ атм	$P = 10^{-3}$ атм	
200	29 500	49 000	33 500	25 800	43 500	35 500
240	34 000	55 100	38 500	30 800	51 900	41 900
300	41 000	65 000	46 100	38 600	62 200	5 500

Из приведенных сопоставлений ясно, что в обычных условиях приготовления никелевого контакта пересыщение реакции разложения формиата никеля велико уже при стехиометрическом составе газовой смеси и значительно превышает аналогичную величину для реакции (19). Величина пересыщения будет возрастать для обеих реакций разложения формиата никеля при понижении общего давления и при продувании любого постороннего газа, а также при продувании одного из компонентов (при заданном общем  $P$ ).

В последнем случае причиной роста пересыщения является отклонение состава газа от стехиометрического. В этом, повидимому, одна из причин благоприятного влияния продувания водорода на активность катализатора, получаемого при пиролизе. В то же время, избыточный водород способен защищать катализатор от вторичных окислительных реакций и, возможно, также и от некоторых побочных реакций с примесями, содержащимися в масле, в котором происходит разложение, и частично переводить окись углерода и углекислый газ в метан.

Таблица 4

$\Delta\Phi$  в кал/моль при 1 атм и различных парциальных давлениях воды и водорода

°К	20 мм $\text{H}_2\text{O}$	0,2 мм $\text{H}_2\text{O}$
500	10 600	15 200
575	11 600	16 900

Вторым существенным параметром, благоприятствующим появлению пересыщения, в нашем случае является температура. При повышении температуры быстро растет пересыщение реакции (при переходе от 200 к 300° С — на  $\sim 15$  (Кал/моль)).

Однако проявлению положительного влияния повышения тем-



пературы могут препятствовать вторичные процессы отравления катализатора продуктами распада масла, скорость которого также увеличивается с ростом температуры. Поэтому представлялось весьма вероятным, что повышение температуры генезиса будет благоприятным только до некоторого предела, выше которого начнут превалировать факторы, понижающие активность: отравление, укрупнение частиц и разрушение активной структуры поверхности.

Эта предельная температура должна быть в то же время оптимальной и должна зависеть от условий стабилизации, в частности — от скорости продувания водорода сквозь масло.

При разложении сухого формиата никеля в высоком вакууме и разложении при атмосферном давлении продуктов реакции оптимальная температура должна быть различной (в последнем случае выше). Температура оптимума должна далее повышаться при переходе от простых никелевых контактов к трегерным и от свободного разложения к разложению в масле. Наконец, возможна чувствительность температурного оптимума к чистоте исходного препарата.

Кроме температуры разложения, влияния на свойства контакта может оказывать также скорость нагревания исходного препарата до выбранной температуры. При медленном нагревании к моменту достижения оптимальной температуры более или менее значительная часть препарата будет уже разложена, и при том в условиях менее выгодных в смысле пересыщения. При оптимальных пересыщениях будет использоваться только оставшаяся незатронутой разложением часть формиата никеля, так что удельная активность катализатора будет падать.

По этой причине представляется вероятным положительное влияние на активность продукта пиролиза ускоренного нагрева, сокращающего пребывание соли при переходных температурах.

Таковы основные выводы, вытекающие из теории пересыщения применительно к интересующей нас системе.

Реализация их требует знания кинетики генетической реакции. К сожалению, эта сторона совершенно не освещена в нашей и иностранной литературе. Поэтому, первым этапом исследования явилось изучение кинетики термического разложения формиата никеля как сухого (в вакууме), так и погруженного в масло.

### Разложение формиата никеля в чистых условиях

В первую очередь, распад формиата был изучен при пониженных давлениях. В качестве исходного продукта брался формиат никеля, приготовленный в лаборатории из  $\text{NiSO}_4$  осаждением при кипячении в течение 30—40 мин. порошком формиата натрия в соотношениях:  $20 \text{ г NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  на  $15\text{—}17 \text{ г HCOONa}$ . Кристаллический осадок формиата никеля отфильтровывался от раствора и тщательно промывался дистиллированной водой до отрицательной реакции  $\text{SO}_4^{2-}$ . Полученный таким способом формиат предварительно сушился на воздухе при температуре  $100\text{—}110^\circ \text{C}$  в течение 2—3 суток. Такая сушка давала возможность получить продукт с влажностью, не превышающей 2—3%.

Высушенные навески формиата помещались в прибор, изображенный на рис. 1. Прибор, через ловушку А, с помощью шлифа В, соединялся с вакуумной установкой, состоящей из агрегата насосов Лангмюра и масляного насоса. Температура измерялась термопарой, вводимой внутрь прибора. В течение 2 час. при  $120^\circ \text{C}$  при непрерывной откачке до  $10^{-5}\text{—}10^{-4} \text{ мм Hg}$  происходила окончательная досушка формиата и удаление окклюдированных газов. Продолжительность досушки формиата (2 часа) перед разложением была выбрана на основе предварительных опытов, в которых навеска формиата сушилась в течение 30 мин., 1 часа и 2 час. Из результатов этих опытов видно, что 2-часовая тренировка приводит к полному удалению кристаллизационной воды.

Оттенированный формиат никеля в том же приборе подвергался разложению, для чего реакционный сосуд помещался в соответствующий масляный термостат. Термостатами служили стеклянные цилиндрические сосуды внешнего обогрева с двойными стенками, между которыми находились жидкости с соответствующими температурами кипения.



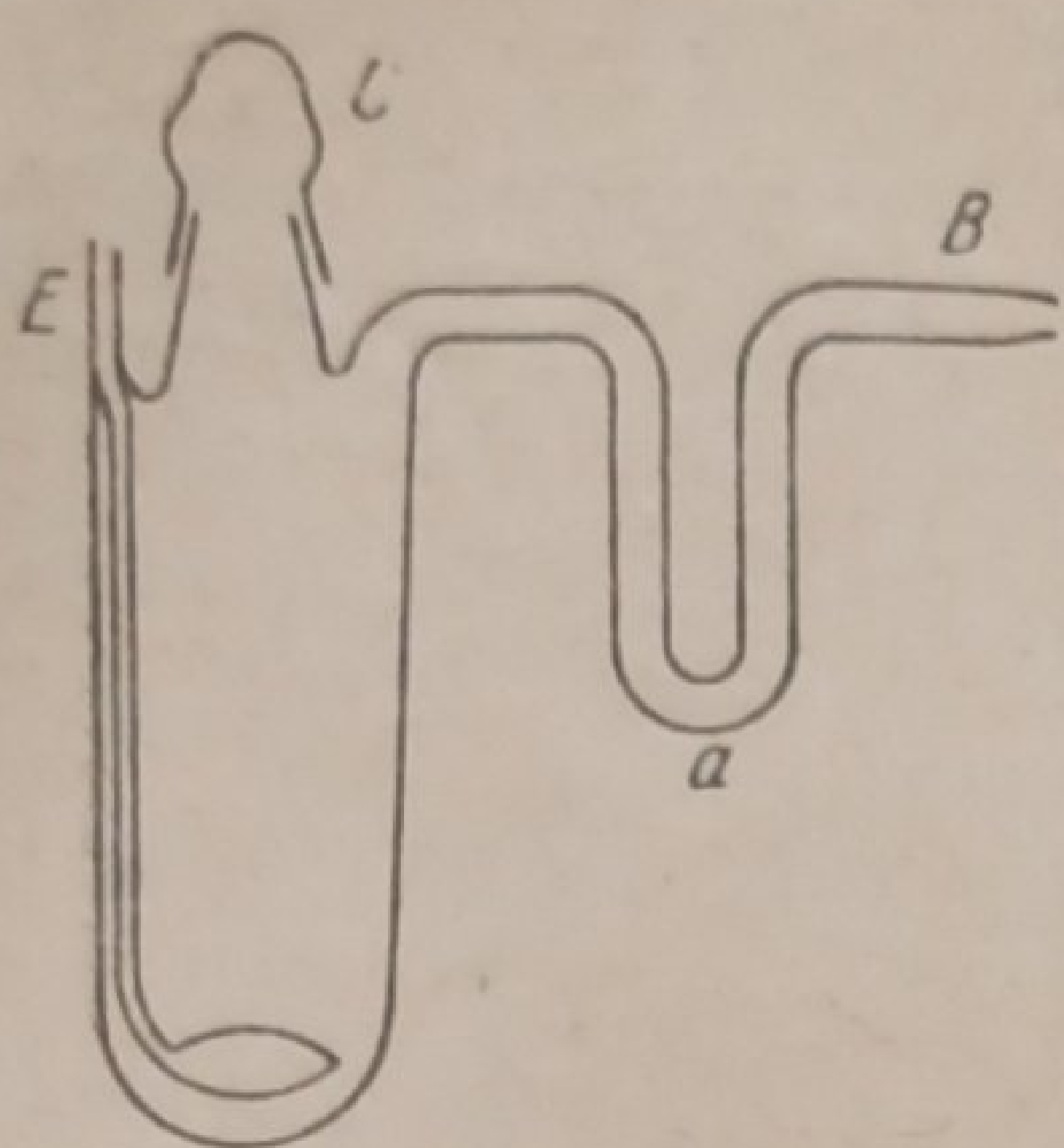


Рис. 1. Прибор для разложения сухого формиата никеля в вакууме.  
*a* — ловушка; *B* — шлиф;  
*C* — шлиф; *E* — трубка для термопары

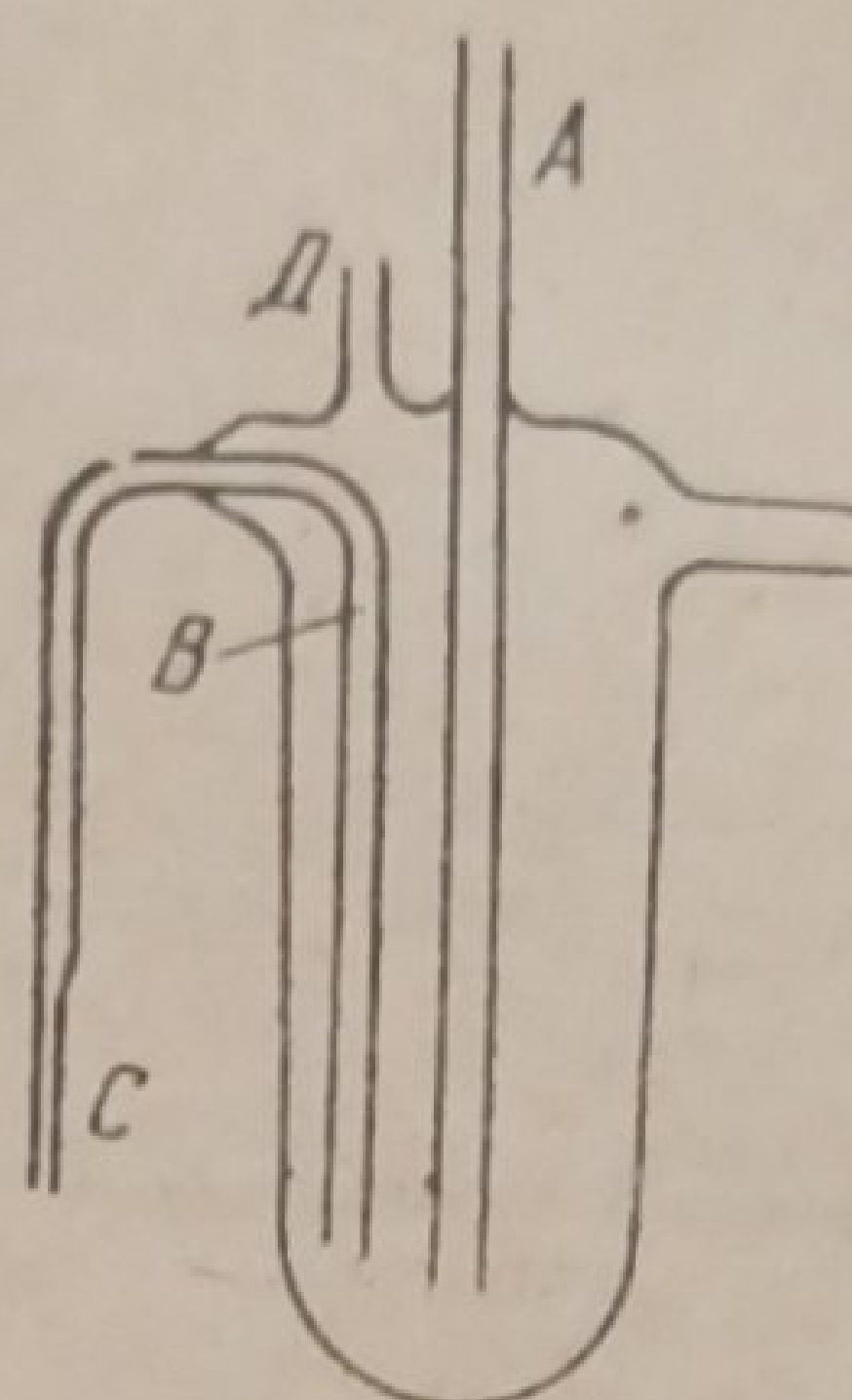


Рис. 2. Прибор для разложения формиата никеля в масле.  
*A* — трубка для термопары; *B* — трубка для подвода масла; *C* — капиллярный отросток; *D* — отверстие для загрузки формиата

По давлению выделяющегося газа мы имели возможность судить о скорости распада формиата никеля. Давление газа измерялось с помощью двух манометров Маклеода, дававших возможность производить измерения в интервале от  $10^{-6}$  до  $10$  мм Hg. Для измерения давлений, превышающих  $10$  мм, в измерительную систему включался обычный ртутный манометр. Конец распада формиата контролировался следующим образом: температура в реакционном сосуде подымалась на  $10-15^{\circ}\text{C}$  и по возвращении к температуре опыта вновь замерялось давление. Постоянство его служило доказательством окончания распада. Формиат никеля разлагался в первой серии опытов в сухом виде и во второй — в масле. Кинетика разложения сухого формиата никеля изучалась при  $160$  и  $170^{\circ}\text{C}$ . При изучении распада в масле для достижения сходных скоростей распада пришлось повышать температуру до  $200-240^{\circ}\text{C}$ , так как при  $160-170^{\circ}$  разложение в масле протекает с неизмеримо малой для данной методики скоростью. Было замечено, что для полного (в указанном выше смысле) разложения формиата в случае сухого продукта при температуре  $170^{\circ}$  достаточно 2-час. нагрева, для температуры  $160^{\circ}$  — 3-час. При разложении формиата никеля в масле для  $200^{\circ}\text{C}$  необходим нагрев в течение 2 час., тогда как при  $240^{\circ}$  достаточно 40—45-мин. нагревания.

Снятие кинетики распада формиата никеля в масле несколько усложнялось тем, что здесь нам приходилось удлинять тренировку формиата никеля до 4—6 час., что связано с медленностью удаления воды из масла. Далее, мы должны были принимать меры против переброса масла в измерительную систему. Прибор несколько видоизмененной конструкции (рис. 2) присоединялся к измерительной системе через ловушку, охлаждаемую жидким воздухом. В ловушке происходила конденсация масла, уносимого струей газа. Формиат никеля в масле удавалось оттренировать столь же хорошо, как и сухой, за что говорит тот факт, что при отключении системы от насосов Лангмюра, при наличии жидкого воздуха в ловушке, натекание газа в систему в течение 1 часа не превышало  $10^{-4}$  мм Hg. В этих условиях проводились опыты по разложению сухого формиата никеля, а также опыты по разложению формиата никеля в масле, причем конечный продукт распада испытывался на каталитическую активность для реакции гидрирования рафинированного подсолнечного масла. Подробности проведения испытания катализаторов и полученные при этом результаты будут приведены ниже.

Следует отметить, что в случае, когда катализатор получался разложением сухого продукта, принимались меры против возможного отравления его воздухом. Для этого реакционный сосуд снабжался капиллярным отростком, через который происходило наполнение сосуда маслом по окончании разложения до того, как в него мог проникнуть воздух (рис. 2).

### Экспериментальные результаты

1) Разложение сухого формиата никеля. На рис. 3 нанесены типичные кривые разложения формиата никеля при температурах  $160^{\circ}\text{C}$  (кривая I) и  $170^{\circ}\text{C}$  (кривая II). На оси абсцисс нанесено время в минутах, по оси ординат — суммарное давление продуктов разложения. Кривые имеют типичную S-образную форму с точками перегиба. До



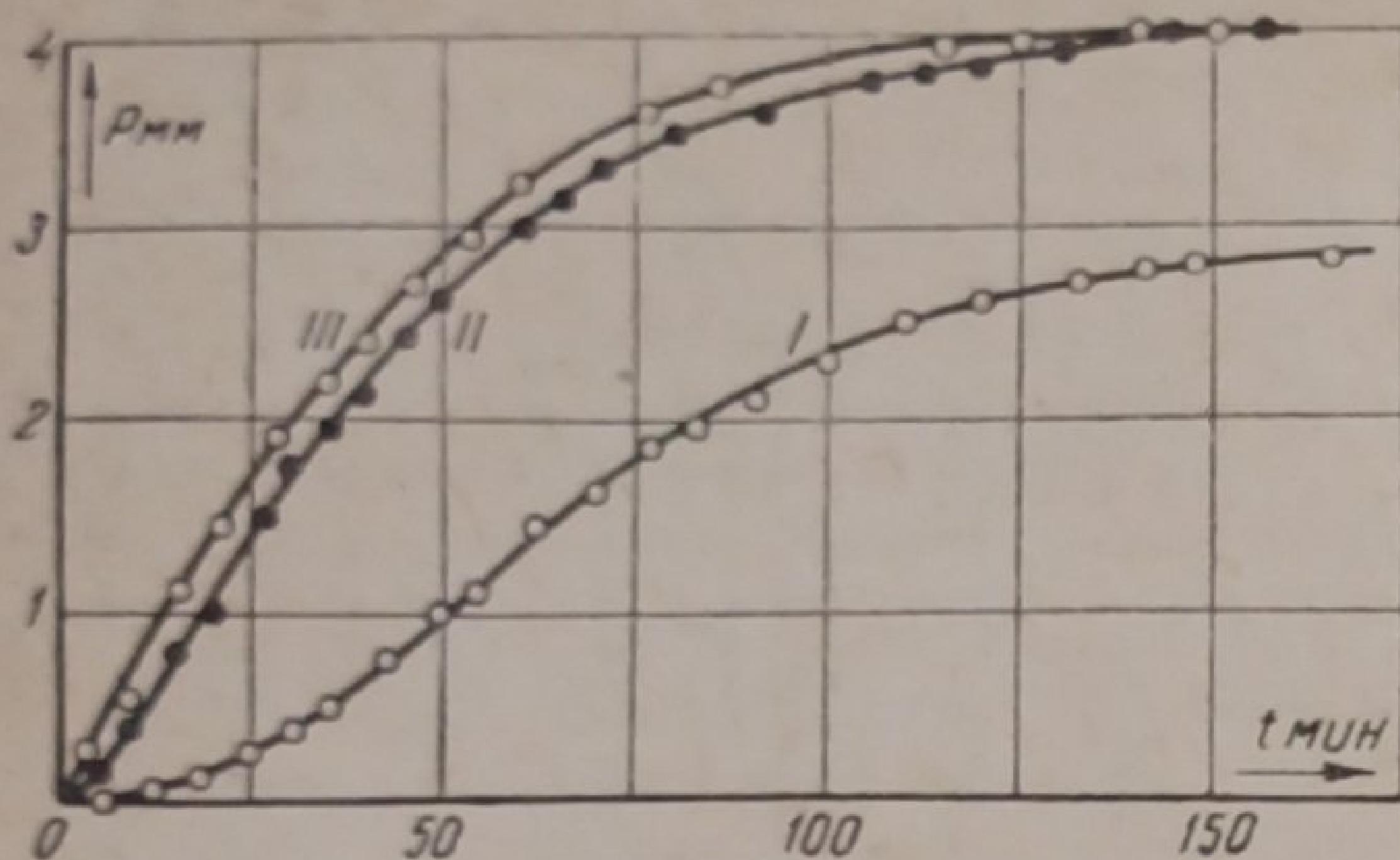


Рис. 3. Кривые разложения формиата никеля.  
I — чистый формиат никеля при 160°; II — чистый формиат никеля при 170°; III — формиат никеля с 11% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 170°

точки перегиба, соответствующей максимуму на кривой скоростей, скорость распада растет и, после достижения точки перегиба, падает.

На рис. 4 и 5 данные опытов, проведенных при 160 и 170°С, приведены в координатах  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  и  $t$ , где  $\Delta p$  — конечное небольшое приращение давления за интервал времени  $\Delta t$ . Кривые имеют типичный для топохимической реакции автокаталитический характер с максимумом скорости, высота и время достижения которого изменяются с температурой.

Скорость топохимической реакции, в зависимости от условий зарождения роста кристалликов новой фазы, может подчиняться различным кинетическим уравнениям. Чаще всего встречается рост скорости пропорционально квадрату времени. Этот закон соответствует постоянству линейной скорости роста кристалла или поликристаллического агрегата продукта реакции на готовых центрах в условиях, когда зарождением новых центров можно пренебречь. Как показывает более детальный анализ вопроса, квадратичный закон роста скорости при прерывистости роста кристаллов, обусловленный плоским зародышеванием, требует свободного роста кристаллика, отсутствия объемного зародышевания и локализации плоских зародышей роста по вершинам кристалла<sup>15</sup>.

Если к моменту начала реакции  $t=0$  имеются отдельные участки, на которых топохимический процесс уже прошел и создана граница раздела фаз, то, следовательно, имеются кристаллики продукта линейного размера  $r_0$ . Тогда, если считать линейную скорость продвижения границы раздела фаз в глубь превращающегося кристалла постоянной, к моменту времени  $t$  линейный размер кристаллика продукта

$$r_t = r_0 + \omega t, \quad (20)$$

где  $\omega$  — линейная скорость продвижения границы раздела<sup>16</sup>:

$$\omega = A \cdot e^{-E/RT}; \quad (21)$$

здесь  $A$  — постоянная величина;  $E$  — энергия активации;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абс. температура.

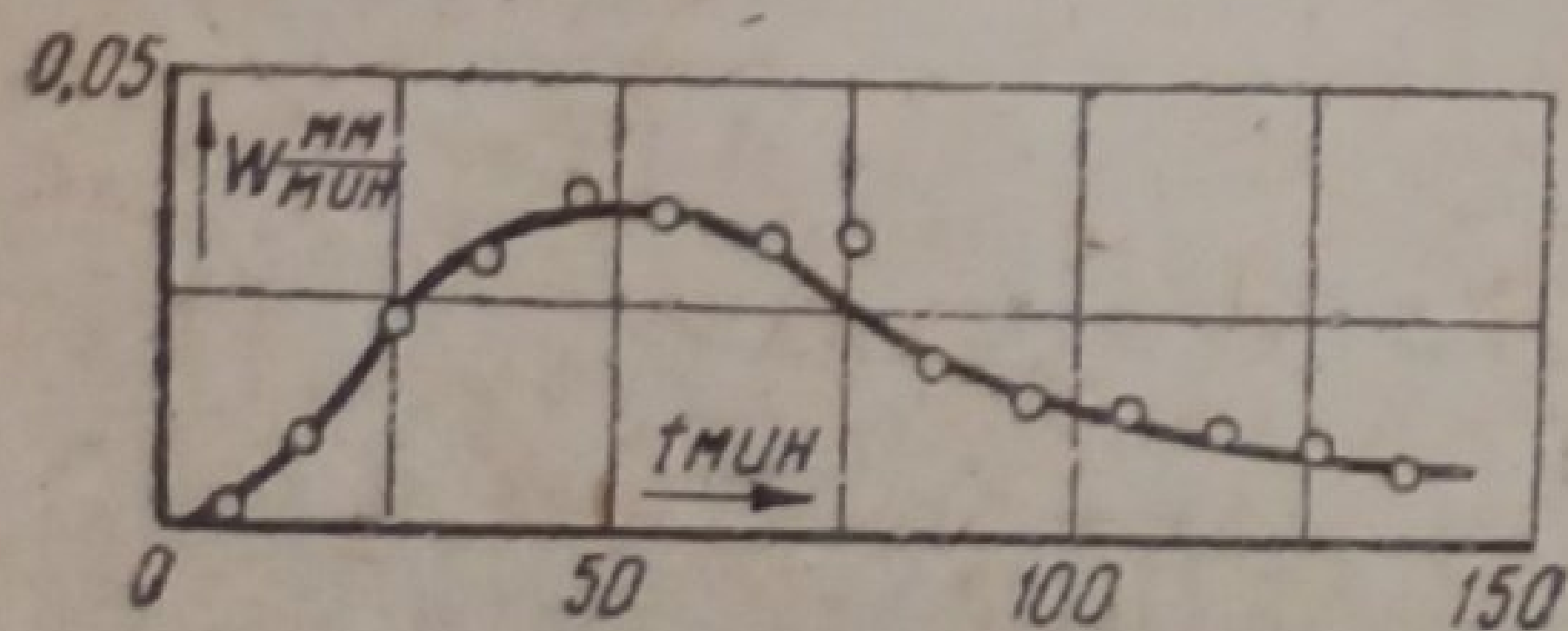


Рис. 4. Зависимость скорости разложения сухого формиата никеля в вакууме при 160° от времени

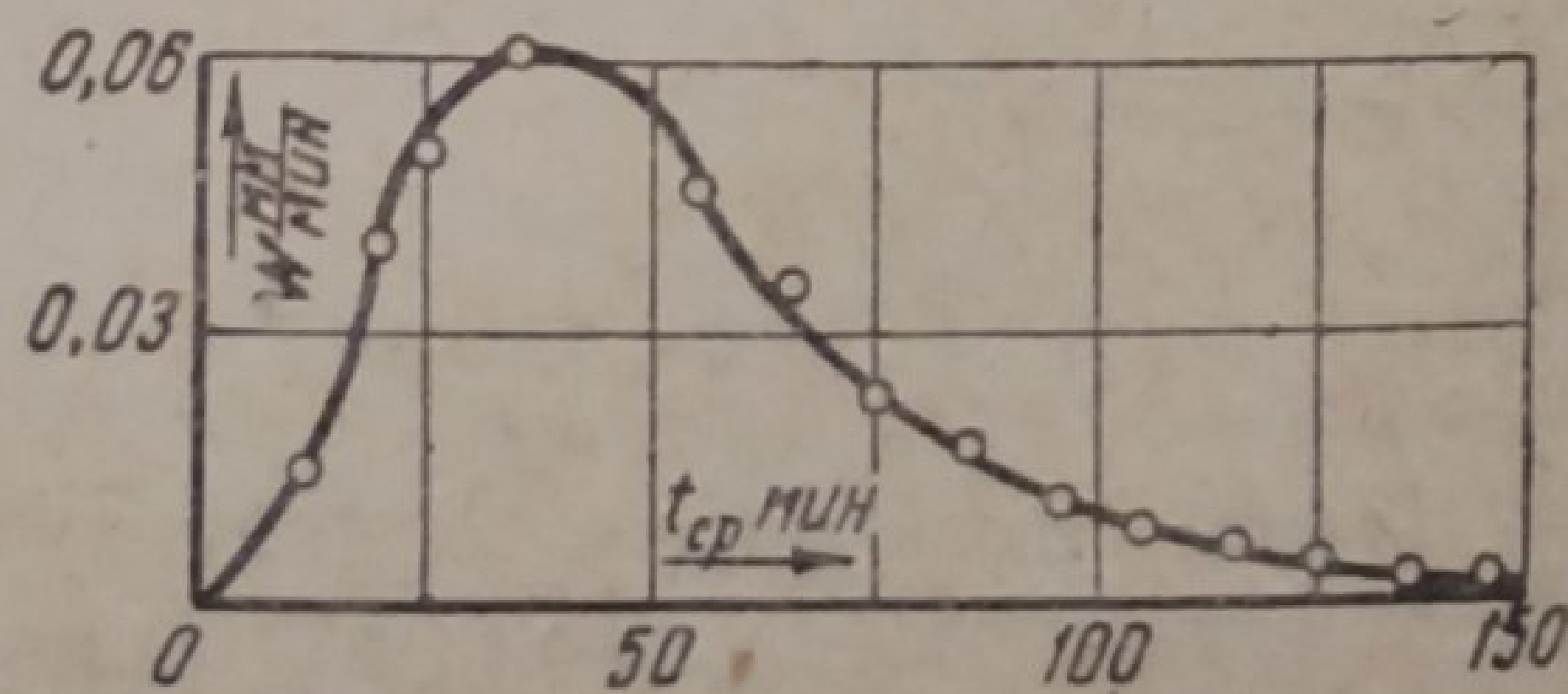


Рис. 5. Зависимость скорости разложения сухого формиата никеля в вакууме при 170° от времени



Принимая скорость топохимической реакции пропорциональной границе раздела фаз, получаем для единичного кристаллика:

$$x = k(r_0 + \omega t)^3, \quad (22)$$

$$\omega = \frac{dx}{dt} = 3k_1(r_0 + \omega t)^2. \quad (23)$$

Однако в случае, если количество разложенного вещества в начальный момент времени близко к нулю, то  $r_0 \cong 0$  и

$$\omega = \frac{dx}{dt} \cong k_2 t^2, \quad (24)$$

откуда

$$x_t \cong \frac{1}{3} k_2^1 t^3, \quad (25)$$

где  $x_t$  — количество вещества, прореагировавшее к моменту времени  $t$ . В нашем случае мерилем количества прореагировавшего вещества является давление  $p$  газообразных продуктов реакции. Наиболее удобными формами сопоставления с экспериментом являются формулы, непосредственно вытекающие из (22) и (24):

$$\sqrt[3]{p} = a + \beta'' t, \quad (26)$$

$$\frac{\omega}{t} = k_2 \cdot t. \quad (27)$$

Совершенно такие же уравнения получаются и для поликристаллических агрегатов в случае свободного роста большого числа одинаковых кристаллов. На рис. 6, 7 и 8 представлены результаты пересчета опытов, приведенных при 160 и 170° по этим уравнениям.

Как видно из этих рисунков, уравнения прекрасно выполняются. Отсюда следует, что распад формиата никеля протекает посредством развития начальных зародышевых центров.

Независимо от детального механизма роста кристалликов, по чисто геометрическим соображениям следует ожидать выполнения уравнения

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^{2/3} \quad (28)$$

с момента покрытия кристалла исходного вещества (формиата) коркой продукта реакции (никель). Этот момент примерно совпадает с моментом максимума скорости. Отклонения возможны в условиях, когда кристаллики продукта, возникающие на поверхности, или число центров, приходящихся на один кристалл исходного соединения, крайне малы. Кроме этих микроскопических условий, делающих уравнение неприменимым даже к отдельному кристаллику, искажения возможны также и вследствие полидисперсности исходного порошка, которая будет приводить к неравномерному окончанию реакции в разных кристалликах, т. е. к изменению их числа в конце процесса. Это будет создавать отклонение от уравнения (28) в сторону более высоких значений показателя при  $(a - x)$ . Затем, в конце возможны осложнения из-за затруднительности диффузии. Поэтому самые конечные участки кинетических кривых для топохимических реакций порошков, как правило, плохо укладываются в простейшую топохимическую формулу.

В нашем случае мы имеем вполне типичную картину, как показывают рис. 8а и 8б, на которых по оси ординат нанесены значения скоростей реакции, а по оси абсцисс — значения  $(a - x)^{2/3}$ . На значительном участке кинетика подчиняется уравнению (28), однако самые последние точки [при значениях  $(a - x) \sim 0,3$  для опыта № 12, в котором  $a$  эквивалентно 3,8, что отвечает  $\sim 8\%$ ] не укладываются на прямую.

Среди практиков жирового дела неоднократно подымался вопрос о возможном влиянии сульфата натрия, остающегося в формиате при



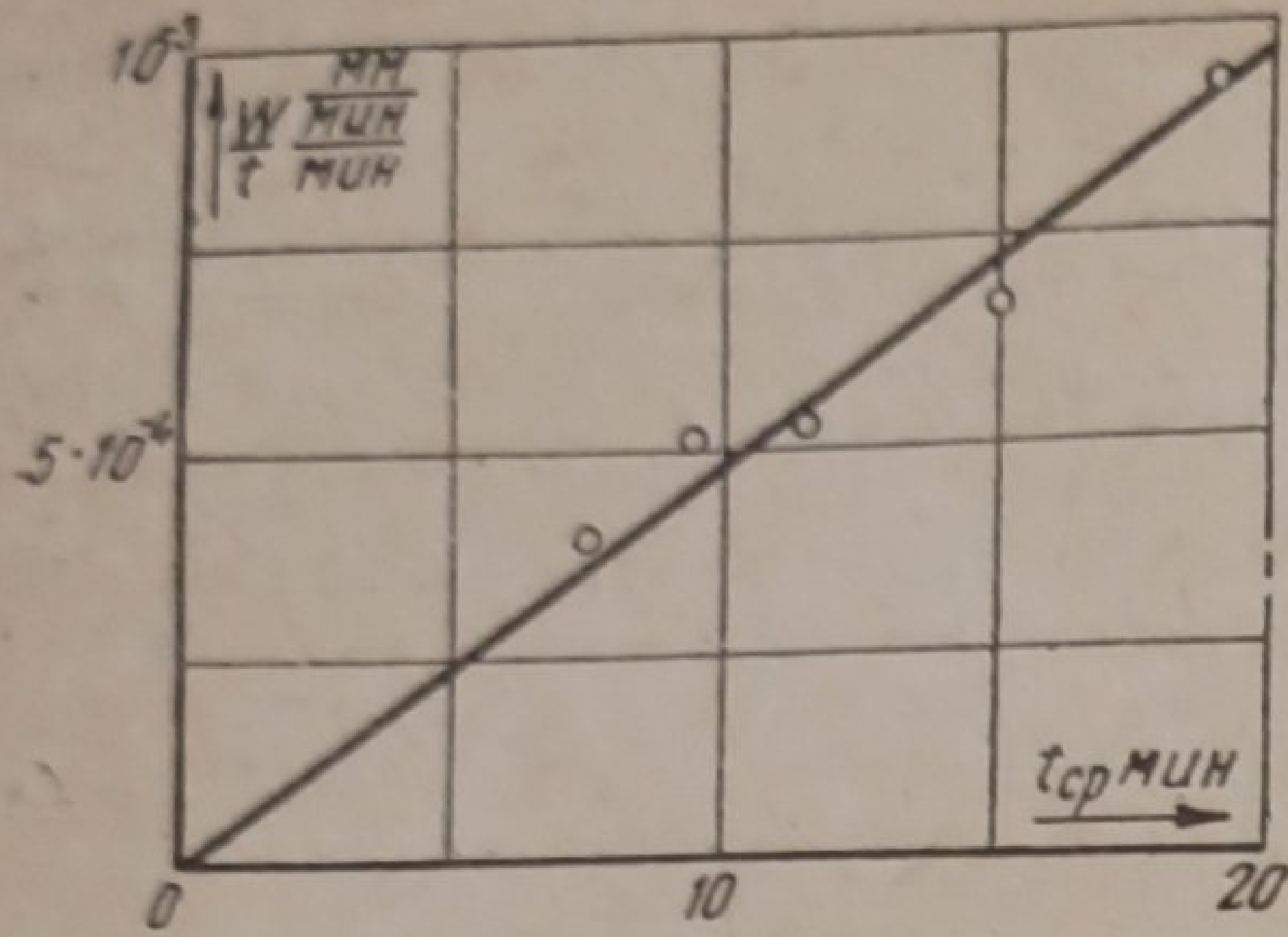


Рис. 6. График  $\frac{W}{t}$  ;  $t$  разложения сухого формиата никеля в вакууме

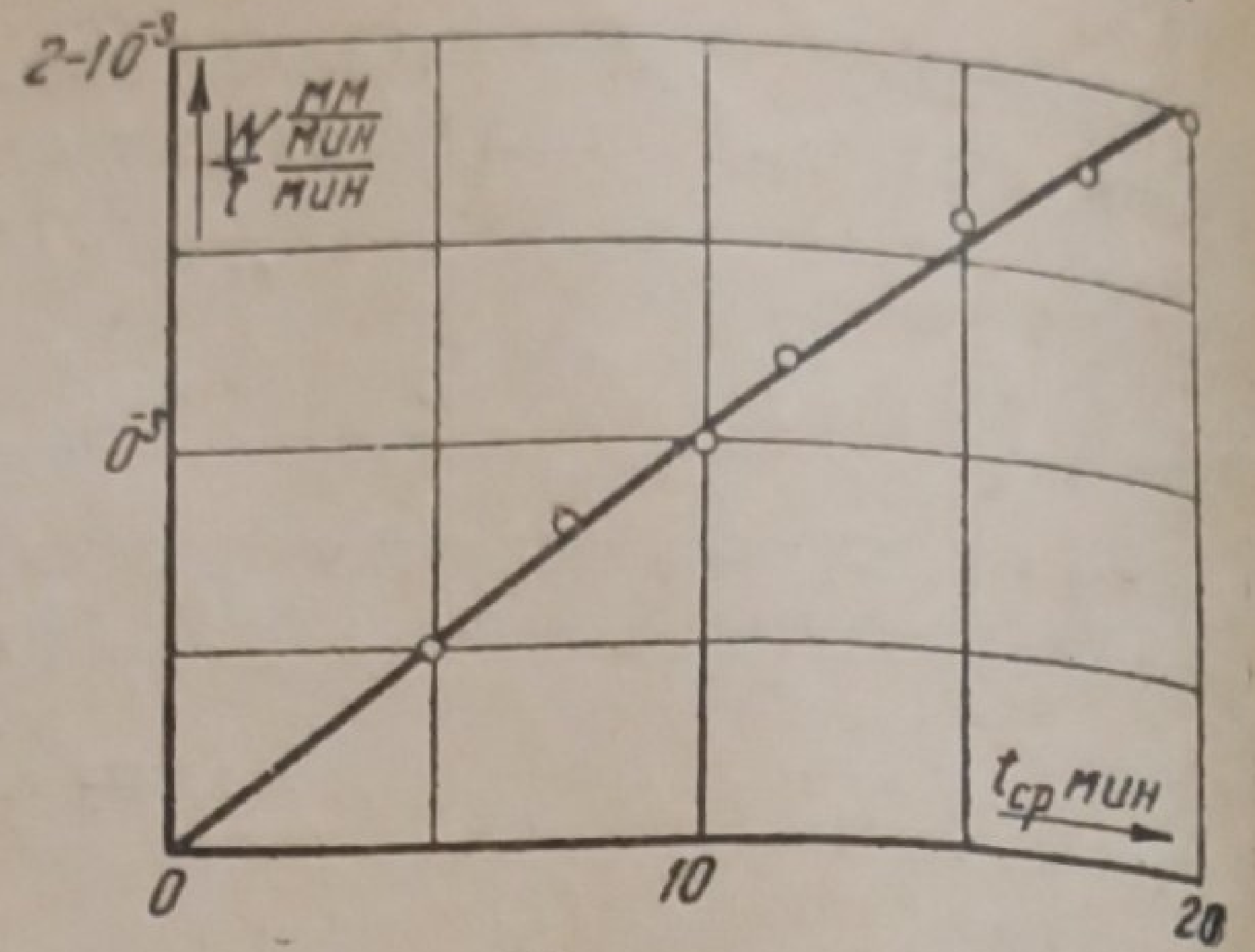


Рис. 7. График  $\frac{W}{t}$  ;  $t$  разложения сухого формиата никеля в вакууме при 170° (до максимума скорости)

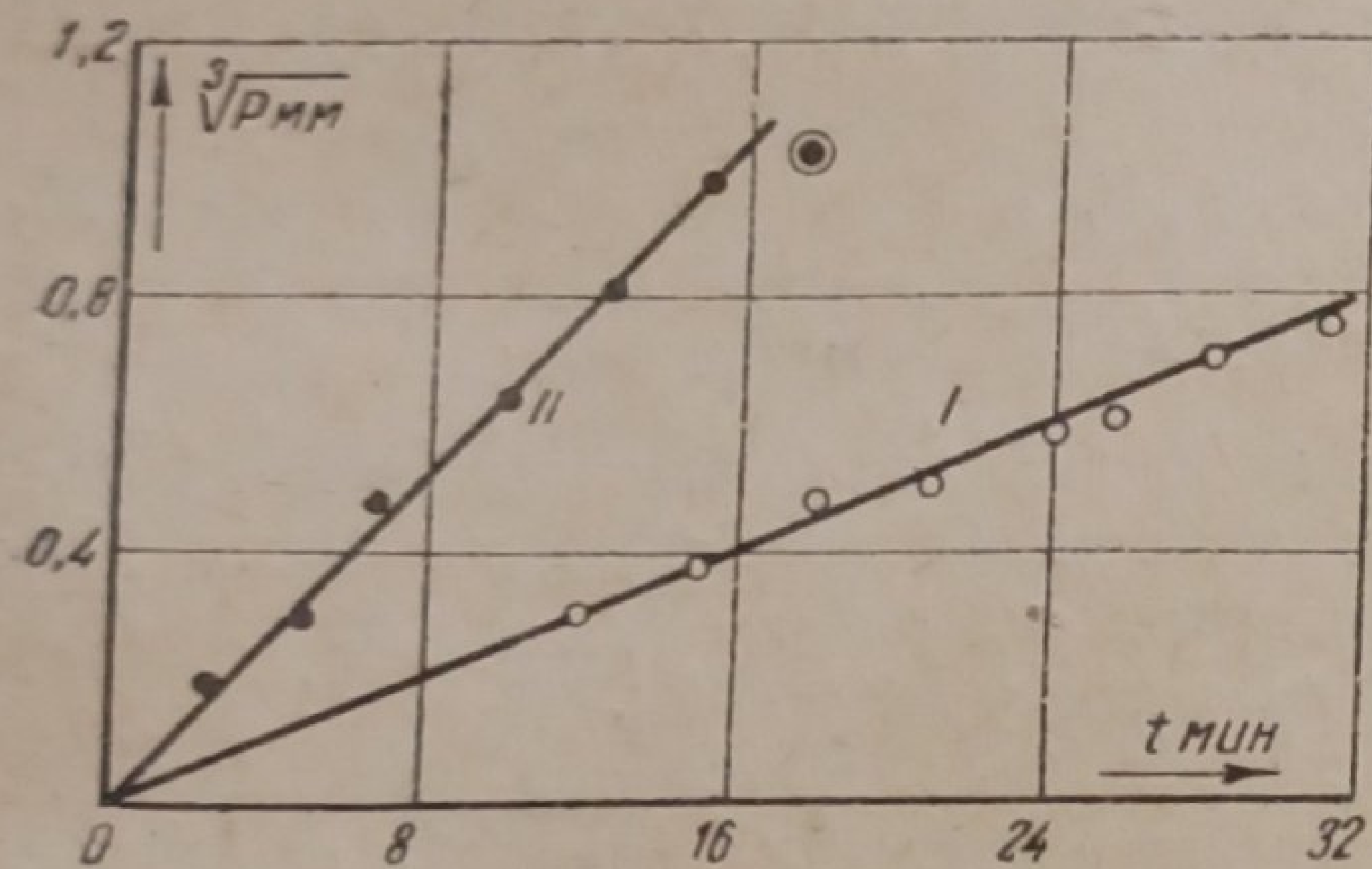


Рис. 8. График  $\sqrt[3]{P}$  ;  $t$  разложения сухого формиата никеля в вакууме при 160 и 170° (до максимума скорости)

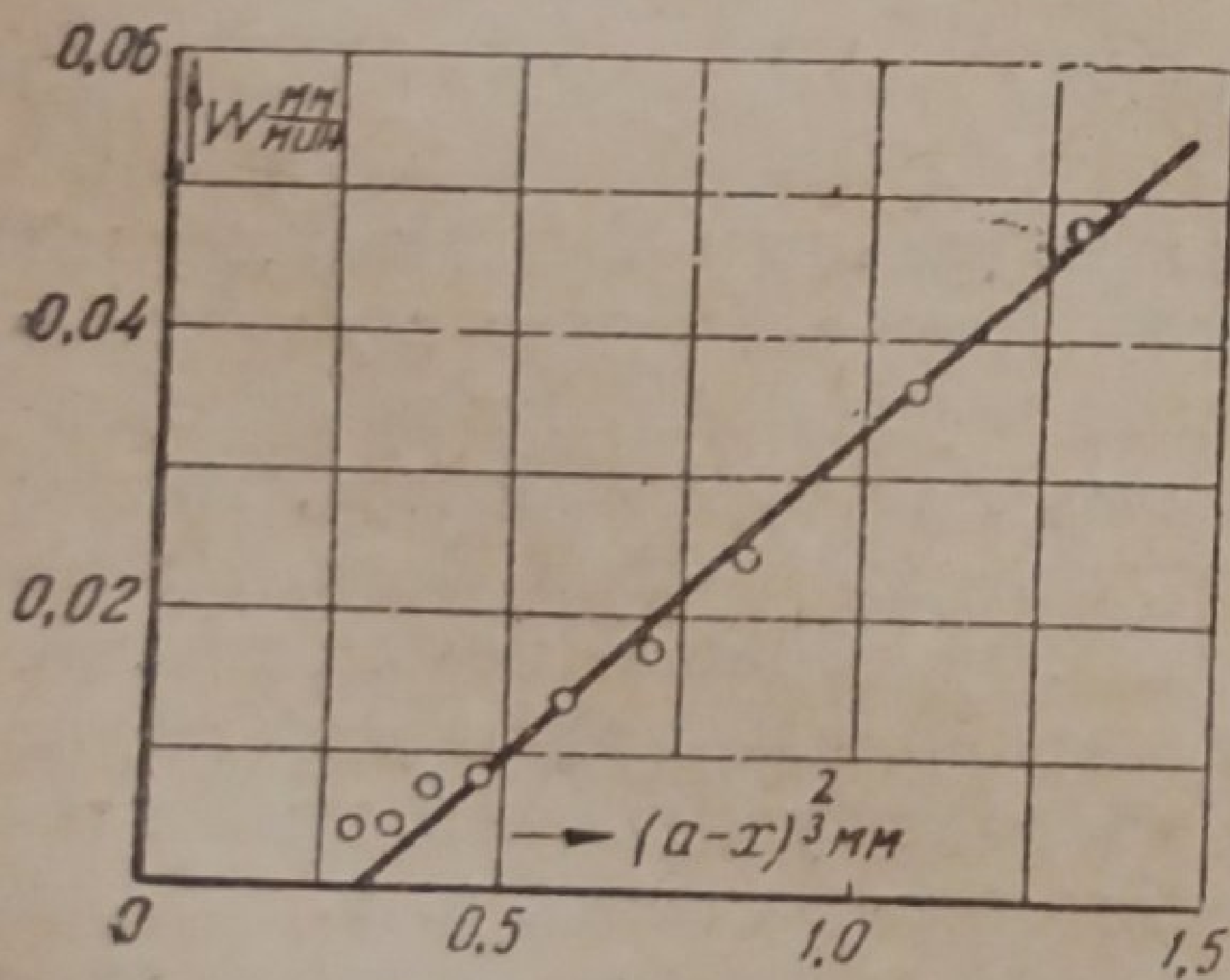


Рис 8 а. График  $W$ ;  $(a-x)^{2/3}$  разложения сухого формиата никеля (в вакууме скорости)

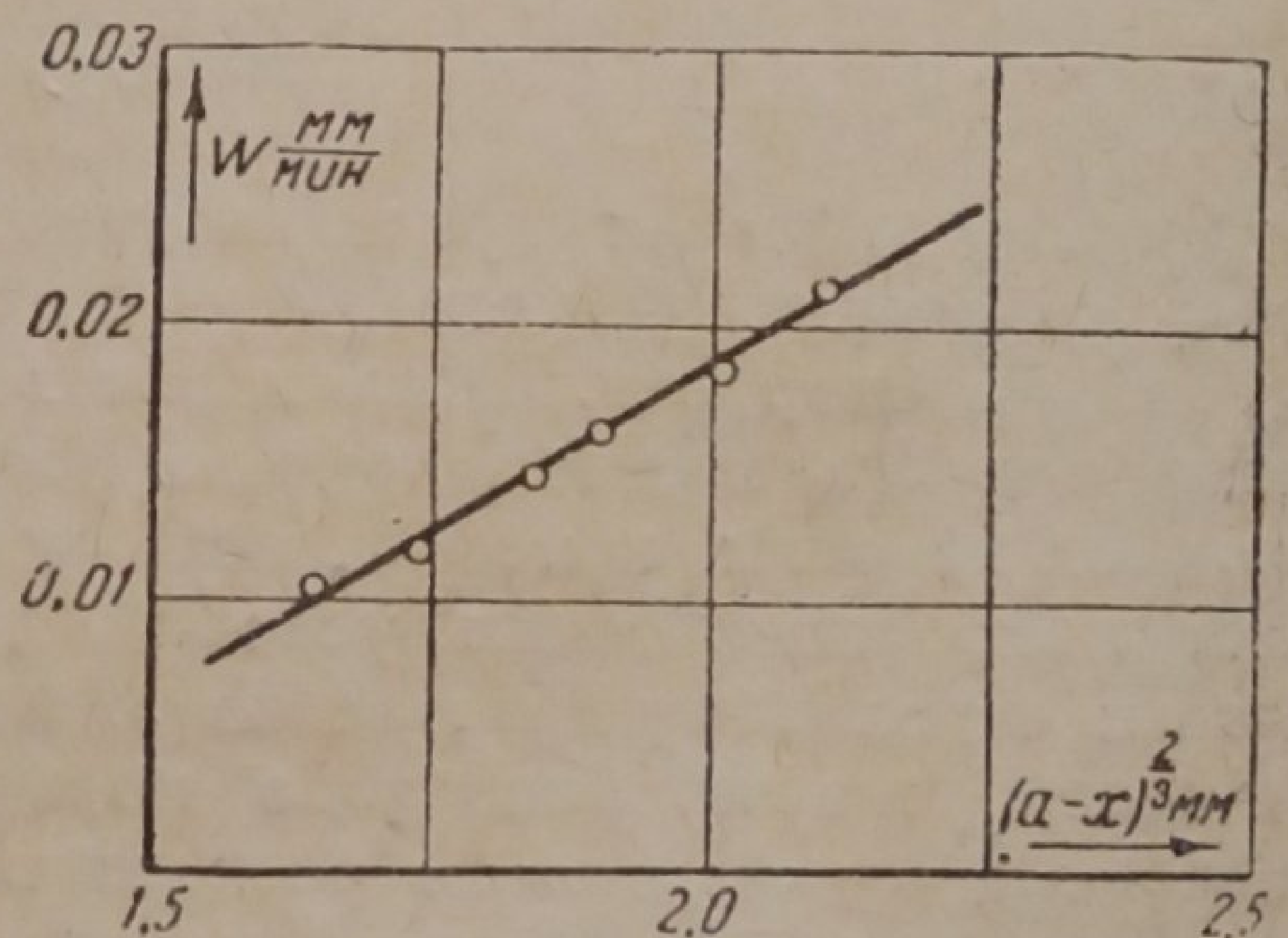


Рис. 8 б. График  $W$ ;  $(a-x)^{2/3}$  разложения сухого формиата никеля в вакууме при 170° (после максимума скорости)

его неполном отмывании, на разложение формиата никеля и активность получаемого катализатора. В виду заметной растворимости формиата никеля, полное удаление сульфата связано с значительными потерями формиата никеля. Поэтому представлялось существенным выяснить реальность этих отасений. С этой целью исследовалось влияние сульфата натрия на кинетику распада и на активность формиатного катализатора. Результаты опытов по кинетике распада сухого формиата никеля, содержащего значительную примесь сульфата натрия (11%), показывают



отсутствие сколько-нибудь существенного влияния сульфата на тип кинетических кривых и абсолютные значения постоянных в уравнениях, описывающих эти кривые. Приведем для иллюстрации этого положения рис. 3, на котором, с поправкой на разницу в навесках, на один и тот же график нанесены данные по разложению при  $170^{\circ}\text{C}$  чистого формиата никеля и загрязненного сульфатом (11%) (кривая III). В пределах ошибки опыта эти кривые совпадают.

Ниже будет показана нечувствительность и каталитической активности никелевых формиатных катализаторов к присутствию таких количеств сульфата натрия. Последний, повидимому, можно считать индифферентной примесью, не оказывающей заметного влияния на свойства и поведение контакта. Как уже отмечалось выше, для пиролиза формиата никеля возможны два основных направления, из которых первое сопровождается выделением углекислоты и водорода, а второе выделением тройной смеси: окись углерода, водяной пар и углекислый газ. Представлялось интересным выяснить, с какой из этих двух реакций мы имеем дело в первую очередь и, если одновременно протекают оба процесса, то хотя бы приблизительно выяснить, в каком соотношении друг к другу. С этой целью в специальных опытах по разложению сухого формиата никеля при пониженном давлении измерялось содержание окиси углерода и углекислого газа. Эти измерения показали, что в наших условиях явно преобладает первый процесс, не сопровождающийся выделением окиси углерода: последняя составляет не свыше 10% всей газовой смеси, т. е. реакция примерно на 75% идет в направлении I и не более, чем на 25%, в направлении II.

2) Распад формиата в масле. При практическом осуществлении гидрирования на формиатном никеле последний готовится пиролизом соли, погруженной в масло. При этом, за счет добавляемого извне водорода и водорода продуктов реакции происходит гидрирование масла. Взвесь металла в этом прогидрированном масле и является катализатором в собственном смысле слова, добавляемым к свежим порциям гидрируемого жира.

Представлялось интересным изучить кинетику разложения формиата в масле и попытаться установить, с какими изменениями кинетики процесса разложения связано повышение активности катализаторов, получаемых таким путем. Как показано ниже, наличие масла при разложении формиата сдвигает область реакции в сторону более высоких температур, примерно на  $50^{\circ}\text{C}$ . Так, вместо температуры в  $160^{\circ}\text{C}$ , при которой максимум скорости распада сухого формиата никеля достигается, примерно, через 50 мин., в случае разложения в масле такая длительность периода саморазгона наблюдается лишь около  $200^{\circ}\text{C}$ . Опыты по разложению формиата в масле проводились при  $200$  и  $240^{\circ}\text{C}$ . Зависимость скорости реакции распада формиата от времени для этих двух температур изображена на рис. 9 и 10. Как видно из этих рисунков, здесь, как и в случае разложения сухого формиата, наблюдается довольно

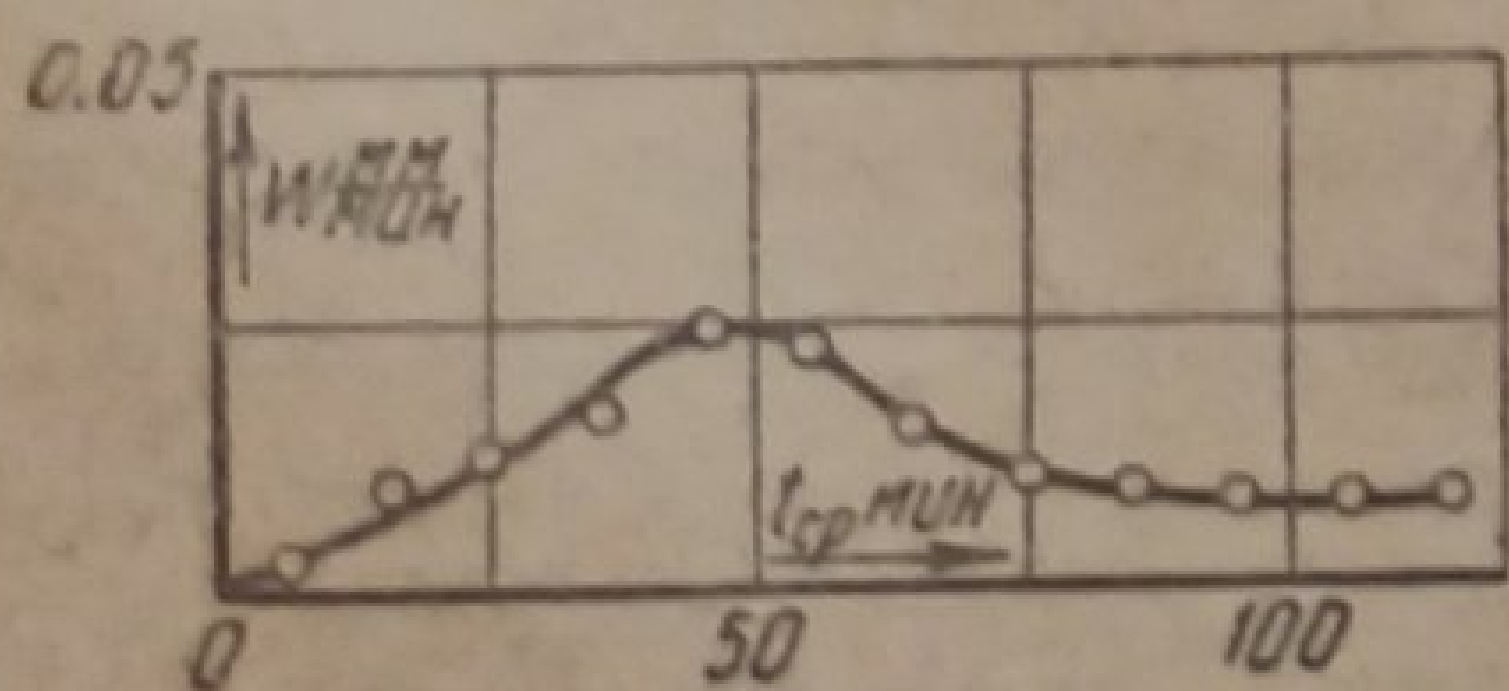


Рис. 9. Зависимость скорости разложения формиата никеля в масле при  $200^{\circ}$  от времени

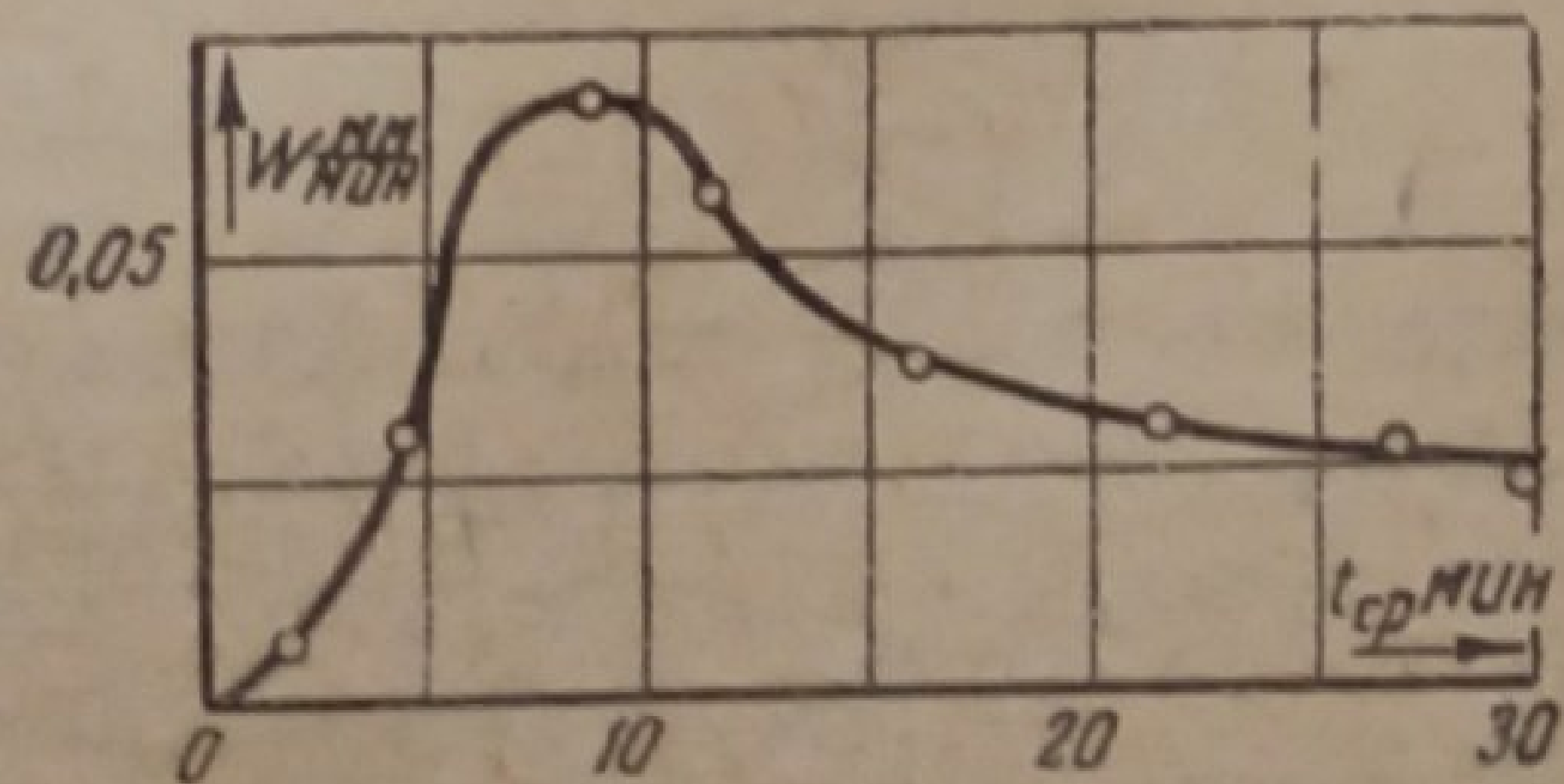


Рис. 10. Зависимость скорости разложения формиата никеля в масле при  $240^{\circ}$  от времени



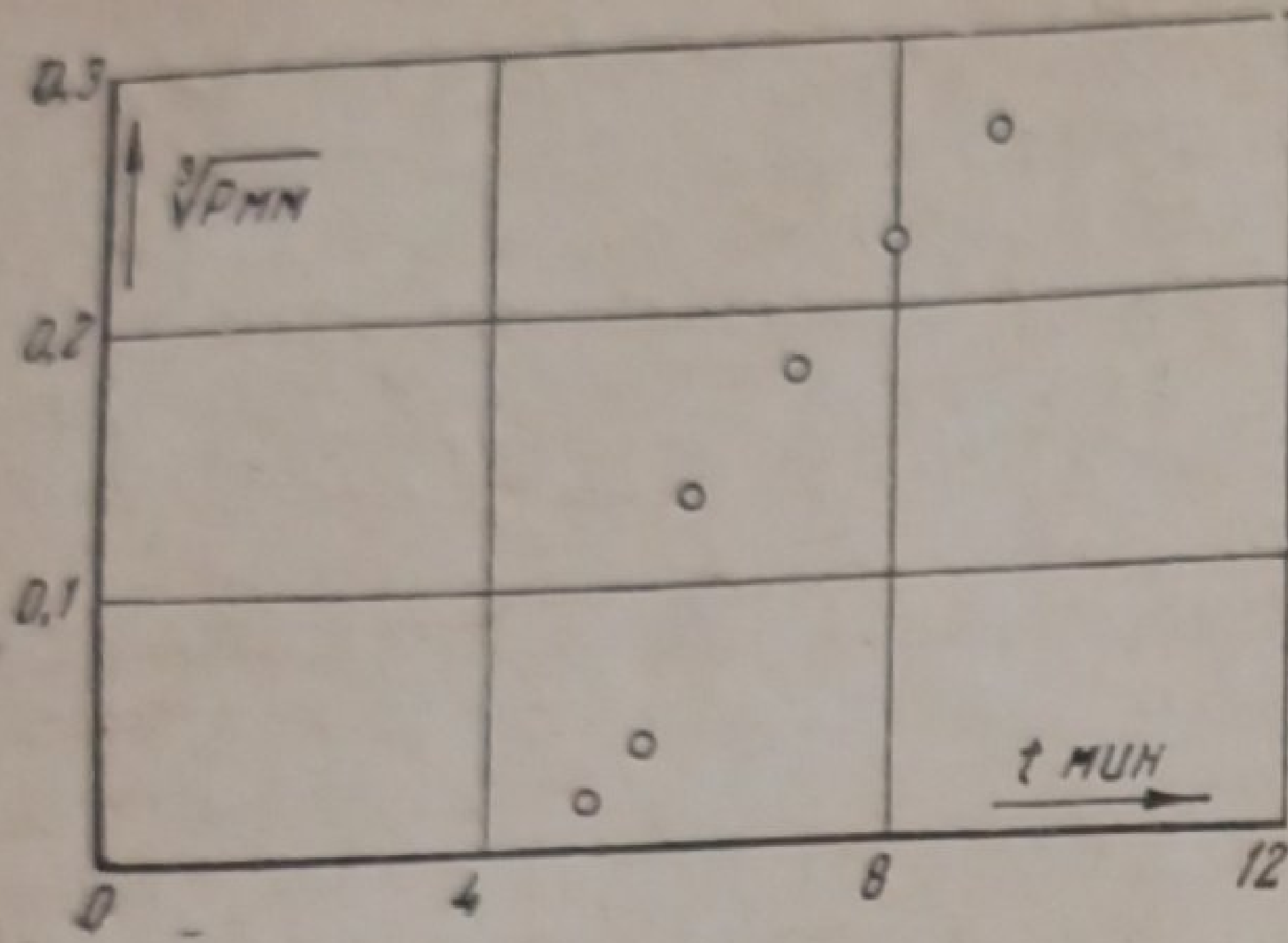


Рис. 11. График  $\sqrt{p}$ ;  $t$  разложения формиата никеля в масле при  $200^\circ$

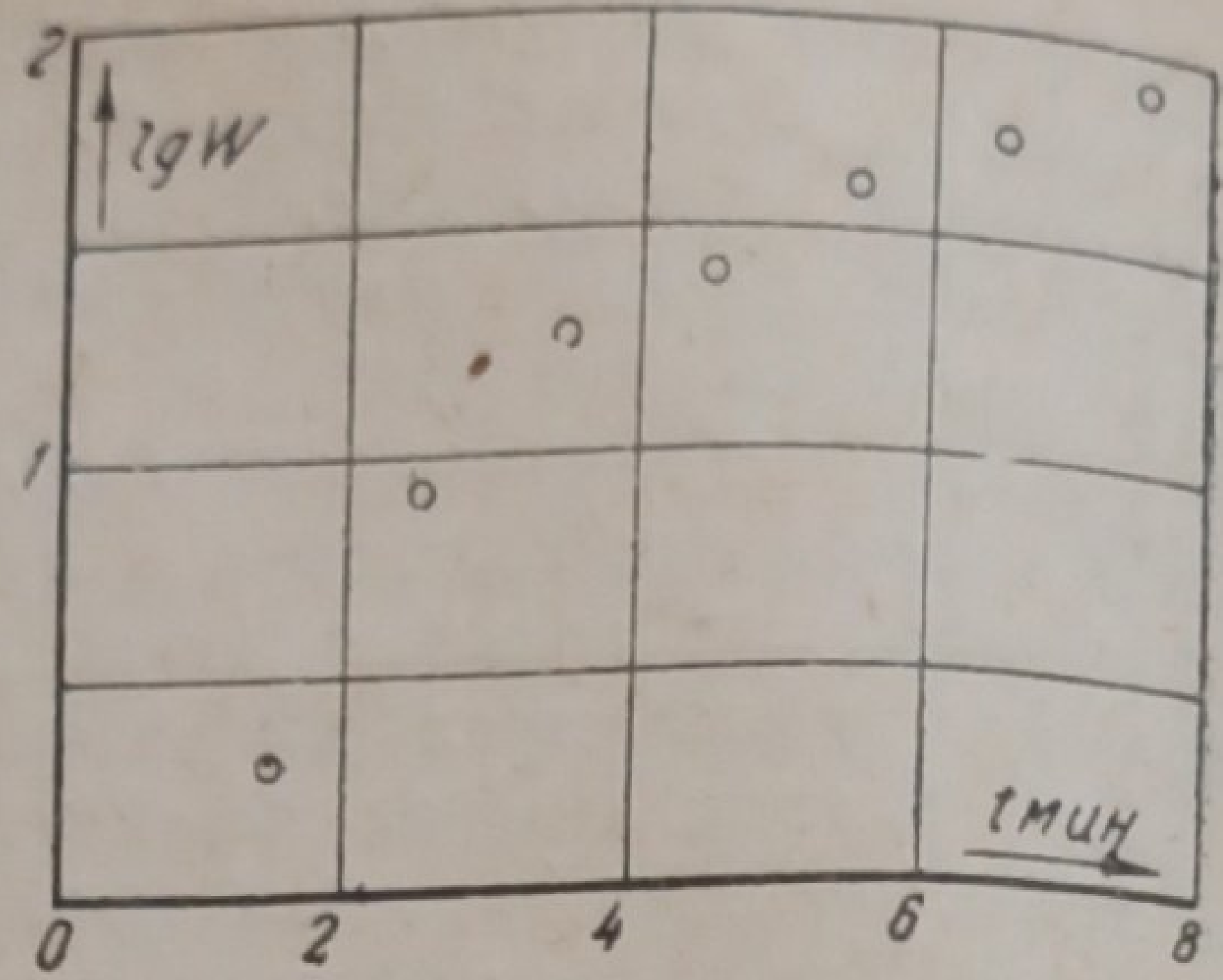


Рис. 12. График  $\lg W$ ;  $t$  разложения формиата никеля в масле при  $200^\circ$

резкий сдвиг положения максимумов скорости с ростом температуры. Так, при  $200^\circ\text{C}$  скорость разложения достигает своей максимальной величины за 50 мин., тогда как при  $240^\circ\text{C}$  максимальное значение скорости мы наблюдаем уже по истечении 8 мин. Также наблюдается различие в абсолютной высоте максимумов при этих двух температурах.

Гораздо существеннее изменение типа кинетических кривых. К опытам, проведенным в масле, не применимы ур-ния (24) и (28), прекрасно описывающие период роста и уменьшения скорости разложения сухого формиата. Это очевидно хотя бы из рис. 11, на котором результаты одного из опытов, выполненных при  $200^\circ\text{C}$ , нанесены в координатах  $p^{1/2}$  и  $t$ . Отклонения кинетики от уравнения (24) могут иметь различный характер: с одной стороны, при прерывистом росте с плоским зародышеванием по ребрам и граням, вместо (24) появляются экспоненциальные уравнения и близкие к ним<sup>15</sup>, которые эквивалентны ряду

$$p = a_0 + ax + \beta x^2 + \dots \quad (29)$$

В этом случае двучлен, содержащий  $x$  в первой степени, или трехчлен с показателями  $n$  и  $n+1$  при  $x$ , могут описывать только некоторую небольшую часть кривых роста.

На рис. 12 показаны результаты пересчета опытных данных по экспоненциальному уравнению. Как легко видеть, и это сопоставление не дает хороших результатов.

Вторым источником отклонений является объемное зародышевание. Как это было показано Измайловым<sup>15</sup> и Рогинским<sup>16</sup>, участие объемного зародышевания вызывает появление слагаемого с показателем степени, на единицу превышающим показатель временной зависимости количества превращенного вещества при росте. Однако, как ясно из рис. 13, и в это уравнение данные не могут быть уложены.

Весьма приличные результаты дает сопоставление с двухчленной формулой:

$$W = At^3 - Bt^4. \quad (30)$$

Это ясно из рис. 14 и 15, на которых  $\frac{W}{t^3}$  нанесено как функция  $t$ . На получающуюся таким путем прямую прекрасно укладываются все опытные точки. Уравнение этого типа в свое время выводилось Ерофеевым<sup>17</sup> для одной весьма специальной геометрической модели.

Эта модель, являющаяся для нашего случая маловероятной, оставляет полностью открытым вопрос о причине такой специальной геометрии в присутствии масла — при простой топохимичности в его отсутствии. Как указывалось уже в одной из предыдущих публикаций<sup>15</sup>, более есте-



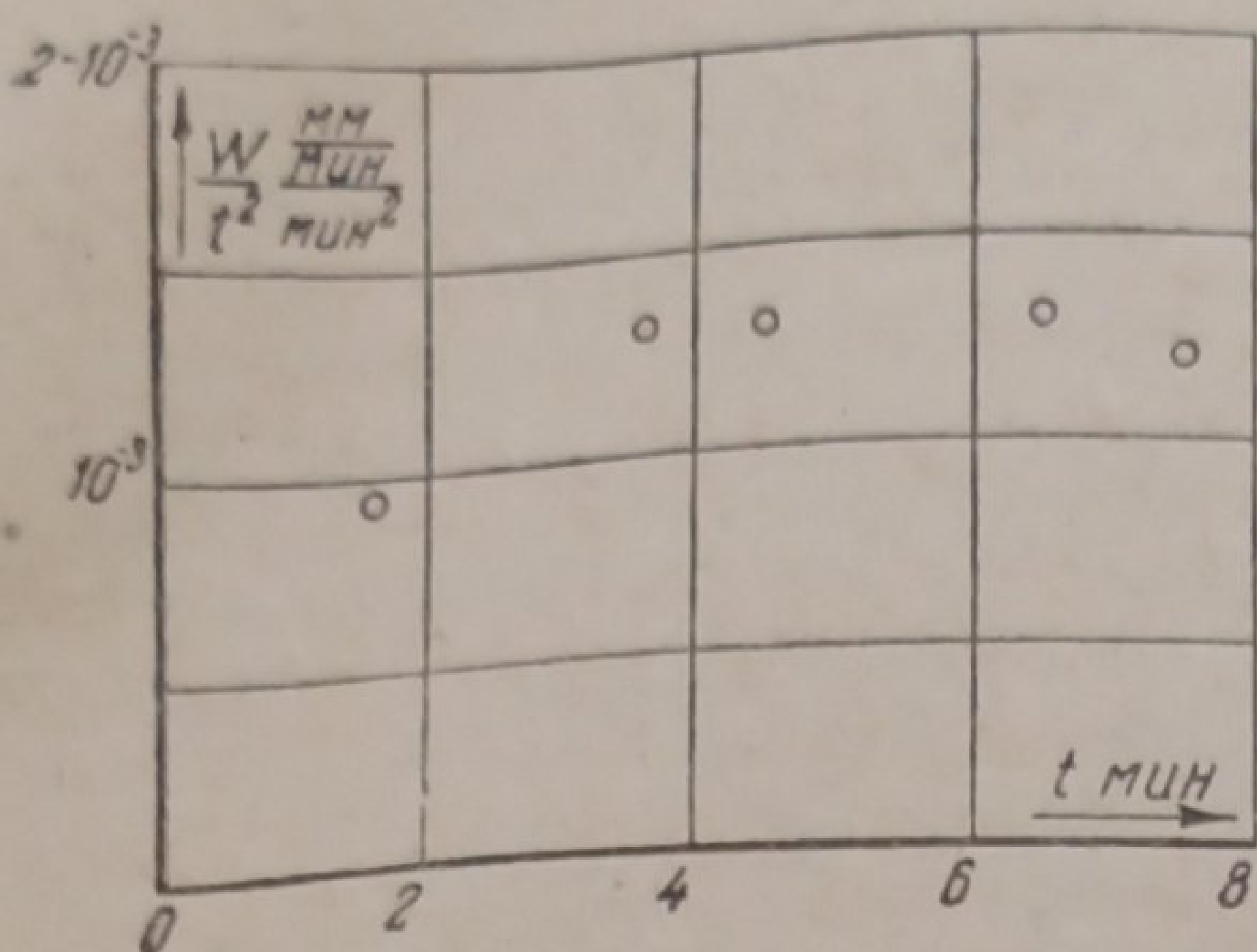


Рис. 13. График  $\frac{W}{t^2}$ ;  $t$  разложения формиата никеля в масле при  $200^\circ$

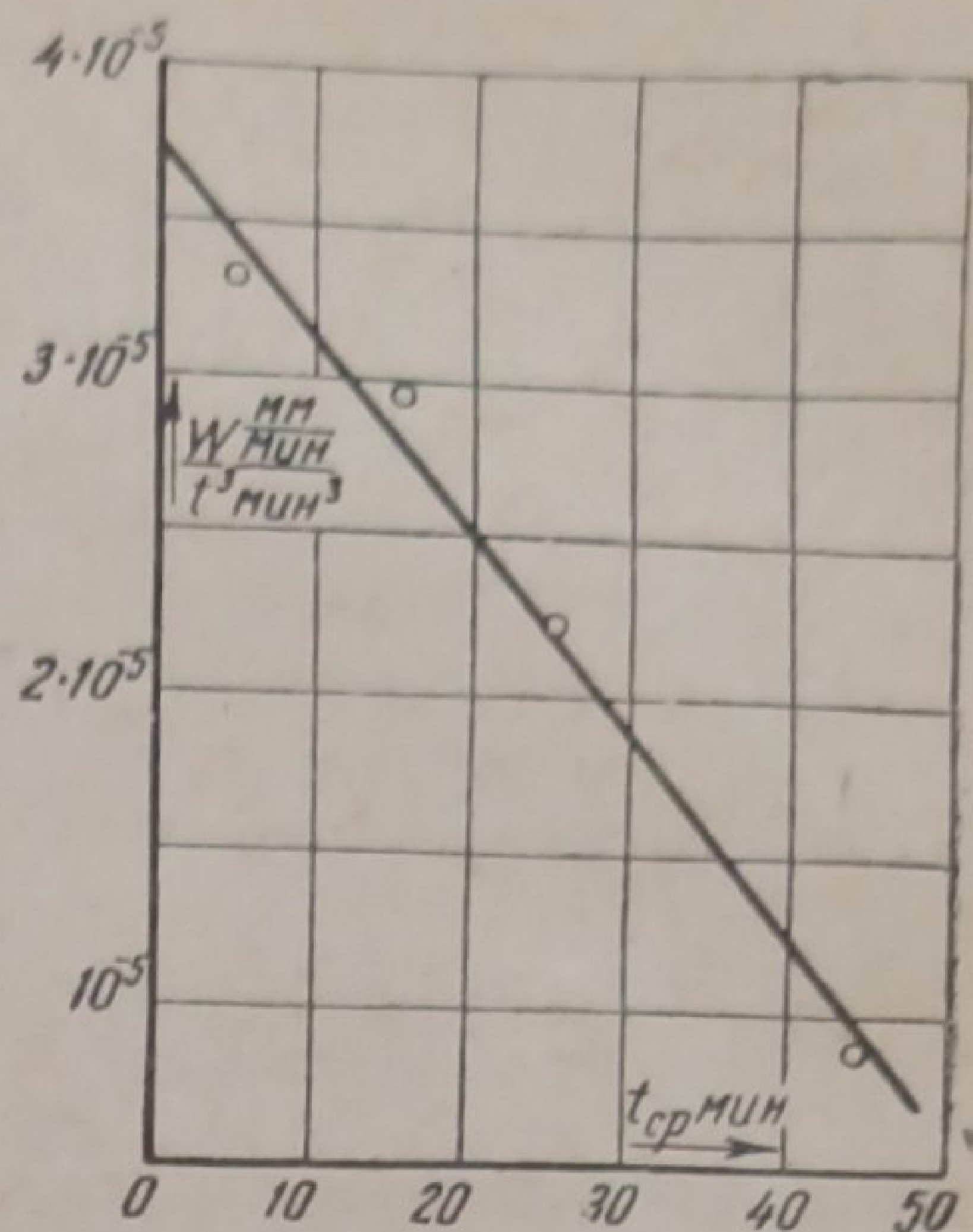
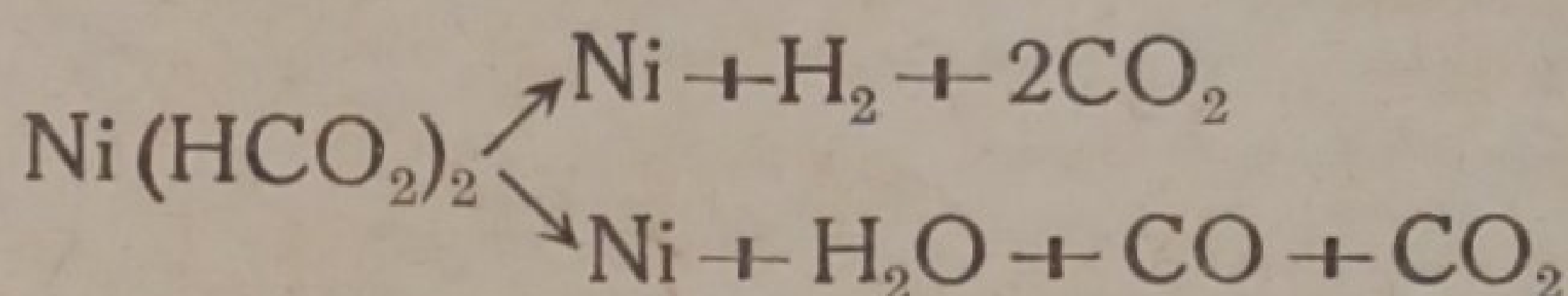


Рис. 14. График  $\frac{W}{t^3}$ ;  $t$  разложения формиата никеля в масле при  $200^\circ$

ственным будет следующее объяснение, отправляющееся от представления о тормозящем действии масла на топохимическую реакцию, — представления, вытекающего непосредственно из необходимости значительного повышения температуры для достижения эквивалентных скоростей.

Допустим, что закон роста кристаллика никеля за счет топохимической реакции



в масле тот же, что и без него, т. е. скорость роста пропорциональна  $t^2$ , но при этом масло обладает способностью отравлять зародыши кристаллизации, нарушая их контакт с солью. Тогда в первую очередь будут блокированы исходные поверхностные центры реакции, на которых начинается распад сухой соли, так как они доступнее всего отравлению. Вследствие этого реакция будет идти, в основном, за счет центров, возникающих вновь по законам вероятности и растущих далее внутри кристаллов формиата никеля. Если время от появления некоторого центра до момента наблюдения обозначим  $\theta$ , то суммарное количество металла, накопившееся к моменту  $t$ , будет равно:

$$\int_0^t A(t-\theta)^2 d\theta, \quad (31)$$

где  $t$  — время наблюдения от начала опыта.

Уравнение построено на предположении о постоянстве числа новых зародышей, возникающих в единицу времени, что, вообще говоря, неверно, так как поверхность и объем исходной соли по мере хода разложения уменьшаются.

Проведя интегрирование, получим:

$$x \cong \frac{1}{3} A \cdot t^3. \quad (32)$$

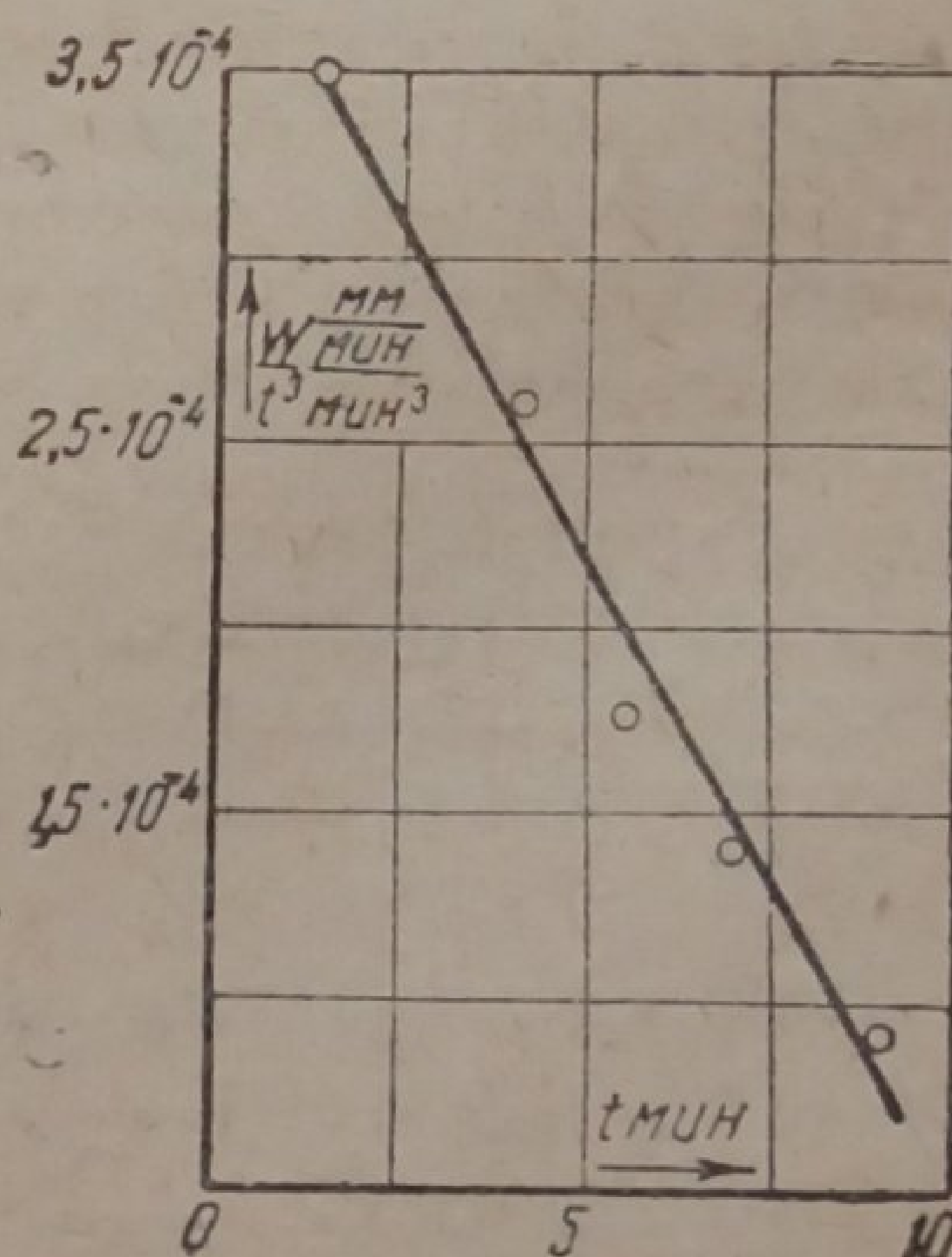


Рис. 15. График  $\frac{W}{t^3}$ ;  $t$  разложения формиата никеля в масле при  $240^\circ$



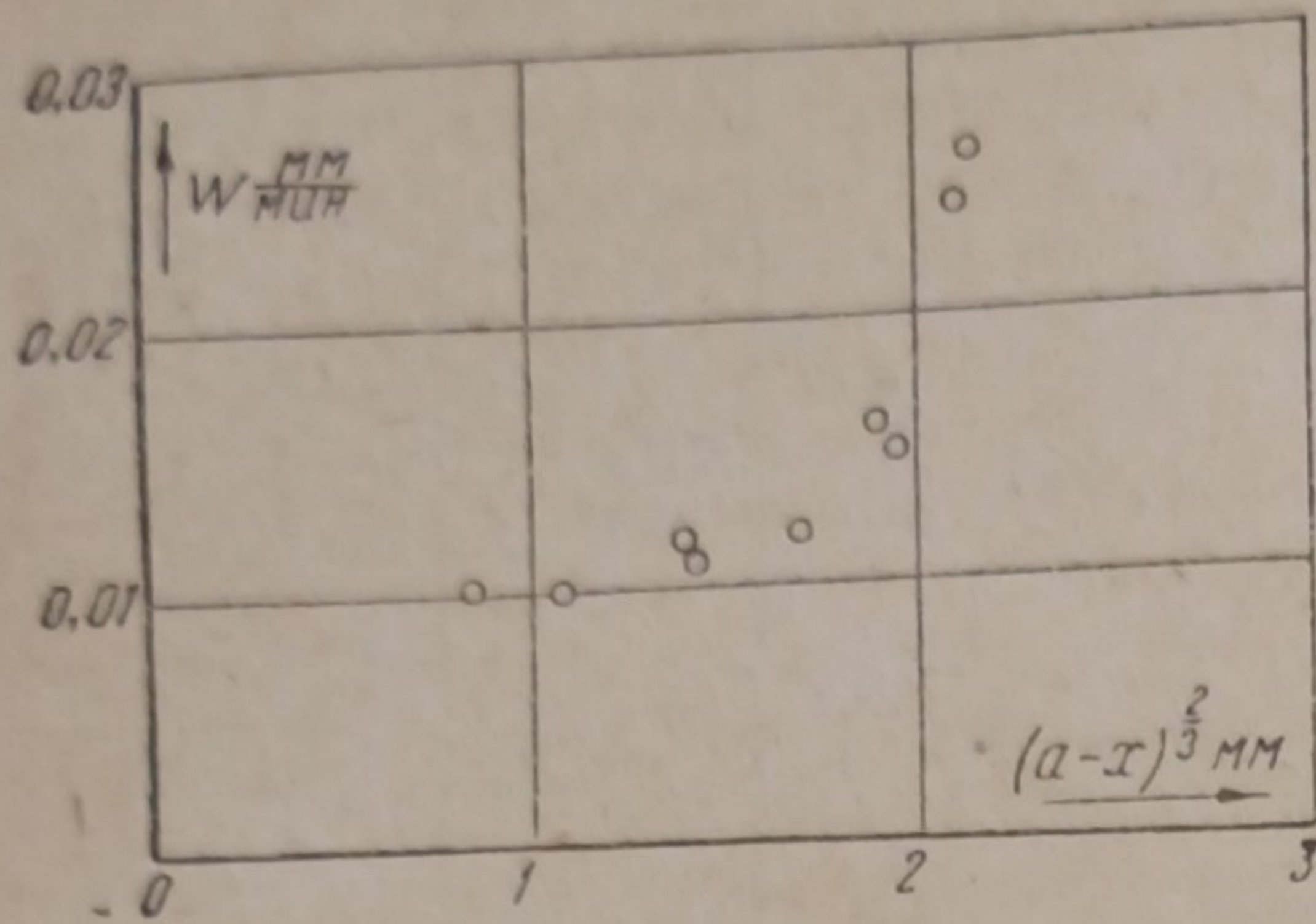


Рис. 16. График  $W$ ;  $(a-x)^{2/3}$  разложения формиата никеля в масле при  $200^\circ$

границу металл/соль, создает непроницаемую для химической реакции прослойку. Тогда убыль скорости за счет отравления будет равна:

$$-\int_0^t B(t-\theta)^2(t-\theta) d\theta \cong -\frac{1}{4} B \cdot t^4. \quad (33)$$

С помощью этой гипотезы мы получаем нужное нам уравнение, которое не должно в общем случае быть вполне строгим, так как вывод его основан на далеко идущих упрощениях. В случае его правильности, распад в присутствии масла должен сопровождаться значительным уменьшением размеров микрочастиц никеля, образующих зерно катализатора. Одновременно легко объясняются замедление распада в масле и повышенная активность препаратов, полученных в масле, о которой будет сказано ниже.

Для окончательного выбора между этим объяснением и геометрическим толкованием уравнения в духе схемы Ерофеева намечается рентгенографическое измерение дисперсности никеля, полученного в вакууме и в масле, и сравнение теплот активации этих процессов.

Мы отмечали уже, что при любой конкретной модели свободного роста кристаллов, а также при любых геометрических моделях, с момента образования сплошной оболочки продуктов реакции процесс должен протекать пропорционально внешней поверхности кристаллов, т. е. пропорционально  $(a-x)^{2/3}$ . В случае блокировки границы раздела этот вывод может сделаться неправильным, так как величина блокируемой площадки может быть функцией площади грани неразложившегося ядра кристалла и размеров кристаллика генерированного никеля, и объемное зародышевание может сохранить самостоятельное значение. Как показывает пересчет падающей ветви кривых, они не подчиняются уравнению (28) (см. рис. 16), что также говорит в пользу нашего толкования.

Непосредственным подтверждением правильности этой трактовки является образование неоседающей полуколлоидной взвеси высокодисперсного металлического никеля при распаде формиата никеля в масле, неоднократно наблюдавшееся нами в наших экспериментах.

#### Лабораторные опыты по регулированию активности формиатного никелевого катализатора

Изложенные выше данные позволяли примерно оценить значение основных факторов генезиса. Тем самым была подготовлена почва к переходу к лабораторным опытам по регулированию активности.

Эти опыты сначала велись с чистыми материалами в лаборатории катализа ЛИХФа, затем продолжались в лаборатории Горьковского

Однако, допустив возможность сильного отравления маслом границы раздела металл/исходная соль, мы обязаны учесть это действие и для вновь возникших кристаллов. Допустим, что вероятность такой блокировки, необратимо останавливающей рост зародышей, пропорциональна времени существования данного зародыша и что, далее, блокируется сразу вся зона единичного зародыша, иными словами, пленка масла, проникнув на



жиркомбината им. Кирова на материалах, применяемых в практике этого завода, с более широким диапазоном вариаций основных параметров. В обоих случаях исследовалось влияние скорости пропускания водорода и влияние температуры и режима разложения формиата на активность. Лихф'овская серия опытов была проведена с формиатом никеля, приготовленным из химически чистых сульфата никеля и формиата натрия, отмытым до удаления следов сульфата и высушенным при  $100^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса (10—12 час.). Получившийся с завода „Салолин“ водород содержал 0,1—0,3%  $\text{CO}$  и не содержал  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (см. ниже). Катализаторы готовились разложением навески формиата никеля (2,5 г металлического никеля) в 50 г рафинированного подсолнечного масла.

Сравнение активности катализаторов является в этом случае сравнительно сложной задачей, так как наиболее просто измеряемая величина — температура плавления гидрируемого жира — в общем случае может и не быть прямо пропорциональной количеству присоединенного по двойным связям водорода. Различие в скоростях гидрирования различного типа связей делает еще более затруднительным нахождение простого мерил активности. Однако, как показывает ряд исследований<sup>18, 20</sup>, кинетика гидрирования масел, наблюдаемая по изменению иодного числа, подчиняется мономолекулярному закону, если только масло не сильно загрязнено и катализатор не отравляется во время реакции. Это делает вероятным, что при гидрировании чистых масел на активных катализаторах различные глицериды гидрируются одновременно и что мы имеем ряд параллельных реакций первого порядка. В этом случае температура плавления может быть, в первом приближении, использована для сравнения активностей различных контактов, что подтверждают данные по измерению водородных чисел, которые изложены в отдельной публикации<sup>20</sup>.

Таблица 5

№ опыта	$t_{\text{раз}}$	$t_{\text{пл}}$
5	225	58,5
3	240	63,0

Таблица 6  
Температуры плавления

Время гидрирования (в мин.)	Температуры плавления		
	Вакуум	3 л/мин	6 л/мин.
45	37,0	63,0	67,8
120	56,5	63,5	69,2

Температура плавления, достигнутая за определенный промежуток времени гидрирования, может служить мерой активности лишь в случае очень неглубокого гидрирования, когда количество прогидрированного вещества приблизительно пропорционально времени гидрирования. Непосредственное использование высоких процентов гидрирования, а следовательно, и высоких температур плавления, может дать лишь сугубо качественный ответ на вопрос о соотношении активностей изучаемых катализаторов.

Для сравнения можно использовать время гидрирования данного масла при постоянной температуре, скорости пропускания водорода и т. д. до определенной температуры плавления, независимо от порядка реакции. Однако, как будет показано ниже, рост температуры плавления гидрируемого жира происходит по мономолекулярному закону, что дало возможность сравнения различных контактов между собой по константам скорости.

Испытание активности полученного катализатора велось в обычных стандартных условиях. 50 г рафинированного подсолнечного масла гидрировалось при  $240^{\circ}\text{C}$  и скорости водорода 3 л в мин. Навеска



катализатора бралась из расчета 0,14 г металлического никеля на 50 г масла. Основные результаты этих опытов могут быть сведены к следующему:

1. При разложении формиата никеля при  $240^{\circ}\text{C}$  и скорости водорода 3 л в минуту катализатор достигает оптимальной активности за 45 мин. — 1 час. Дальнейшее нагревание приводит к частичной дезактивации.

2. Понижение температуры разложения до  $220^{\circ}\text{C}$  при той же скорости водорода снижает активность получаемого катализатора [см. табл. 5, где приведены температуры плавления масла, достигнутые при стандартных испытаниях (см. выше) за 45 мин.].

3. При повышении скорости пропускания водорода активность катализатора растет, что может быть иллюстрировано табл. 6, в которой сравнены температуры плавления за 45 мин. и 2 часа, полученные при испытании катализаторов, приготовленных разложением в масле в вакууме и при пропускании водорода со скоростью 3 и 6 л в минуту.

Как ясно видно из таблицы, активность получаемых катализаторов резко возрастает под влиянием водорода и сильно зависит от скорости его пропускания. Видимо, кроме непосредственного увеличения пересыщения при разбавлении продуктов реакции водородом, может иметь значение эффект защиты образующегося никеля от отравления продуктами реакции, в первую очередь от поверхностного окисления водой. Приготовление катализаторов из более загрязненных образцов формиата никеля, полученных в Ленинградском жировом институте и в салониновом цеху Горьковского жиркомбината ( $23,3\%$  Ni,  $11,9\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) показало, что полученные из них контакты обладают примерно такой же активностью, как и полученные из нашего образца, полностью отмытого от сульфата натрия. Этот результат совпадает с выводами работ ВНИИЖ, по которым примесь сульфата натрия не оказывает существенного влияния на активность катализаторов вплоть до количеств порядка 10—15%.

Таким образом, предварительные результаты подтвердили вышесказанные соображения, построенные на базе теоретического рассмотрения процесса распада формиата никеля.

Дальнейшим этапом, как было сказано, явилась расширенная проверка этих результатов в условиях, более приближающихся к заводским, в лаборатории Горьковского жиркомбината им. Кирова. В основных сериях нами употреблялся формиат никеля (дигидрат) состава: Ni —  $30,09\%$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —  $1,2\%$ ;  $\text{HCOOH}$  —  $46,31\%$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  —  $0,19\%$ ; Fe + Al —  $0,97\%$ ; сульфидов нет. Отсутствие сульфидов проверялось качественной реакцией с помощью уксуснокислого свинца.

Этот формиат был получен из  $660\text{ см}^3$  раствора сульфата никеля (114 г никеля в литре) осаждением 200 г формиата натрия [увлажненного до состояния „пасты“ рассчитанным количеством серной кислоты (6 г в  $40\text{—}50\text{ см}^3\text{ H}_2\text{O}$ ) и подогретом для удаления углекислоты и сероводорода до  $50^{\circ}\text{C}$ ] при  $50\text{—}55^{\circ}$  в течение 30 мин., затем декантирован и промыт на бюхнеровской воронке.

Исходные материалы представляли собой обычные цеховые продукты, имели посторонние механические примеси и содержали: сульфат никеля (Ni мет. —  $25,4\%$ ; своб. дной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нет); формиат натрия ( $\text{HCOONa}$  —  $93,34\%$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  —  $4,9\%$ ;  $\text{NaOH}$  —  $0,27\%$ ;  $\text{NaCl}$  —  $0,7\%$ ;  $\text{Na}_2\text{S}$  —  $0,3\%$ ). Растворы готовились на водопроводной воде.

Полученный препарат сушился в течение 13 час. в интервале температур  $35\text{—}50^{\circ}\text{C}$  и после растирания в ступке был просеян через никелированное сито с ячейкой  $\sim 0,5\text{ мм}$ .

Для гидрирования и разложения употреблялось одно и то же фильтрованное подсолнечное масло с кислотностью  $1,97\%$ . Термопары калибровались обычным методом и использовались с внесением соответствующих поправок. Скорость водорода регулировалась по реометрам. Водород



поступал в лабораторию из водородного цеха через осушитель с едкой щелочью и содержал от 0,5 до 1—2% CO и меньше 0,1% углекислоты и кислорода. Сероводорода (свинцовая проба) не обнаружено.

Разложение и гидрирование велось при различных температурах и скоростях водорода, в стеклянных пробирках диаметром 30 мм, нагретых до температуры опыта за 3—5 мин. погружением в заранее нагретую масляную баню. Во время нагревания пробирки до температуры опыта водород шел со скоростью 1,5 л в минуту.

### Серия I. Влияние температуры и времени разложения на активность

Разложение велось при концентрации 2,5 г металлического Ni на 50 г масла при скорости водорода 3 л в минуту, в течение 1—2 час., при различных температурах. Полученные образцы испытывались на активность вышеописанным стандартным методом (0,14 г Ni мет. на 50 г масла, скорость H<sub>2</sub> — 3 л в минуту, время гидрирования — 2 часа). Во время разложения и гидрирования брались пробы для определения температуры плавления гидрируемого масла.

Как было указано выше, обработка данных показала, что температура плавления при гидрировании, в большинстве случаев, изменяется по мономолекулярному закону.

Изобразив скорость гидрирования

$$\frac{dx}{dt} = K_{набл}^i \cdot \Gamma_t, \text{ где } K_{набл}^i = \sum k_i \quad (34)$$

(здесь  $K_{набл}^i$  — константа, вычисляемая из данных опыта,  $k_i$  — константа скорости гидрирования отдельных глицеридов, а  $\Gamma_t$  — суммарная концентрация ненасыщенных соединений в момент времени  $t$ ), мы можем принять температуру плавления за меру глубины гидрирования масла. Тогда мерой негидрированного его количества будет величина  $(A - t_{пл})$ , где  $A$  — температура плавления при „полном“ гидрировании, а  $t_{пл}$  — температура плавления в момент времени  $t$ . Тогда скорость повышения температуры плавления изобразится как:

$$\frac{dt_{пл}}{dt} = K_{набл}^i (A - t_{пл}), \quad (35)$$

где  $K_{набл}^i$  — условная константа скорости. Интегрирование этого уравнения дает:

$$(A - t_{пл}) = (A - t_{пл. t=0}) \cdot e^{-K_{набл}^i \cdot t} \quad (36)$$

или

$$K_{набл}^i = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{A - t_{пл. t=0}}{A - t_{пл}} \right). \quad (37)$$

Откладывая на графике величину  $\lg(A - t_{пл})$  против времени  $t$  из тангенса угла наклона полученной прямой, легко найти величину  $K_{набл}^i$ , которая и может служить кинетической мерой активности данного катализатора.

Расчеты показали, что численное значение величины  $A$  приблизительно равно 69° С, каковая величина и применялась всюду в исчислениях. Приблизительность ее сказывалась лишь на самых последних точках ( $t_{пл} \geq 67-69^\circ \text{С}$ ) и не влияла практически вовсе на точность определения усредненного по точкам значения  $K_{набл}^i$ .



Заметим, что постоянство отношений констант гидрирования отдельных компонентов  $K_i, K_{i+1}, K_{i+2} \dots$  имеет место только при постоянной температуре. С изменением температуры, а также при отравлении катакта эти отношения могут меняться. Это может быть существенным для качества продукта и делает недоступным подсчет теплот активации по  $K_{набл}^t (T)$ . В тех (сравнительно редких) случаях, когда ход реакции не укладывался целиком в одно значение  $K_{набл}^t$ , из начального и конечного участков кривой, которые обычно были почти всегда прямолинейны, определялись границы изменения в течение опыта значений величины  $K_{набл}^t$ . Один такой опыт вошел в табл. 7. Для него даны обозначения  $K_{набл}^t$ .

Таблица 7

№ опыта	$t_{разл}$ (°C)	Температура плавления после полного гидрирования	Температура плавления после гидрирования в течение						$K_{набл}^t$
			15 мин.	30 мин.	45 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.	
6	220	69,0	42,5	47,5	52,0	57,0	61,5	64,0	0,018
5	230	69,5	42,5	55,5	62,0	65,5	67,5	68,5	0,045
2	240	69,5	47,0	58,5	62,0	64,0	67,0	67,5	0,042—45
			48,5	58,0	62,5	64,5	66,5	68,0	
3	250	69,0	47,5	58,5	65,0	67,5	68,5	69,0	0,061
1	255 <sup>1)</sup>	69,0	44 <sup>2)</sup>	—	60,0	—	—	68,0	—
4	260	68,5	43,0	50,5	58,5	60,5	64,5	67,0	0,026

Из табл. 7 видно, что, в соответствии с теоретическими предпосылками, активность катализатора растет с повышением температуры разложения и имеет оптимум (для времени разложения 2 часа) в интервале 245—255° С. Наступающий затем (255—260° С) спад активности объясняется дезактивацией (см. ниже).

Изучение влияния времени разложения на активность заставляет отказаться от попытки трактовать наблюдаемую картину как следствие неполноты разложения формиата никеля.

Из табл. 8 мы видим, что увеличение времени разложения до 4 час. ухудшает катализатор, полученный за 2 часа при 220° С, а уменьшение времени разложения при 200 и 240° С до 1 часа приводит к росту активности. Для температуры 240° С оптимальное время разложения в данных условиях оказывается близким к 1 часу (см. табл. 8).

Отсюда видно, что разложенный катализатор при всех изученных (220—260° С) температурах с течением времени дезактивируется. Если для температур порядка 260° С природа этой дезактивации, возможно, связана с отравлением катализатора продуктами термического распада масла, то для температур ниже 240° С более логичным кажется объяснение этих явлений коагуляцией образовавшихся в начальный момент, мельчайших частиц никеля, срастанием их в более крупные агрегаты, что приводит к падению активной поверхности. Эта дезактивация, как известно из практики и видно из данных табл. 8, сильно ускоряется с ростом температуры. Следует отметить, что эти соображения подкрепляются тем фактом, что, как известно из производственных наблюдений, катализатор, осевший в отстойниках и представляющий собою сравнительно крупные частицы, не активен, в то время как оставшаяся

1) Ориентировочный опыт. Незначительное количество проб при испытании на активность не дает возможности вычислить константу.

2) Температура плавления 44° отвечает времени гидрирования 20 мин.



Таблица 8

№ опыта	$t_{\text{разл}}$ (°C)	Время разложения	Температура плавления после гидрирования в течение								$K_{\text{набл}}^1$
			15 мин.	30 мин.	45 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.			
6	220	2 часа	42,5	47,5	52,0	57,0	61,5	64		0,018	
19	220	4 "	41	46	50	53,5	59	62		0,013	
18	240	До разл. № 6—1 час	42,5	50	56,5	60	63,5	65,5		0,025	
2	240	2 часа	47	58,5	62	64	67	67,5		0,042—0,045	
23 <sup>1)</sup>	240	30 мин.	39,5	47	50,5	58	62	64		0,021	
24 <sup>1)</sup>	240	До разл. № 23—30 мин.	44	58	62,5	65,5	67	68		0,045—0,033	
4	260	2 часа	43	50,5	58,5	60,5	64,5	67		0,026	
			10 мин.	20 мин.	30 мин.	40 мин.	50 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.	
10	240	1 час	41	53	60,5	64	66	66,5	68	68	0,055
11	260	1 "	41,5	47	54	59	61	63	66	67,5	0,036

в масле мельчайшая взвесь несросшихся друг с другом частиц никеля, отделяемая от масла на фильтрпрессах, обладает значительной каталитической активностью и всемерно используется в производстве.

Сравнение опытов 6, 19 и 18 (табл. 8) показывает, что доразложение полученного в течение 2 час. при 220° С катализатора № 6 в течение 1 часа при 240° С приводит к некоторому росту активности. Однако эта конечная активность много ниже активности катализатора, полученного разложением только при 240° С (опыты 2 и 10). Эти факты с ясностью говорят о том, что температура разложения формиата никеля действительно является важным фактором в вопросе конечной активности получаемого катализатора. Резюмируя изложенное, следует констатировать три основных факта принципиального характера:

1. Активность получаемых катализаторов до известного предела растет параллельно росту температур генезиса.

2. Одновременно с образованием каталитически активного металлического никеля из разлагающегося формиата никеля идет некоторый процесс старения, повидимому сводящийся к „коагуляции“, срастанию получаемых частиц и т. д., скорость которого, так же как и скорость распада формиата никеля, растет с температурой.

3. Ускорение нагревания, уменьшающее пребывание разлагающегося формиата никеля при промежуточных температурах, повышает активность образующегося катализатора.

Таким образом, логическим выводом из данных первой серии должна быть установка на возможно более кратковременное (около 1 часа в пробирке) разложение при возможно более высокой (245—250° С) температуре.

## Серия II. Влияние скорости пропускания водорода при разложении на активность

Опыты ставились при 240° С в продолжение 2 час. при различных скоростях пропускания водорода. Навеска формиата никеля и количе-

<sup>1)</sup> Эти опыты были проведены с заводским формиатом вышеприведенного состава (Ni—23,27%; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—11,86%)



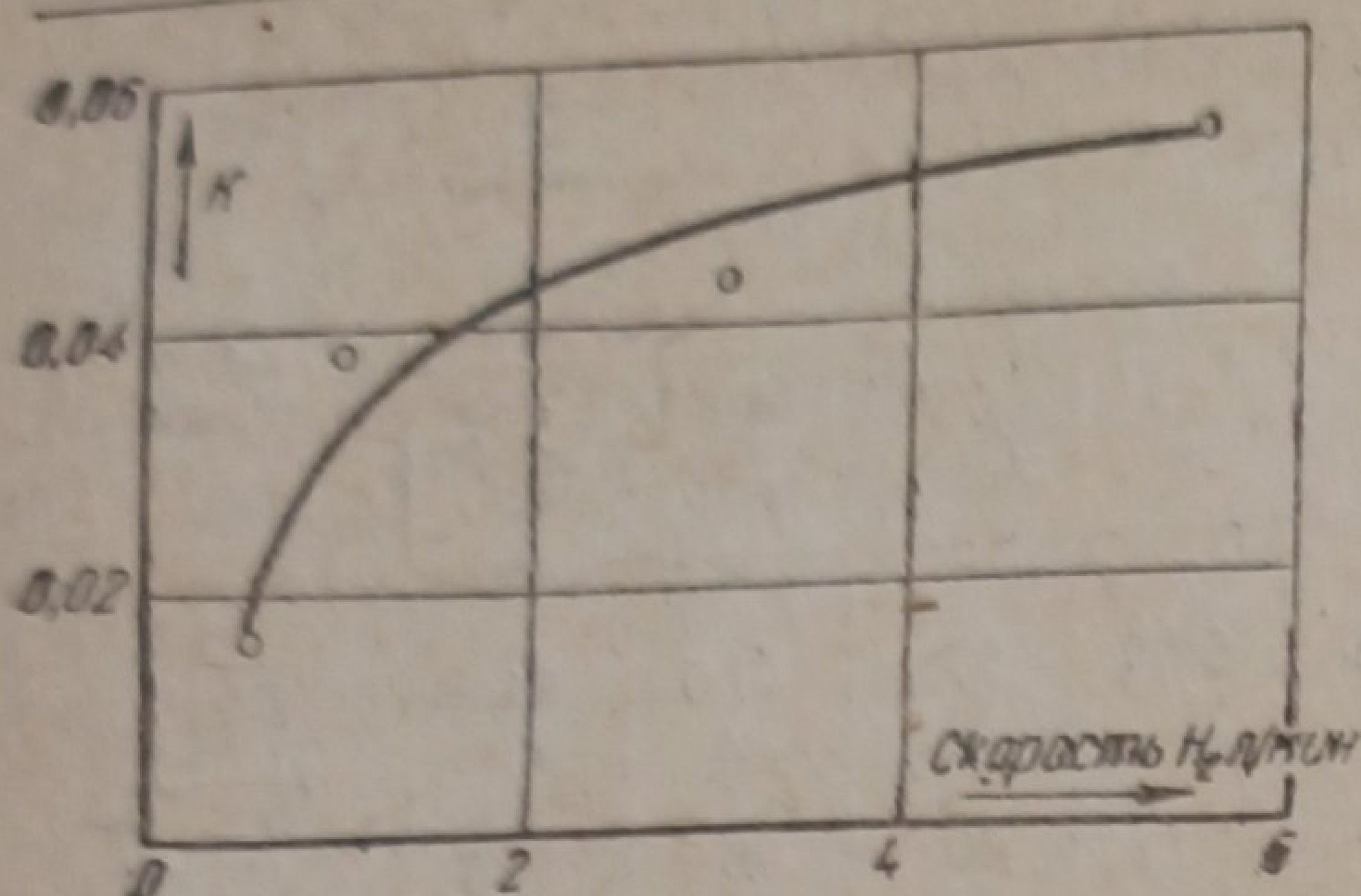


Рис. 17. Зависимость активности формиатных никелевых катализаторов от скорости пропускания водорода при разложении в пробирке

водорода вплоть до скоростей порядка 5—6 л/мин, увеличение скорости тока водорода повышает активность катализаторов. Начиная со скоростей порядка 2—4 л/мин, зависимость эта делается менее резкой (рис. 17) и, согласно нашим более поздним измерениям, увеличение

ство масла обычные. По окончании разложения катализаторы испытывались на активность вышеописанным стандартным методом. Результаты приведены в табл. 9.

Из табл. 9 видно, что увеличение скорости пропускания водорода оказывает значительное влияние на каталитическую активность получаемых катализаторов. Если сравнить табл. 9 с табл. 6, то видно, что, начиная с распада формиата никеля в масле при полном отсутствии

Таблица 9

№ опыта	Скорость H <sub>2</sub> в л/мин	Температура плавления после полного гидрирования	Температура плавления после гидрирования в течение						K <sub>набл</sub> <sup>t</sup>
			15 мин.	30 мин.	45 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.	
9	5—6	69,0	45,0	59,0	64,5	65,5	68,5	69,0	0,054
2	3,0	69,5	47,0	58,5	62,0	64,0	67,0	67,5	0,042—0,045
8	1,0	69,0	42,0	52,5	61,0	64,0	66,0	67,5	0,038
7	0,5	69,5	25,5	31,5	41,5	47,5	55,5	59,0	0,016
17	Влажный (4%)—3	69,5	40,0	53,0	57,0	59,0	63,0	66,0	0,023—0,029

скорости пропускания водорода от 6 до 10 л/мин, не вызывает заметного дальнейшего роста активности. Наблюдаемый при этом „предел“, вероятно, не является подлинным пределом повышения активности формиатных никелевых катализаторов при ускорении дутья водорода. Наши последующие опыты, не входящие в настоящее сообщение, дают основание предполагать, что этот предел зависит от формы механического распределения водорода в масле.

Подтверждением реальности влияния отравления образующегося никеля парами воды является результат ориентировочного опыта 17 (табл. 9), в котором водород при разложении увлажнялся парами воды в специальной колонке с насадкой, орошавшейся водою. Грубой мерой количества воды в водороде в этом случае является упругость пара воды при температуре колонки. Соответственное вычисление дает величину порядка 3,5—4% воды в водороде.

Полученный в этих условиях катализатор обладает заниженной активностью, помещающей его между катализаторами, полученными при скорости сухого водорода 0,5 и 1 л/мин.

#### Выводы и заключение

Выше были изложены опыты, поставленные для проверки применимости теории пересыщения к приготовлению формиатного никелевого катализатора. Изучалось влияние скорости дутья водорода, изменяющей соотношение компонентов газовой смеси и увеличивающей таким путем пересыщение.



Исследовалось влияние температуры разложения на активность получающегося катализатора. Результаты полностью совпадают с предсказаниями теории.

Увеличение скорости дутья плавно повышает активность до известного предела, причем величина этого изменения довольно велика, в 3—4 раза. При переходе от разложения в вакууме без водорода до максимальных скоростей пропускания водорода в пробирке, активность растет примерно в 5 раз. Повышение температуры пиролиза также увеличивает активность никеля, но только до температуры 245—250°. При дальнейшем повышении температуры активность начинает вновь понижаться. Опыты с вариацией длительности процесса разложения не оставляют сомнения во вторичном характере этого снижения, обусловленного старением готового катализатора при высоких температурах.

Самый факт повышения активности формиатного никелевого катализатора в 2,5—3 раза при повышении температуры разложения от 220 до 245—250° является совершенно новым и идет полностью в разрез с общепринятым представлением о выгоде возможно более низких температур приготовления катализаторов. Он вполне объясним эндотермичностью обеих основных реакций распада и, видимо, не может быть объяснен без помощи теории пересыщения.

Столь же своеобразно влияние быстроты нагревания, которое можно объяснить сокращением времени пребывания в невыгодной низкотемпературной зоне. И в этом случае результаты противоречат традиционным взглядам.

Если приведенное объяснение правильно, то этот эффект возможен только для эндотермических и слабо экзотермических реакций. Для экзотермических реакций, напротив, рост температуры приготовления может быть невыгоден, равно как и сокращение времени нагревания.

Таким образом, качественно все выводы теории пересыщения в данном случае полностью подтверждаются. В количественном отношении эти эффекты, однако, сравнительно невелики и никогда не достигают нескольких порядков.

Объяснение этому дают приведенные в начале статьи подсчеты энергий пересыщения. Уже для стехиометрической газовой смеси продуктов распада при атмосферном давлении при температурах 220—260° пересыщение реакции очень велико. Следовательно, мы находимся в области сравнительно малой чувствительности системы к изменениям энергии пересыщения. Это естественно, поскольку работа кристаллизации в этих условиях сильно снижается, и задержки в значительной мере связаны с химическими энергиями активации, нечувствительными к пересыщению<sup>15</sup>. Наблюдения, упоминаемые на стр. 1386, показывают, что наряду с изменением перенасыщения при вариации условий реакции надо также учитывать их влияние на порчу поверхности контакта водяным паром. Однако увеличение активности с ростом температуры разложения, не оказывающей заметного влияния на равновесие  $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ , показывает, что этот фактор не является в нашем случае основным.

Особого внимания заслуживают опыты, в которых сравнивались активности препаратов, разложенных в сухом виде и в масле. Как указывалось выше, активность препаратов, полученных разложением в масле, оказывается значительно выше активности контактов, полученных разложением сухого формиата. Природу этого явления в значительной мере разъясняет сравнение кинетики разложения в этих условиях. Масло тормозит распад, блокируя начальные центры, и тем самым обеспечивает возможность доведения соли в неразложенном виде до более выгодных высоких температур. Вследствие этого большая часть препарата разлагается при повышенных пересыщениях. На ряду с этим (см. стр. 1378), в присутствии масла рост отдельных кристалликов обрывается быстрее, чем при распаде сухой соли, что должно, при прочих равных условиях, повышать дисперсность контакта. Наконец, масло затрудняет



рекристаллизацию и спекание частиц, т. е. играет роль стабилизатора, аналогичную роли стабилизаторов при приготовлении коллоидных растворов. Все эти эффекты связаны с блокировкой и отравлением границ раздела фаз топохимической реакции. Для последующего гидрирования это отравление может не быть существенным, поскольку при гидрировании катализатор соприкасается с тем же маслом, которое введет те же загрязнения и в поверхность сухого контакта, если исключить специфический прочный захват этих примесей межфазовой границей и поверхностью никелевого кристаллика в момент его образования.

Таким образом, получается картина, логичная и свободная от внутренних противоречий.

В заключение остановимся на некоторых практических выводах, вытекающих из работы. Как явствует из изложенного, предпочтение, отдаваемое технологами формиатному никелю перед другими никелевыми препаратами, вполне обосновано высокой энергией пересыщения этой реакции при обычных условиях ее проведения. Также вполне рациональна принятая система проведения разложения в масле. Иными словами, идя эмпирическим путем, технологи выработали в целом весьма удачную и правильную методику приготовления высокоактивных контактов для гидрирования жиров. Однако при эмпирической выработке условий получения были рассмотрены три фактора, вариация которых, в направлении, указываемом теорией пересыщения, может обеспечить дальнейшее улучшение этих, в общем весьма совершенных, контактов.

Активность формиатных катализаторов, получаемых разложением в масле, в производственных условиях должна расти при ускорении продувания водорода сквозь масло и ускорения подъема температуры в интервале 200—240°. Поставленные в 1937 г. на Горьковском жиркомбинате им. Кирова опыты подтвердили эти выводы. В 1938 г. бригада Всесоюзного научно-исследовательского института жиров (ВНИИЖ), учитывая эти результаты, при внедрении формиатного катализатора на МАГЗ применила несколько измененный в указанных направлениях режим (сильная струя водорода, сокращение вдвое времени нагревания от 200 до 240°) и также получила положительные результаты. Наконец, для получения активных контактов существенно сушить тщательно водород, применяемый при разложении.

Поступило в редакцию  
10 июня 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Brochet, Bull. Soc. Chim. d. Fr., 27, 897, 899, 1920.
2. Эллис, Гидрогенизационный катализ, 1, 161, 1934.
3. С. З. Рогинский, Теоретические основы гетерогенного катализа, ч. 2, ИЗПК, Москва, 1935 и Acta Physicochimica, 4, 729, 1936.
4. Гриценко, дипл. работа при Ленингр. индустриальн. ин-те, 1934.
5. Захаров, дипл. работа при Ленингр. индустриальн. ин-те, 1936.
6. Аблезова и Рогинский, ДАН, 487, 1935 и Z. physik. Chem., A 174, 449, 1935.
7. Аблезова и Целлинская, Журнал физич. химии, 9, 2, 1937.
8. Елович и Розинг, Проблемы кинетики и катализа, 3, 449.
9. Розинг и Рогинский, Ученые записки Ленингр. университета. Серия Физ. Н., 38, 67, 1939.
10. Маркевич и Рогинский, Бюллетень Гос. ин-та азота за 1938.
11. Рогинский и Целлинская — неопубликованные данные (готов. к печати).
12. Вольнов и Добычин — неопубликованные данные (готов. к печати).
13. Macdonald a. Hinschelwood, J. Chem. Soc., (L), 127, 2761, 1926; Macdonald, ibid., 832, 1936; Macdonald u. Sandisson, Trans. Far. Soc., 34, 589, 1938.
14. Фрейдлин и Булакова, Изв. Ак. Наук, № 3, 555, 1937.
15. Измайлов, Phys. Z. Sowjetun., 4, 835, 1933.
16. Рогинский, Журнал физич. химии, 12, 427, 1938.
17. Ерофеев, Журнал физич. химии, 9, 828, 1937.
18. Holmboe u. Fred. Ber., 3, 532, 1938.
19. Этибург, Маслобойно-жировое дело, № 1, 14, 1938.
20. Жаброва, Маслобойно-жировое дело (в печати).



## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ХЛОРБУТАДИЕНА-1,3 В РАСТВОРЕ ДИБУТИЛФТАЛАТА ПОД ВЛИЯНИЕМ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

С. Медведев, Л. Гиндин и М. Лазарева

Большая часть работ в области полимеризации веществ с сопряженной системой двойных связей была выполнена в конденсированной фазе. Эти работы, давшие ряд весьма интересных результатов, однако не всегда могут быть использованы для точного кинетического исследования, — прежде всего потому, что вопрос об изменении концентрации в этом случае имеет весьма неопределенный характер. В результате полимеризации образуются высокомолекулярные вещества, влияние которых на концентрационный фактор трудно поддается точному учету. Во всяком случае до сих пор еще не выяснено, следует ли рассматривать полимер как разбавитель (растворитель) или как макроскопическое тело. В последнем случае накопление полимера не изменяет концентрации мономера, которая, таким образом, в течение процесса остается постоянной и равной концентрации вещества в чистой жидкости. Затем работы в конденсированной форме проведены при больших процентах превращения, что всегда сопровождается сильным увеличением вязкости, в значительной степени искажающей кинетические результаты.

В растворах эти изменения выражены в меньшей степени, и фактор вязкости может быть вовсе исключен, если степень превращения не достигает больших значений. Вместе с тем очевидно, что проведение процесса при малых процентах превращения требует применения особой методики, так как обычно применяемый способ — откачки мономера и весового определения полимера — в этом случае не может дать достаточно точных результатов.

Настоящая работа, являющаяся частью исследований, проводящихся в области полимеризационных процессов, посвящена кинетике полимеризации хлоропрена в растворе дибутилфталата в присутствии перекиси бензоила.

### Исходные продукты, аппаратура и методика

Технический хлоропрен, предварительно освобожденный от антиоксиданта перегонкой под уменьшенным давлением в токе тщательно очищенного азота, подвергался вторичной фракционировке на аппарате Подбильняка (см. сообщение 1-е) и хранился в затемненной ловушке П (рис. 1), все время охлаждаемой смесью твердой углекислоты и ацетона.

Продажная перекись бензоила несколько раз перекристаллизовывалась из очищенного бензола. Перед опытами в полученном продукте определялось количество активной перекиси йодометрическим методом по Гелиссену<sup>1</sup>. Работа проводилась с 98,5% перекисью. Дибутилфталат подвергался перегонке в высоком вакууме в специальном аппарате для молекулярной дистилляции высококипящих масел.

Для исследования кинетики полимеризации хлоропрена был разработан метод, особенность которого заключалась в том, что за протеканием процесса в растворе можно было следить по изменению давления парообразной фазы. В качестве растворителя был выбран дибутилфталат, парциальным давлением паров которого в системе хлоропрен—



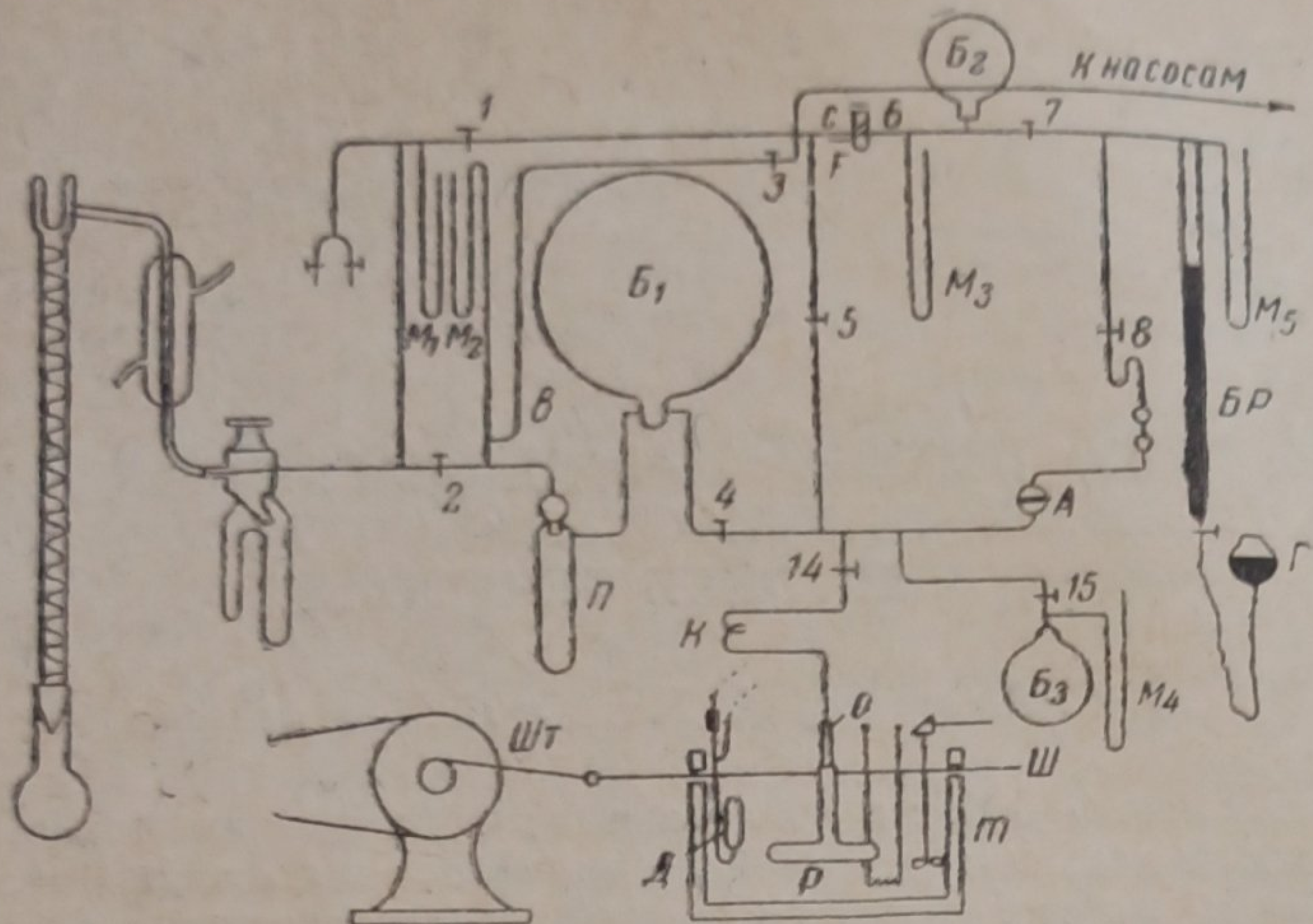


Рис. 1. Схема установки

дибутилфталат можно было пренебречь (упругость насыщенного пара дибутилфталата при  $20^{\circ}\text{C}$  составляет  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  мм Hg). Таким образом, изменение общего количества хлоропрена во всей системе и изменение его концентрации в растворе определялись манометрически, на основе предварительно найденного закона распределения хлоропрена между газовой фазой и раствором.

Аппаратура для исследования кинетики полимеризации хлоропрена представлена в виде схемы на рис. 1. Перед опытом вся аппаратура, включая и реакционный сосуд  $P$ , в который предварительно было внесено требующееся количество дибутилфталата с растворенной в нем перекисью бензоила, подвергалась эвакуированию до  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм. Затем ловушка  $L$ , в которой находился жидкий хлоропрен, согревалась до комнатной температуры. Пары хлоропрена поступали в буфер  $B_1$  и оттуда через краны 4 и 14 переводились в реакционный сосуд  $P$ , находящийся в термостате ( $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ). Сосуд  $P$  был соединен с измерительной частью аппаратуры посредством гибкой стеклянной спирали  $K$ , благодаря которой могло осуществляться встряхивание сосуда  $P$ . Встряхивание производилось системой из кривошипа, шатуна  $Шт$  и двух штоков  $Ш$ , с которыми сосуд  $P$  был жестко соединен. Для устранения возможности попадания ртути в реакционное пространство из ртутного манометра был применен манометр  $A$  с упругой стеклянной мембраной, замыкающей объем, заполненный парами хлоропрена. Этот манометр  $A$  использовался в качестве нуль-инструмента. Изменение положения мембраны вызывало изменение положения в капилляре мениска бромнафталина, налитого в правую (верхнюю) часть манометра. После приведения мениска манометра  $A$  к нулевой черте давление справа от манометра точно соответствовало давлению пара хлоропрена над его раствором в дибутилфталате и измерялось ртутным манометром  $M_5$ . Для компенсации давления служил буфер  $B_2$ , наполненный воздухом, и бюретка со ртутью  $Br$ , соединенная с подвижной грушей  $G$ . Для определения растворимости хлоропрена в дибутилфталате установка была дополнена колбой известного объема  $B_3$ , соединенной с манометром  $M_4$ .

### Экспериментальные результаты

Опыты по определению растворимости хлоропрена в дибутилфталате показали, что зависимость концентрации хлоропрена  $C$  в растворе дибутилфталата от его внешнего давления  $p$  удовлетворительно описывается законом распределения Нернста:

$$\frac{p}{C^n} = K, \quad (1)$$

где  $n$  и  $K$  — постоянные, зависящие только от температуры. Если  $p$  выразить в мм Hg,  $C$  — в мг хлоропрена на 1 г дибутилфталата, то константы  $n$  и  $K$  при различных температурах имеют значения, указанные в табл. 1.

Изотермы растворимости, вычисленные по уравнению (1) помощью этих констант, приведены на рис. 2; кружочками отмечены экспериментальные



результаты. Присутствие полихлоропрена в растворе в количестве 5%, как показали специальные опыты (их результаты отмечены крестиками), существенно не влияет на растворимость хлоропрена.

Скорость растворения хлоропрена при встряхивании сосуда весьма велика. Через 1—1,5 мин. после начала опыта устанавливается конечное распределение. Отсюда следует, что концентрация хлоропрена в течение всего процесса полимеризации практически равна концентрации, отвечающей состоянию равновесия газ—

раствор, и формула (1) применима к любому

моменту кинетических опытов. Скорость полимеризации хлоропрена нами исследовалась в зависимости от концентрации хлоропрена, от концентрации перекиси бензоила (инициатора), от величины поверхности и от температуры. Концентрация хлоропрена в дальнейшем везде выражена в мг на 1 г дибутилфталата, концентрация перекиси — в % от растворителя, скорость — в мг/г в час.

Количество заполимеризованного хлоропрена, отнесенное к 1 г растворителя, определяется следующим уравнением:

$$\frac{x}{m} = (C_1 - C_2) + \frac{(p_1 - p_2) VM}{mRT}, \quad (2)$$

где  $x$  — общее количество прореагировавшего хлоропрена в мг;  $m$  — количество дибутилфталата в г;  $p_1$  и  $p_2$  — давления при временах  $t_1$  и  $t_2$ ;  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации хлоропрена в растворе, отвечающие давлениям  $p_1$  и  $p_2$ ;  $V$  — объем, занятый газообразным хлоропреном;  $M$  — мол. вес;  $R$  и  $T$  — газовая постоянная и абс. температура<sup>1)</sup>.

Кинетические опыты велись таким образом, что количество образовавшегося полихлоропрена в растворе не превышало 4—5%. При больших концентрациях наблюдалось некоторое уменьшение скорости вследствие воз-

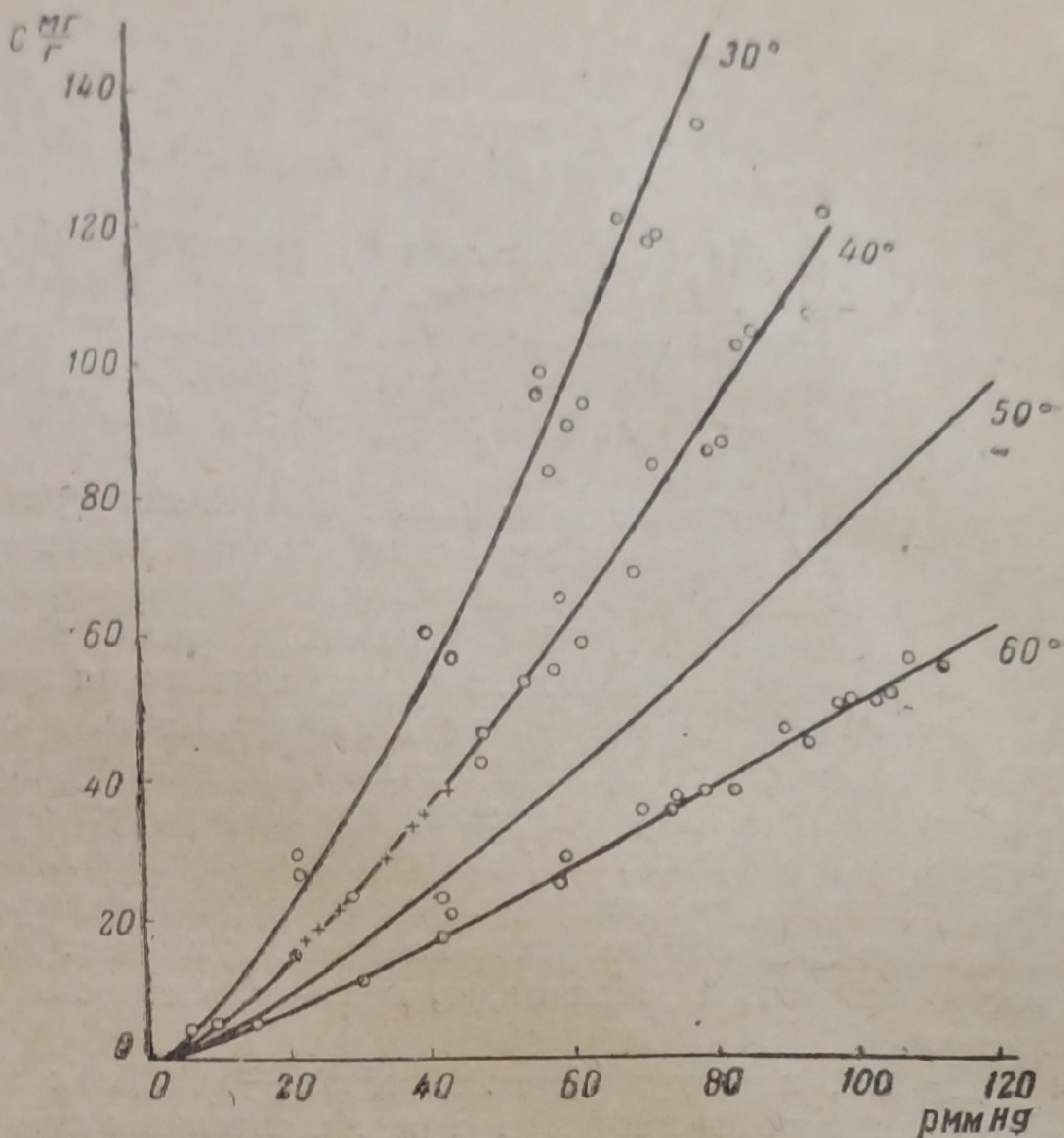


Рис. 2. Изотермы растворимости хлоропрена в дибутилфталате при 30, 40, 50 и 60° С

Таблица 1

Значения констант  $n$  и  $K$  при различных температурах

°С	$n$	$K$
60	0,822	3,93
50	0,783	3,31
40	0,750	2,70
30	0,730	2,15

<sup>1)</sup> Объем жидкой фазы равен  $\frac{m}{d}$ , где  $d$  — плотность дибутилфталата при 50° С;  $d = 1,0215$  г/мл.



раствора. Определение содержания перекиси в растворе до и после опыта показало, что концентрация перекиси изменяется весьма мало (на 1—2% от ее первоначального значения) и потому во всех дальнейших расчетах концентрация перекиси принималась постоянной.

Для исследования кинетики полимеризации было поставлено большое число опытов. Первая серия этих опытов была поставлена при 50° С и при постоянной концентрации перекиси бензоила (~ 4%), общая поверхность стенки сосуда составляла 140 см<sup>2</sup>. Начальное давление менялось в пределах от 60 до 140 мм, что отвечало концентрации хлоропрена от 40 до 122 мг/г.

В качестве примера на рис. 3 приведены кривые  $p-t$  некоторых из опытов этой серии. Полученные кривые характеризуются тем, что все они имеют прямолинейный отрезок, величина которого зависит от начального давления. Переход от прямой к кривой всегда связан с падением давления до 85—90 мм. Если опыт начинается при  $p \leq 90$  мм, то прямолинейный отрезок отсутствует, и зависимость  $p$  от  $t$  выражается кривой (см. кривая 3, рис. 3). Эти же явления иллюстрируются рис. 4, на котором приведены две типичные кривые, выражающие зависимость количества образовавшегося полимера от времени. В начале опыта наблюдается некоторый нестационарный период (длительность 40—50 мин.), в течение которого скорость во времени падает. Затем наступает период, когда скорость постоянна, и, наконец, скорость снова начинает уменьшаться.

Первый переход (криволинейная — линейная зависимость) не связан с концентрацией хлоропрена и является только некоторой функцией времени. Вторым переходом (линейная — криволинейная зависимость), наоборот, как видно из табл. 2, всегда относится к определенной концентрации хлоропрена (~ 65—68 мг/г). При всех значениях, лежащих выше этого предела, реакция практически протекает по нулевому порядку, при меньших значениях скорость процесса является заметной функцией концентрации хлоропрена.

Скорости, отвечающие второму участку общей кривой, равные углу наклона прямолинейного отрезка к оси времени, не зависят от начальной концентрации хлоропрена и, как видно из табл. 3, удовлетворительно воспроизводятся.

Вторая серия опытов была поставлена для выяснения влияния концентрации перекиси бензоила на скорость полимеризации. В качестве скорости полимеризации  $W$  мы в дальнейшем будем пользоваться ско-

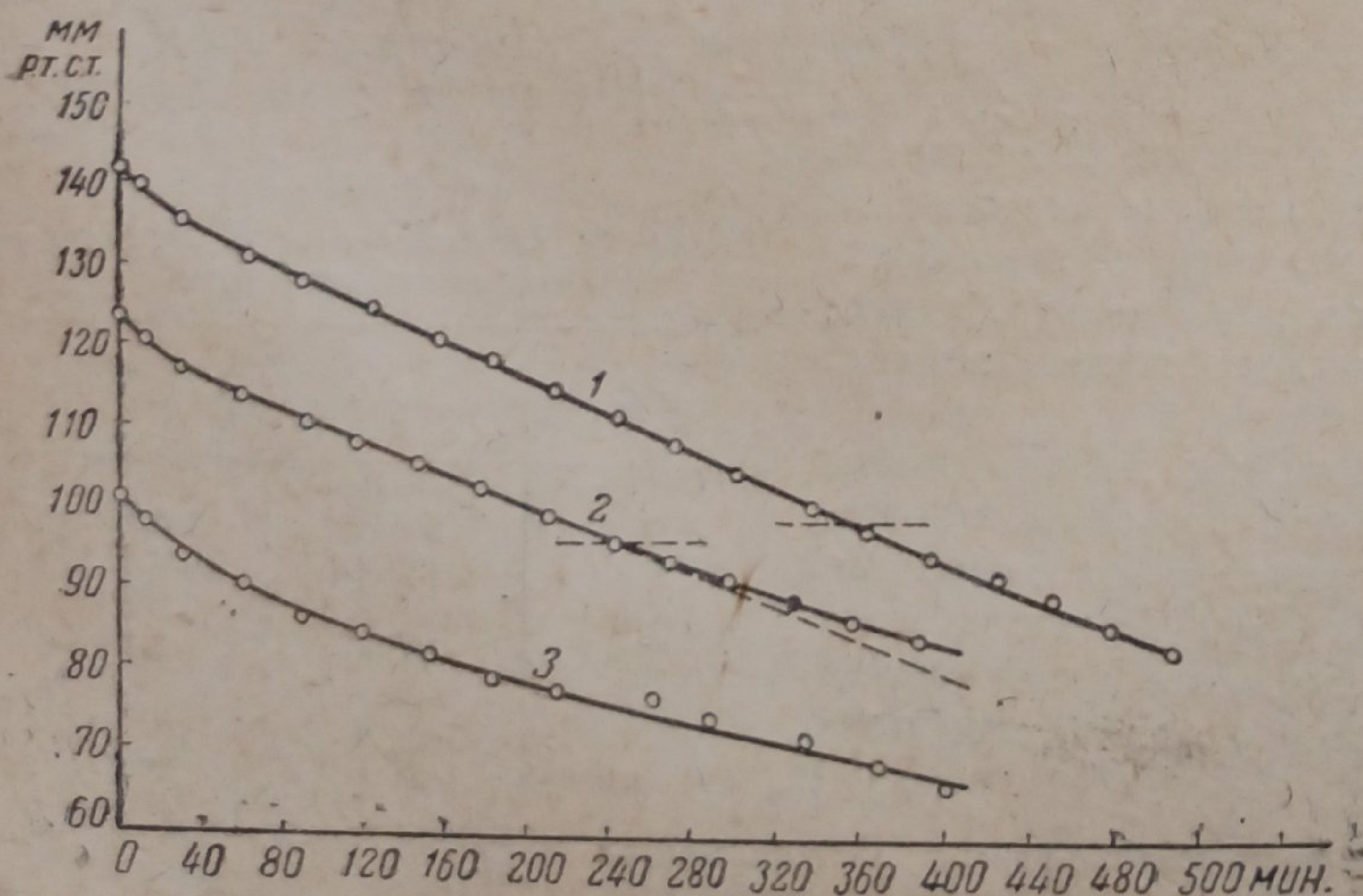


Рис. 3. Зависимость изменения давления от времени при полимеризации хлоропрена. Температура 50° С, количество дибутилфталата ~ 4,8 г, концентрация перекиси бензоила ~ 4,0%



ростью в стационарном периоде, где она постоянна и не зависит от концентрации хлоропрена ( $\frac{dx}{dt} = W = \text{const}$ ). Результаты опытов этой серии представлены на табл. 4.

Здесь видно, что скорость полимеризации увеличивается при возрастании концентрации перекиси, если последняя не превышает 4%. При дальнейшем увеличении концентрации перекиси скорость более не изменяется. Таким образом, и в отношении перекиси бензоила существует предельное значение концентрации, выше которого скорость

процесса не зависит от концентрации перекиси. Эта постоянная скорость при поверхности сосуда  $\Theta = 100 \text{ см}^2$  составляет  $\sim 8,5 \text{ мг/г. час}$ . Увеличение поверхности, однако, существенно изменяет кинетику процесса. В табл. 5 приведены результаты опытов, поставленных при различных концентрациях перекиси в присутствии поверхности, увеличенной в 3 раза ( $\Theta = 300 \text{ см}^2$ ) относительно поверхности сосуда, но при сохранении всех прочих условий. Увеличение поверхности достигалось внесением в реакционный сосуд стеклянных палочек, поверхность которых была предварительно определена.

В этом случае, в отличие от опытов в пустом сосуде, скорость полимеризации возрастает во всем интервале исследованных концентраций. При малых значениях концентрации перекиси скорость практически не отличается от скорости процесса в пустом сосуде. С увеличением концентрации перекиси бензоила скорость процесса заметно увеличивается, причем чем

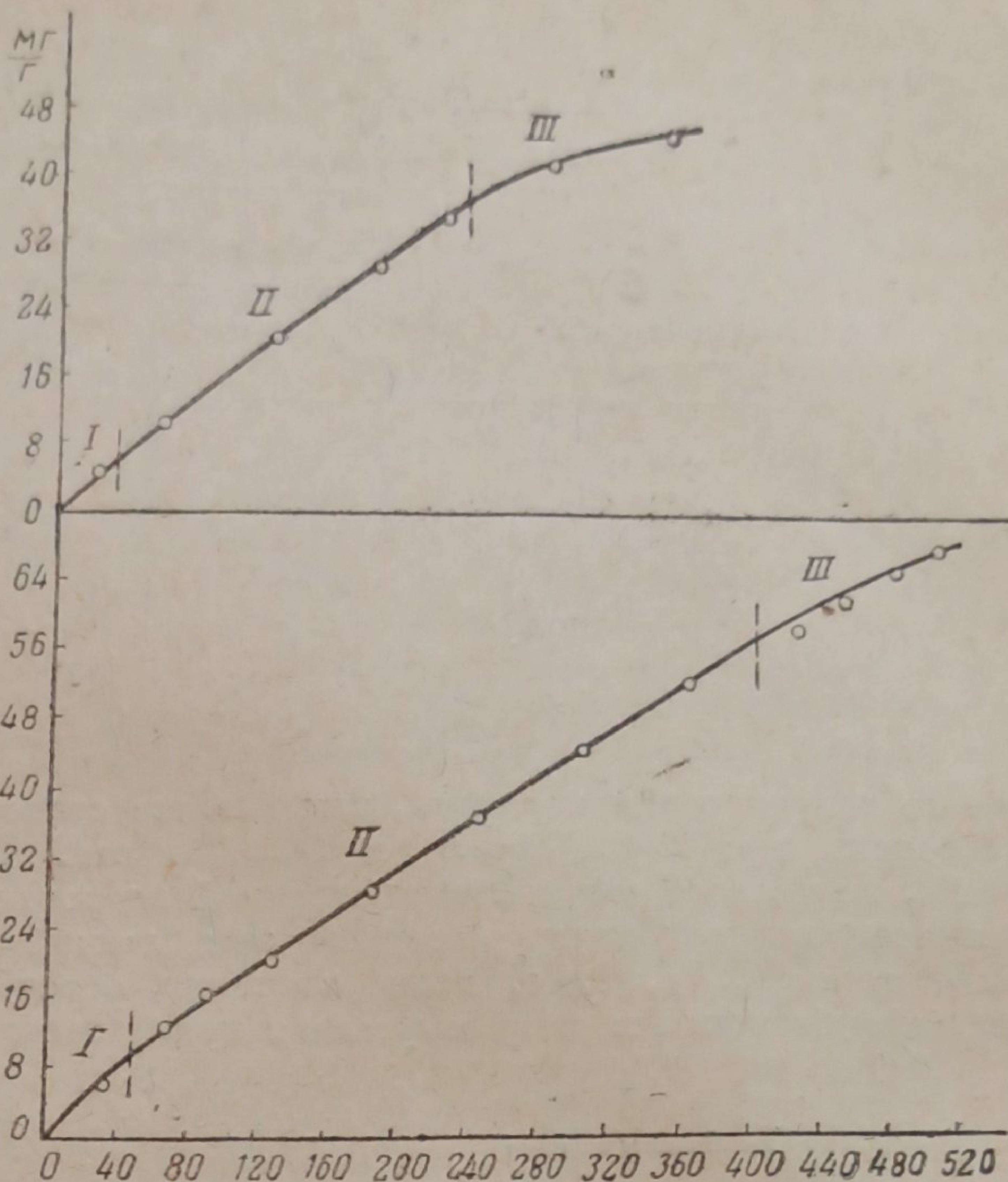


Рис. 4. Зависимость количества образовавшегося полимера от времени. Условия опытов см. в рис. 3.

I — начальный участок падающей во времени скорости; II — участок постоянной скорости; III — участок падающей во времени скорости, начало которого связано с определенной концентрацией хлоропрена (65—68 мг/г)

Таблица 2

Предельные концентрации хлоропрена, соответствующие падающей во времени скорости

№ опыта	Предельные концентрации хлоропрена (мг/г)	Давление в газовой фазе, соответствующее перелому (мм Hg)	Начальное давление (мм Hg)
4	67,5	89,5	115,0
6	65,0	87,0	113,5
11	66,9	89,0	120,0



Таблица 3

Скорости, соответствующие второму участку кривых.  
Температура 50°C. Концентрация перекиси  $\approx 4\%$

№ опыта	Скорость $W$ (мл/г · час)	Начальное давление (мм Hg)	Начальная концентрация хлоропрена (мл/г)
3	7,8	126,5	104,5
4	8,0	115,0	92,8
6	8,0	113,5	91,3
10	8,0	126,0	104,0
11	9,0	120,0	91,2
32	8,0	142,0	122,0

больше концентрация перекиси, тем больше становится различие между скоростями при  $\Theta = 100 \text{ см}^3$  и  $\Theta = 300 \text{ см}^3$ . В последнем случае, однако, не удалось достигнуть постоянной скорости, так как предельное значение концентрации перекиси при данной величине поверхности лежит выше  $8,7\%$ , т. е. выше значения, отвечающего растворимости перекиси бензоила в дибутилфталате при данной температуре.

Таблица 4

Влияние концентрации перекиси бензоила на скорость полимеризации.

Температура 50°C. Поверхность  $\Theta = 100 \text{ см}^2$

№ опыта	Концентрация перекиси бензоила в %	Скорость $W$ (мл/г · час)
5а	0,60	3,0
19	0,60	2,9
3а	2,10	6,4
1а	4,03	8,4
2а	6,10	8,8
4а	6,37	8,4

Таблица 5

Влияние концентрации перекиси бензоила на скорость полимеризации.

Температура 50°C. Поверхность  $\Theta = 300 \text{ см}^2$

№ опыта	Концентрация перекиси бензоила в %	Скорость $W$ (мл/г · час)
23	1,30	4,6
26	3,90	7,3
7а	4,10	8,2
22	6,06	10,3
25	6,36	10,8
28	8,70	12,0

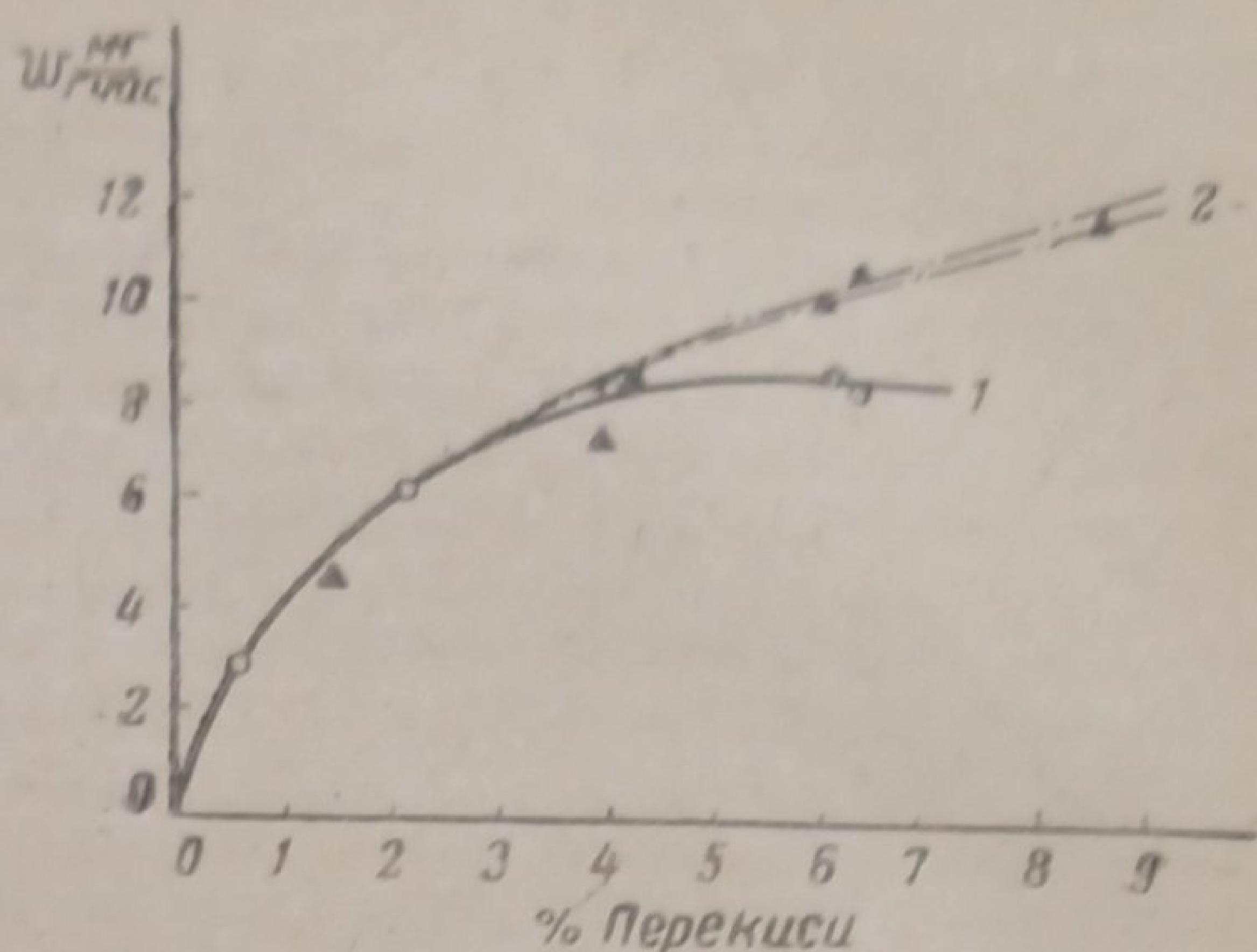
Таким образом, влияние поверхности на полимеризацию хлоропрена проявляется только при относительно больших концентрациях перекиси. При малых концентрациях последние кривые, выражающие зависимость скорости от концентрации перекиси, в обоих случаях (при  $\Theta = 100 \text{ см}^2$  и  $\Theta = 300 \text{ см}^2$ ) практически совпадают (см. рис. 5). Объяснение этого своеобразного действия поверхности будет дано при обсуждении полученных результатов.

Зависимость скорости полимеризации от температуры иллюстрируется данными табл. 6.

Кажущаяся энергия активации для общего процесса полимеризации хлоропрена, протекающего под влиянием перекиси бензоила, вычислена из опытов при четырех температурах и составляет  $12,5 \text{ Кал/г-мол.}$



Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена от концентрации перекиси бензоила при поверхности  $\Theta = 100 \text{ см}^2$  (кривая 1) и  $\Theta = 300 \text{ см}^2$  (кривая 2).  
Температура  $50^\circ \text{C}$ . Количество дибутилфталата 4,5—5,0 г



Скорость термической полимеризации, как показали специальные опыты, неизмеримо мала сравнительно со скоростью процесса, возбуждаемого перекисью бензоила, и потому не принималась во внимание.

Таблица 6

Температурная зависимость скорости реакции. Поверхность  $\Theta = 300 \text{ см}^2$

№ опыта	Температура ( $^\circ \text{C}$ )	% перекиси	Скорость в мг/г · час	Температурный коэффициент	Энергия активации (Кал/г-мол)
37	30	4,00	2,0	1,85	11 600
36	40	3,96	3,7	1,97	13 600
26	50	3,90	7,3	1,78	12 300
35	60	3,95	13,0		
					Средн. . . 12 500

### Обсуждение полученных результатов

Вышеприведенные опыты показывают, что полимеризация хлоропрена в растворе дибутилфталата, возбуждаемая перекисью бензоила, протекает при участии стенок сосуда. Это участие прежде всего иллюстрируется опытами, поставленными при различной величине стеклянной поверхности. При относительно больших концентрациях перекиси ( $> 4\%$ ) увеличение поверхности вызывает увеличение общей скорости полимеризации. Тот факт, что скорость полимеризации практически не зависит от концентрации хлоропрена и перекиси бензоила, если значения этих концентраций превышают определенную величину, также указывает на гетерогенную природу данного процесса.

Общая формулировка кинетики гетерогенных газовых реакций была дана Лангмюром сначала в виде теории „простой адсорбции“. Согласно этой теории количество веществ на поверхности и, следовательно, кинетика их превращения определяются условиями адсорбционного равновесия. При этом допускается, что скорость установления адсорбционного равновесия значительно больше скорости химической реакции. В тех случаях, где можно ожидать, что это условие не выполняется, количества веществ на поверхности отличаются от их равновесного значения и будут определяться новыми условиями стационарности процесса. В стационарном состоянии скорость адсорбции исходных веществ



равна сумме скоростей десорбции и химической реакции, а скорость десорбции конечных продуктов равняется скорости их адсорбции плюс скорость реакции.

Применение представлений Лангмюра к гетерогенным реакциям в растворах не вызывает каких-либо принципиальных затруднений. Новым в растворной системе по сравнению с газовыми реакциями является только то, что некоторая часть поверхности будет занята молекулами растворителя. В виду того, что концентрация растворителя в течение всего процесса остается практически постоянной, участие молекул растворителя в общем балансе веществ на поверхности выразится некоторой константой и не внесет существенных изменений в конечное уравнение. В дальнейшем, однако, в целях большей простоты мы не учитывали участия растворителя в поверхностных актах. Это отвечает весьма вероятному допущению, что адсорбируемость растворителя мала сравнительно с адсорбируемостью веществ, участвующих в химической реакции.

Полимеризационные реакции несомненно протекают по цепному механизму, и потому их следует рассматривать как процессы, состоящие по крайней мере из трех принципиально друг от друга отличных актов: 1) возникновения начальных активных центров (акт I), 2) актов, ведущих к развитию (росту) цепи (акт II) и 3) обрыва (деактивации) цепи (акт III). В зависимости от того, к какому из этих актов принимает участие поверхность, т. е. какой из этих актов протекает гетерогенно, следует различать следующие случаи:

1. Весь процесс полимеризации протекает на поверхности: I, II и III — на поверхности.
2. Активация и обрыв — на поверхности, рост — в объеме: I и III — на поверхности, II — в объеме.
3. Активация — на поверхности, рост и обрыв в объеме: I — на поверхности, II и III — в объеме.
4. Активация и рост — в объеме, обрыв — на поверхности: I и II — в объеме, III — на поверхности.

Возможное комбинирование II и III — на поверхности и I — в объеме или II — на поверхности и I и III — в объеме лишено физического смысла, так как активная молекула, возникшая в объеме, очевидно, будет расти также в объеме, и поверхность в этом случае скорее будет способствовать дезактивации, нежели дальнейшему росту полимеризующейся частицы. Число возможных комбинаций значительно увеличивается, если некоторые из отдельных актов протекают и на поверхности и в объеме (например, рост частицы начинается на поверхности и завершается в объеме, активация или обрыв протекают одновременно на поверхности и в объеме и т. п.).

Для того чтобы прийти к представлению о механизме полимеризации хлоропрена в растворе, нет необходимости рассматривать все возможные случаи. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением наиболее типичных примеров.

Из теории цепных реакций следует, что скорость неразветвленного цепного процесса может быть выражена следующим уравнением:

$$W = W_0 \gamma, \quad (3)$$

где  $W$  — общая скорость,  $W_0$  — скорость возникновения начальных активных центров,  $\gamma$  — средняя длина цепи, равная обратной величине вероятности обрыва цепи  $\beta$ , а именно:  $\gamma = \frac{1}{\beta}$ . Так как вероятность обрыва равна отношению числа случаев, обрывающих цепь, к числу случаев, продолжающих и обрывающих цепь, то в полимеризационных процессах, где  $\gamma \gg 1$ , длина цепи может быть представлена как отношение скоростей реакций, продолжающих цепь (скорость роста полимеризующихся частиц),



$W_p$ , к скорости реакций обрыва  $W_g$ , т. е.  $\gamma = \frac{W_p}{W_g}$ . Таким образом, общая скорость полимеризации будет равна

$$W = W_0 \frac{W_p}{W_g}. \quad (4)$$

Если  $W_0$ ,  $W_p$  и  $W_g$  мы отнесем к единице поверхности и предположим, что все реакции, составляющие процесс полимеризации, протекают на стенке (случай 1), то общая скорость полимеризации, как функция величины поверхности  $\Theta$ , выразится следующим образом:

$$W = W_0 \Theta \frac{W_p \Theta}{W_g \Theta} = W_0 \Theta \frac{W_p}{W_g}, \quad (5)$$

т. е. будет пропорциональна этой поверхности. Уравнение (5) также отвечает вышеприведенному случаю 3, когда начальные активные центры возникают на поверхности, рост и обрыв совершаются в объеме. Если активация и обрыв происходят на поверхности, рост в объеме (случай 2), то из уравнения (4) следует, что скорость полимеризации не будет зависеть от величины поверхности. Случай 4: активация и рост — в объеме, обрыв — на поверхности, приводит к обратной пропорциональной зависимости скорости процесса от величины поверхности.

На рис. 5, где приведены две кривые, выражающие зависимость скорости полимеризации от концентрации перекиси при двух различных поверхностях, легко видеть, что ни один из вышперечисленных случаев не отвечает наблюдаемым явлениям. Рис. 5 показывает, что при малых концентрациях перекиси бензоила скорость полимеризации практически не зависит от поверхности. С увеличением концентрации перекиси роль поверхности растет. Качественное объяснение этих явлений достигается путем допущения поверхностной активации и наличия двух различных видов обрыва цепи, причем один из них протекает на поверхности (скорость его равна  $W_g' \Theta$ ), другой — в объеме (скорость  $W_g''$ ) и связан с концентрацией перекиси  $C_2$ .

Таким образом,  $W_g = W_g' \Theta + W_g''(C_2)$ ; тогда

$$W = W_0 \Theta \frac{W_p}{W_g' \Theta + W_g''(C_2)}. \quad (6)$$

При малых  $C_2$  обрыв на поверхности преобладает, т. е.  $W_g' \Theta \gg W_g''(C_2)$ , и скорость процесса не зависит от поверхности:

$$W = W_0 \frac{W_p}{W_g'}. \quad (6')$$

При больших  $C_2$ , наоборот,  $W_g''(C_2) \gg W_g' \Theta$  и

$$W = W_0 \Theta \frac{W_p}{W_g''(C_2)}. \quad (6'')$$

Кроме того, при больших поверхностях условие  $W_g''(C_2) = W_g' \Theta$  наступает в области больших концентраций перекиси, чем в случае малой поверхности, что также, как видно из рис. 5, находится в согласии с опытом.

Рассмотрим несколько случаев, связанных с представлением о двух видах обрыва. В последующем мы будем пользоваться следующими обозначениями:  $W_0$  — число начальных активных центров, возникающих в единицу времени, отнесенное к единице поверхности;  $\delta$  — доля поверхности, занятая данным сортом молекул;  $\delta_0$  — доля свободной поверхности;  $z$  — число молекул данного сорта, попадающих в единицу вре-



мени на единицу поверхности<sup>1)</sup>;  $\alpha$  — коэффициент, показывающий, какая доля из общего числа молекул, попадающих в единицу времени на поверхность, удерживается на ней;  $\beta$  — коэффициент скорости поверхностной реакции;  $\nu$  — число молекул данного сорта, покидающих (испаряющихся) в единицу времени единицу поверхности, полностью покрытую этими молекулами;  $\theta$  — величина поверхности:  $z$ ,  $\delta$ ,  $\alpha$  и  $\nu$  снабжены индексами, показывающими, к какому сорту молекул относится данное обозначение. Индекс 1 — относится к хлоропрену, 2 — к перекиси бензоила;  $\gamma$  — средняя длина цепи.  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации хлоропрена и перекиси бензоила.

Случай 1-й. Начальные активные центры образуются на стенке сосуда в результате соударения молекул перекиси, налетающих из объема с адсорбированными молекулами хлоропрена. Активные молекулы, возникшие на стенке, покидают поверхность (испаряются). Развитие (рост) цепи совершается в объеме. Обрыв цепи происходит двояким образом: 1) на поверхности, покрытой адсорбированными молекулами хлоропрена, и 2) в объеме, при встрече с частицами перекиси.

В этом случае  $W_0$  будет пропорционально числу ударов молекул перекиси  $z_2$  и доли поверхности, занятой молекулами хлоропрена  $\delta_1$ :

$$W_0 = \beta z_2 \delta_1. \quad (7)$$

В стационарном состоянии число адсорбирующихся молекул хлоропрена в единицу времени ( $= \alpha_1 z_1 \delta_0$ ) равно числу десорбирующихся ( $\nu_1 \delta_1$ ), плюс число молекул, исчезающих в результате реакции за тот же промежуток времени ( $= W_0$ ):

$$\alpha_1 z_1 \delta_0 = \nu_1 \delta_1 + W_0. \quad (8)$$

Решая (7) и (8) относительно  $W_0$  совместно с уравнением

$$\delta_1 + \delta_0 = 1, \quad (9)$$

получаем:

$$W_0 = \frac{\alpha z_2 \beta_1 z_1}{(\nu_1 + \beta z_2) + \alpha_1 z_1}. \quad (10)$$

Опыт показывает, что общая скорость полимеризации не зависит от концентрации хлоропрена, если эта концентрация превышает определенную величину. Это возможно только в том случае, если  $(\nu_1 + \alpha z_2) \ll \alpha_1 z_1$  и, следовательно, скорость возникновения активных молекул в сосуде, поверхность которого равна  $\theta$ , будет

$$W_0 \theta = \beta z_2 \theta = K_1 C_2 \theta, \quad (11)$$

так как  $\alpha z_2 = K_1 C_2$  ( $K_1$  — константа).

При стационарном режиме скорость возникновения активных молекул равна скорости их исчезновения. Следовательно, согласно принятому нами допущению двух видов обрыва:

$$\frac{dn}{dt} = K_1 C_2 \theta - K_2 n \delta_1 \theta - K_3 C_2 n = 0, \quad (12)$$

где  $n$  — объемная концентрация активных молекул.

При принятом нами условии, что  $(\nu_1 + \beta z_2) \ll \alpha_1 z_1$ , доля поверхности, занятая хлоропреном,  $\delta_1 \approx 1$ , т. е. вся активная поверхность покрыта молекулами хлоропрена; тогда объемная концентрация активных центров будет равна

$$n = \frac{\frac{K_1}{K_2} C_2}{1 + \frac{K_3}{K_2 \theta} C_2}. \quad (13)$$

1) Число молекул, попадающих в 1 сек. на твердую поверхность, равную  $1 \text{ см}^2$ , связано с объемной концентрацией этих молекул следующим соотношением:  $z = N \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$ , где  $N$  — число молекул вещества с мол. весом  $M$ , содержащихся в  $1 \text{ см}^3$  раствора.



Принимая во внимание, что общая скорость полимеризации  $W = KnC_1$  ( $K$  — константа роста,  $C_1$  — концентрация хлоропрена), получаем:

$$W = \frac{KK_1 C_2 C_1}{1 + \frac{K_3}{K_2 \theta} C_2} \quad (14)$$

Уравнение (14) при любых условиях предполагает наличие пропорциональности между  $W$  и  $C_1$ , что, как было выше отмечено, не оправдывается опытом. Следовательно, допущения, положенные в основу данного случая, должны быть несколько видоизменены.

Случай 2-й. Начальные активные центры возникают на поверхности в результате реакции между адсорбированными молекулами хлоропрена и перекиси бензоила. Рост цепей происходит в объеме. Обрыв цепей (деактивация), как и в первом случае, происходит в объеме (при соударении с молекулами перекиси) и на поверхности (при реакции с адсорбированными молекулами хлоропрена).

Тогда  $W_0$  будет пропорционально доли поверхности, занятой хлоропреном  $\delta_1$ , и доли, занятой перекисью  $\delta_2$ , т. е.

$$W_0 = \beta \delta_1 \delta_2 \quad (15)$$

В состоянии адсорбционного равновесия<sup>1)</sup> скорость адсорбции равна скорости десорбции для каждого вида молекул. Таким образом, имеем:

$$\text{для хлоропрена: } a_1 z_1 \delta_0 = v_1 \delta_1 \quad (16)$$

$$\text{для перекиси: } a_2 z_2 \delta_0 = v_2 \delta_2$$

Из уравнений (15) и (16), принимая во внимание, что

$$\delta_1 + \delta_2 + \delta_0 = 1, \quad (17)$$

получаем:

$$W_0 = \frac{\beta v_1 v_2 a_2 z_2 a_1 z_1}{[v_1 (v_2 + a_2 z_2) + v_2 a_1 z_1]^2} \quad (18)$$

Относя все поверхностные реакции к общей поверхности сосуда  $= \theta$ , приходим к уравнению стационарности:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 \theta - K_2' n \delta_1 \theta - K_3' C_2 n = 0 \quad (19)$$

( $n$  — общая концентрация активных молекул).

В области высоких концентраций хлоропрена  $\delta_1 = 1$ . Подставляя значение  $W_0$  из (18), а также принимая во внимание, что  $a_2 z_2 = K_2'' C_2$ ;  $a_1 z_1 = K_1'' C_1$ , находим:

$$n = \frac{\beta v_1 v_2 K_2'' C_2 K_1'' C_1 \theta}{[v_1 (v_2 + K_2'' C_2) + v_2 K_1'' C_1]^2 (K_2' \theta + K_3' C_2)} \quad (20)$$

При больших концентрациях хлоропрена  $v_1 (v_2 + K_2'' C_2) \ll v_2 K_1'' C_1$ ,

$$n = \frac{\beta v_1 K_2'' C_2}{K_2' v_2 K_1'' C_1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_3'}{K_2' \theta} C_2} \quad (21)$$

Подставляя найденное значение  $n$  в уравнение для общей скорости полимеризации  $W = KnC_1$ , находим:

$$W = \frac{K_1 C_2}{1 + \frac{K_3'}{\theta} C_2} \quad (22)$$

<sup>1)</sup> В данном случае мы пользуемся представлениями Лангмюра о „простой адсорбции“. Применение метода стационарного состояния приводит к сложным выражениям, мало пригодным для их практического использования.



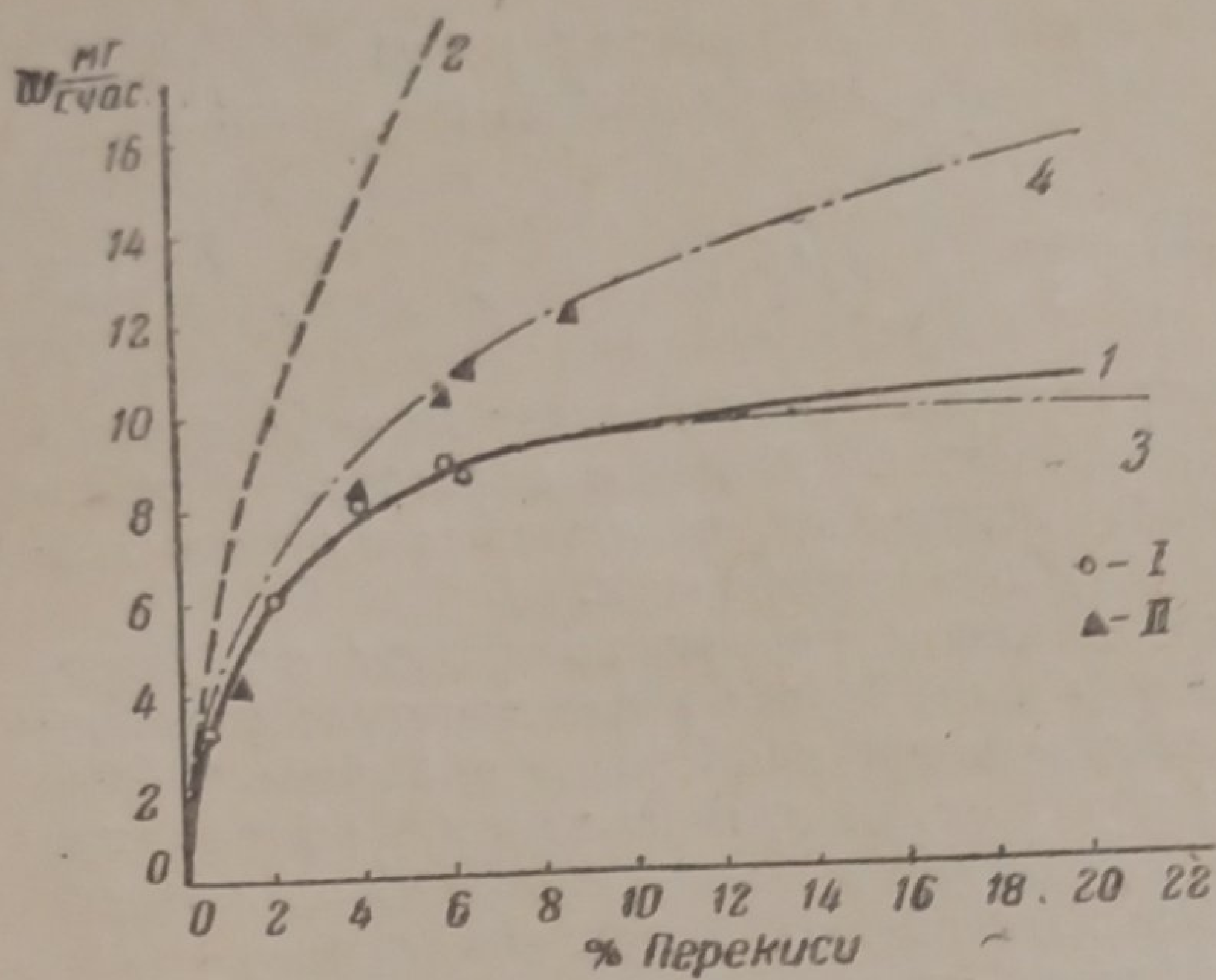


Рис. 6. Скорости полимеризации хлоропрена в зависимости от концентрации перекиси бензоила, рассчитанная по формуле

$$W = \frac{7C_2}{1 + \frac{6,4 C_2}{\theta}} \quad (\text{кривые 1 и 2})$$

и по формуле

$$W = \frac{5C_2^{1/2}}{1 + \frac{6,8 C_2}{\theta}} \quad (\text{кривые 3 и 4}).$$

Кривые 1 и 3 соответствуют  $\theta = 100 \text{ см}^2$ , кривые 2 и 4 соответствуют  $\theta = 300 \text{ см}^2$ . I — обозначают экспериментальные точки для  $\theta = 100 \text{ см}^2$ , II — экспериментальные точки для  $\theta = 300 \text{ см}^2$ .

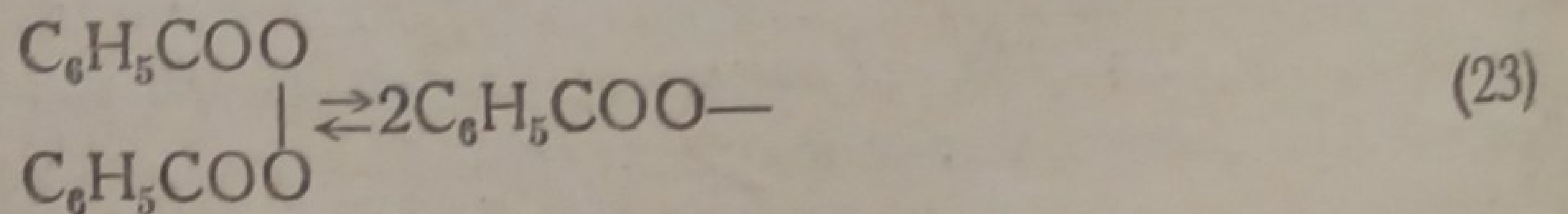
где

$$K_1 = \frac{\beta v_1 K_2'' K}{K_2' v_2 K_1''} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{K_3'}{K_2'}$$

Полученное уравнение (22) приводит к независимости скорости от концентрации хлоропрена, а также и от концентрации перекиси (при условии:  $\frac{K_2}{\theta} C_2 \gg 1$ ) и качественно правильно выражает скорость как функцию величины поверхности сосуда.

Количественная проверка уравнения (22) дает, однако, неудовлетворительные результаты. Действительно, если определить значения констант  $K_1$  и  $K_2$  из опытов, поставленных без увеличения поверхности ( $\theta = 100 \text{ см}^2$ ) и вычислить кривую для случая с увеличенной поверхностью ( $\theta = 300 \text{ см}^2$ ), то эта кривая сильно расходится с результатами опыта (см. рис. 6, кривая 2).

Случай 3-й. Здесь мы принимаем допущения, положенные в основу случая 2-го, на ряду с новым предположением о том, что при адсорбции стеклянной поверхностью молекул перекиси бензоила происходит расщепление последних на симметричные части:



В связи с этим предполагается, что начальные активные центры возникают на поверхности в результате реакции между адсорбированными частицами (радикалами)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-$  и молекулами хлоропрена.

Таким образом, случаю 3-му отвечают следующие уравнения:

$$\left. \begin{array}{l} W_0 = \beta \delta_1 \delta_2 \\ a_1 z_1 \delta_0 = v_1 \delta_1 \\ a_2 z_2 \delta_2 = v_2 \delta_2^2 \\ \delta_1 + \delta_2 + \delta_0 = 1 \end{array} \right\} \quad (24)$$

Решение системы уравнений (24) приводит к

$$W_0 = \frac{\beta v_1 v_2^{1/2} (a_2 z_2)^{1/2} a_1 z_1}{\{v_1 [(a_2 z_2)^{1/2} + v_2^{1/2}] + v_2^{1/2} a_1 z_1\}^2} \quad (25)$$

1) Здесь  $\delta_2$  обозначает долю поверхности, занятую радикалами  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-$ .  $z_2$  попрежнему обозначает число ударов молекул перекиси, приходящихся в единицу времени на единицу поверхности.



Условием независимости скорости от концентрации хлоропрена в этом случае будет  $[\nu_1(a_2 z_2)^{1/2} + \nu_2^{1/2}] \ll \nu_2^{1/2} a_1 z_1$ .

Принимая во внимание, что  $a_2 z_2 = K_2'' C_2$ ;  $a_1 z_1 = K_1'' C_1$ , из (25) находим:

$$W_0 = \frac{\beta \nu_1 (K_2'' C_2)^{1/2}}{\nu_2^{1/2} K_1'' C_1} \quad (26)$$

Из уравнения стационарности (19) определяем  $n$ :

$$n = \frac{\beta \nu_1 (K_2'' C_2)^{1/2}}{K_2' \nu_2^{1/2} K_1'' C_1 \left(1 + \frac{K_3'}{K_2' \theta} C_2\right)} \quad (27)$$

Подставляя найденное значение  $n$  в  $W = KnC_1$ , приходим к общему выражению для скорости процесса:

$$W = \frac{K_1 C_2^{1/2}}{1 + \frac{K_2'}{\theta} C_2} \quad (28)$$

где

$$K_1 = \frac{\beta K \nu_1 (K_2'')^{1/2}}{K_2' \nu_2^{1/2} K_1''} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{K_3'}{K_2'}$$

Уравнение (28) находится в хорошем согласии с опытом. На рис. 6 кривые 3 и 4 вычислены по (28) при двух различных величинах поверхности. Обе кривые удовлетворительно описывают найденное изменение скорости от концентрации перекиси.

Из уравнения (28) также следует, что кривая  $W = f(C_2)$  проходит через максимум. Путем дифференцирования этого уравнения можно найти, что максимальному значению скорости (при  $\frac{dW}{dC_2} = 0$ ) отвечает некоторое определенное значение концентрации перекиси  $C_{2(\max)}$ , которое пропорционально величине поверхности:

$$C_{2(\max)} = \frac{\theta}{K_2'} \quad (29)$$

При  $\theta = 300 \text{ см}^2$  оказалось невозможным достигнуть максимального значения. Препятствием этому является вышеупомянутая слабая растворимость перекиси в дибутилфталате. Тем не менее в ряде других полимеризаций были получены кривые, указывающие на аналогичные явления. Так, например, Догадкин<sup>2</sup> нашел, что при полимеризации бутадиена в состоянии эмульсии в присутствии диазоамидобензоила скорость сначала растет с увеличением концентрации инициатора, проходит через максимум и в области относительно больших концентраций снова падает. Аналогичные наблюдения были сделаны и у нас<sup>3</sup> при полимеризации бутадиена в конденсированной фазе под влиянием перекиси бензоила.

Таким образом, механизм полимеризации хлоропрена под влиянием перекиси бензоила в растворе дибутилфталата представляется в следующем виде.

Необходимым условием активационного акта является адсорбция хлоропрена и перекиси бензоила стеклянной поверхностью сосуда. При адсорбции перекиси, согласно (23), происходит распад последней на радикалы  $C_6H_5COO\cdot$ , которые являются истинными инициаторами полимеризации. Акт иницирования осуществляется на поверхности в результате взаимодействия  $C_6H_5COO\cdot$  с хлоропреном.

Образовавшиеся начальные активные центры покидают поверхность и подвергаются в объеме росту по обычной цепной схеме. Дезактива-



ция растущих частиц совершается двояким образом: 1) путем соударения с адсорбированными на поверхности сосуда молекулами хлоропрена и 2) в результате реакции с перекисью бензоила в растворе.

### Выводы

1. Разработан манометрический метод исследования кинетики полимеризации хлоропрена в растворе. Изучено распределение хлоропрена между газовой фазой и раствором при различных давлениях.

2. Показано, что полимеризация хлоропрена в растворах протекает гетерогенно: скорость процесса не зависит от концентрации хлоропрена и перекиси бензоила, если их концентрации лежат выше определенных значений. Установлена зависимость скорости полимеризации от величины поверхности сосуда. Анализ найденной зависимости привел к следующему механизму полимеризации.

При адсорбции перекиси бензоила на стенке сосуда происходит диссоциация перекиси:  $C_6H_5COOOCOC_6H_5 \rightleftharpoons 2C_6H_5COO-$ . Образование начальных активных центров совершается в результате реакции между адсорбированными молекулами хлоропрена и  $C_6H_5COO-$  радикалами на стенке сосуда. Возникшие начальные активные частицы покидают поверхность и развитие полимеризационной цепи происходит в объеме. Растущие активные частицы дезактивируются: 1) в растворе — вследствие реакции с перекисью, 2) на поверхности — при столкновении с адсорбированными молекулами хлоропрена.

Физико-химический институт им. Карпова  
Лаборатория полимеризационных процессов

Поступило в редакцию  
10 июня 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Helissen u. Hermans, Ver., 59, 63, 1929.
2. Б. А. Догадкин, Изв. Акад. Наук СССР, № 2, 426, 1936.
3. В. П. Древинг, Неопубликованные наблюдения.



## ДИФфуЗИОННАЯ ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Д. А. Франк-Каменецкий

Ведущей реакцией процесса проявления является электрохимическое окисление проявителя на поверхности серебра, находящейся в контакте и в равновесии с ионами серебра, получившимися из  $AgBr$ . Растворение последних из решетки  $AgBr$  и осаждение на поверхности серебряного зародыша происходят практически мгновенно.

Исходя из предположения, что скорость ведущей реакции лимитируется диффузией проявителя и продуктов его окисления, выводится формула, дающая зависимость скорости проявления от различных факторов, в качественном согласии с экспериментальными данными.

Основным вопросом теории проявления считается обычно вопрос о том, почему скорость восстановления бромистого серебра в контакте с зародышами металлического серебра гораздо больше, чем при отсутствии такого контакта.

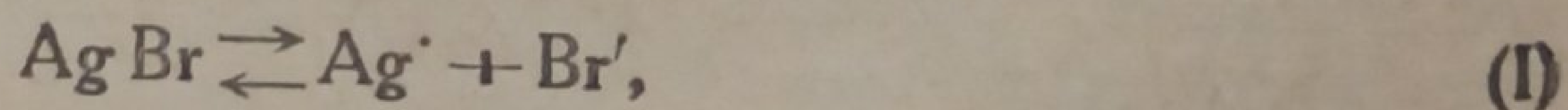
В действительности, однако, при наличии зародышей металлического серебра нет никакой необходимости предполагать прямое восстановление бромистого серебра проявителем. Достаточно, чтобы проявитель обладал способностью к электрохимическому окислению на поверхности серебра.

Все имеющиеся теоретические и экспериментальные данные о кинетике электрохимических процессов говорят в пользу следующей схемы механизма процесса проявления.

Над поверхностью бромистого серебра устанавливается равновесная концентрация ионов серебра, определяемая произведением растворимости  $M$  бромистого серебра:

$$[Ag'] = \frac{M}{[Br']} \quad (1)$$

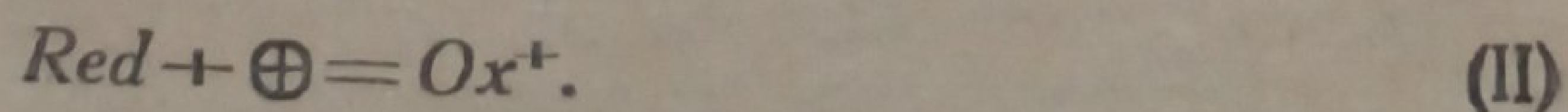
Процесс установления этой равновесной концентрации



во всем данным, является чрезвычайно быстрым.

На поверхности зерен (зародышей) металлического серебра в отсутствии проявителя устанавливается равновесный потенциал, отвечающий этой концентрации  $Ag'$ -ионов.

Как только в контакт с поверхностью серебра приходит проявитель *Red*, он снимает с поверхности этот потенциал, переходя в продукт окисления  $Ox^+$  по реакции:

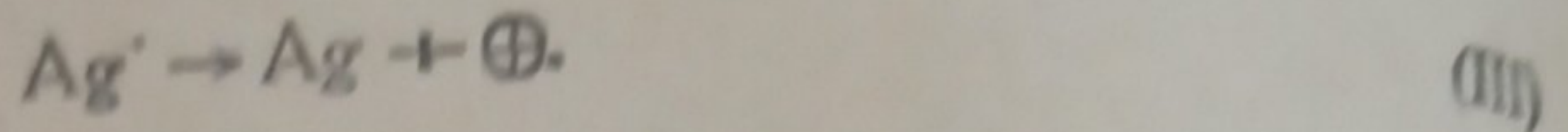


Эта реакция происходит на поверхности металлического серебра и по всей вероятности связана с адсорбцией проявителя на этой поверхности. Заряженный комплекс  $Ox^+$  может впоследствии распасться, например по реакции:





Как только вследствие реакции (II) потенциал поверхности зародыша делается меньше, чем отвечает равновесию с находящимися у этой поверхности  $Ag^+$ -ионами, сразу же начинается разряд  $Ag^+$ -ионов на поверхности, сопровождающийся выделением металлического серебра:



Скорость процесса (III) несомненно чрезвычайно велика, поэтому он никак не может быть лимитирующей стадией суммарного процесса. Потенциал поверхности серебра всегда отвечает равновесию с находящейся над этой поверхностью концентрацией  $Ag^+$ -ионов.

У тех частей поверхности зерна, которые находятся в непосредственном контакте с  $AgBr$ , концентрация  $Ag^+$ -ионов всегда отвечает равновесию (1), которое поддерживается весьма быстрым процессом (I).

Три указанные процесса полностью объясняют все явления проявления и являются несомненно наиболее быстрыми из всех возможных реакций. Другие гипотетические реакции, постулируемые различными авторами, даже если они действительно существуют, ничего не могут добавить к скорости процесса, определяемой реакциями (I, II, III). Так, постулируемый в теории пересыщения процесс восстановления иона серебра проявителем в растворе, с образованием пересыщенного раствора серебра и его осаждением на зародышах, не может иметь никакого реального значения для кинетики проявления. В виду ничтожно малой концентрации восстановленного серебра в растворе, скорость его осаждения на поверхности зародыша всегда будет ничтожно мала в сравнении со скоростью разряда ионов серебра по реакции (III). В условиях же, где не идет реакция (II), невозможно и восстановление серебра в растворе.

Так как скорость реакций (I) и (III) неизмеримо велика, то лимитирующей стадией процесса может быть только реакция (II); ею и определяется скорость суммарного процесса.

Однако, повидимому, для большинства проявителей скорость реакции (II) на поверхности также весьма велика, и процесс лимитируется диффузией. В этом случае скорость суммарного процесса может быть рассчитана методами диффузионной кинетики<sup>1</sup>.

На границе поверхности серебряного зародыша с поверхностью бромистого серебра концентрация  $Ag^+$ -ионов всегда равна равновесной, определяемой формулой (1). Скорость суммарного процесса на участках поверхности серебра, близких к этой линии раздела, будет определяться диффузией проявителя  $Red$  к поверхности серебра и обратной диффузией  $Ox^+$  от этой поверхности. Согласно общим положениям диффузионной кинетики, скорость диффузии проявителя к поверхности может быть представлена как

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = Nu \frac{D_1}{d} (Red - Red') = \frac{D_1}{\delta} (Red - Red'), \quad (2)$$

где  $Nu$  — безразмерный параметр, известный под названием критерия Нуссельта, значение которого определяется условиями диффузии и конвекции;  $D_1$  — коэффициент диффузии проявителя;  $Red$  — концентрация проявителя в объеме;  $Red'$  — у поверхности;  $\left(\frac{dx}{dt}\right)$  — количество молей проявителя, поступающего за единицу времени к единице поверхности зерна; в стационарном состоянии оно равно количеству серебра, осаждающемуся на единице поверхности;  $d$  — характеристический размер системы, в которой происходит диффузия;  $\delta = \frac{d}{Nu}$  есть так называемая толщина приведенной пленки, или Нернст-Бруннеровского диффузионного слоя, величина чисто условная, но в силу своей наглядности весьма удобная при расчетах.



Если бы поверхность зерна непосредственно граничила с жидкостью, то величина  $\delta$  определялась бы обычным образом геометрическими условиями и конвективными потоками в жидкости. Поскольку поверхность зерна скрыта внутри слоя желатины, величина  $\delta$  должна быть найдена из соотношения

$$\frac{\delta}{D_1} = \frac{\delta'}{D_1} + \frac{\delta''}{D_1}, \quad (3)$$

где  $D_1'$  есть коэффициент диффузии проявителя в желатине;  $\delta'$  — обычная толщина диффузионного слоя в растворе ( $\delta' = \frac{d}{Nu}$ ) и  $\delta''$  — толщина слоя желатины над поверхностью зерна.

Величина  $\delta'$  уменьшается при перемешивании; при достаточно сильном перемешивании скорость диффузии будет определяться только величиной  $\delta''$ .

Для обратной диффузии продукта окисления  $Ox^+$ , которая в стационарном состоянии должна идти с той же скоростью, что и диффузия проявителя, уравнение, соответствующее (2), будет:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_2}{\delta} (Ox^{+'} - Ox^+), \quad (4)$$

где  $Ox^{+'}$  — концентрация  $Ox^+$  у поверхности, а  $Ox^+$  — в объеме;  $D_2$  — коэффициент диффузии  $Ox^+$ .

Если скорость реакции (II) на поверхности велика в сравнении со скоростью диффузии (диффузионная область), то на поверхности зародышей серебра должно установиться равновесие между  $Red$  и  $Ox^+$ , отвечающее потенциалу этой поверхности, который в свою очередь отвечает равновесию с имеющейся у поверхности концентрацией  $Ag^+$ -ионов. Рассматривая те участки поверхности зародышей серебра, которые непосредственно прилегают к поверхности бромистого серебра, мы можем считать, что равновесная (по отношению к  $AgBr$ ) концентрация  $Ag^+$ -ионов, определяемая формулой (1), непрерывно поддерживается посредством подачи их от поверхности  $AgBr$ . Это будет справедливо, и диффузия серебра не будет лимитирующим процессом, пока линейное расстояние  $\lambda$  рассматриваемой точки от границы раздела  $Ag/AgBr$  удовлетворяет по порядку величины неравенству:

$$\frac{D_{Ag^+}}{\lambda} \frac{M}{[Br']} \geq \frac{D}{\delta} (Red - Red'); \quad (5)$$

$$\lambda \leq \lambda_m = \delta \frac{D_{Ag^+}}{D} \frac{[Ag^+]}{(Red - Red')}$$

где  $D_{Ag^+}$  — коэффициент диффузии ионов серебра в желатине.

В виду малости величины  $[Ag^+] = \frac{M}{[Br']}$ , это неравенство удовлетворяется лишь при весьма малых значениях  $\lambda$ , и область, в которой происходит восстановление серебра, ограничена лишь непосредственно прилегающей к границе раздела полосой поверхности зародыша.

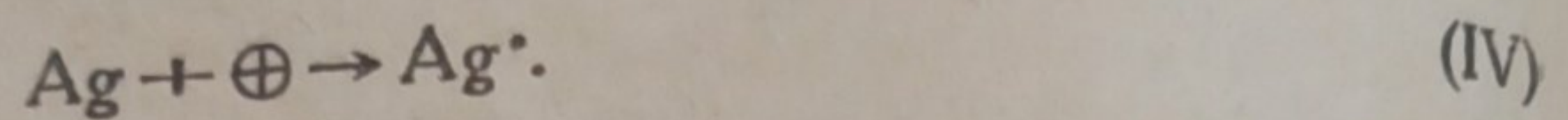
На удаленных от границы контакта частях поверхности, в виду медленной диффузии к ним серебра, вследствие малости абсолютной величины  $[Ag^+]$  скорость осаждения будет пренебрежимо мала. Этим объясняется демонстрированная А. И. Рабиновичем<sup>2</sup> невозможность химического проявления при отсутствии непосредственного контакта между зернами  $Ag$  и  $AgBr$ .

Металлическая проводимость обеспечивает равенство потенциала всех участков поверхности серебряного зародыша, который, следовательно, при наличии хотя бы частичного контакта этой поверхности



с поверхностью  $\text{AgBr}$ , всегда равен равновесному потенциалу, отвечающему концентрации  $\text{Ag}^+$ -ионов в равновесии с  $\text{AgBr}$ .

Концентрация  $\text{Ag}^+$ -ионов над любой точкой поверхности зародыша будет отвечать равновесию с этим потенциалом, т. е. равняться  $[\text{Ag}^+]$ , так как там, куда ионы серебра не могут быть достаточно быстро доставлены диффузией от  $\text{AgBr}$ , эта равновесная концентрация будет поддерживаться процессом



При достаточно большой скорости реакции (II), равновесие  $\text{Red/Ox}$  также установится над всей поверхностью. Процесс окисления проявителя (II) будет идти на всей поверхности серебряного зародыша, в то время как процесс разряда ионов серебра и осаждения металлического серебра (III) протекает только в непосредственной близости от границы контакта  $\text{Ag/AgBr}$ . Такое раздельное протекание в пространстве двух процессов, электронейтральных только в сумме, становится возможным благодаря металлической проводимости серебра, обеспечивающей мгновенную нейтрализацию образующихся зарядов.

Таким образом, процесс восстановления серебра (III) происходит на узком участке поверхности зерен серебра, шириной порядка  $\lambda_m$  [формула (5)], у линии контакта их с  $\text{AgBr}$ . Скорость этого процесса определяется скоростью реакции электрохимического окисления проявителя (II), которая протекает на всей поверхности серебряных зародышей. Скорость последней реакции в свою очередь определяется диффузией проявителя к поверхности и обратной диффузией продуктов его окисления, причем в непосредственной близости от поверхности серебра они всегда находятся в равновесии с потенциалом поверхности и, следовательно, с  $[\text{Ag}^+]$ .

Условие этого равновесия выразится так:

$$\frac{\text{Red} \cdot [\text{Ag}^+]}{\text{Ox}^+} = K = e^{\frac{E}{RT} (E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Ag}}^{\circ})}, \quad (6)$$

где  $E_{\text{Ag}}^{\circ}$  и  $E_{\text{Ox}}^{\circ}$  — нормальные потенциалы систем  $\text{Ag} - \text{Ag}^+$  и  $\text{Red} - \text{Ox}$ . Приравняв правые части выражений (3) и (4) и решая полученное уравнение совместно с (6) относительно неизвестных  $\text{Red}'$  и  $\text{Ox}^{+1}$ , получим:

$$\text{Red}' = \frac{K}{[\text{Ag}^+]} \frac{\text{Red} + \text{Ox}^+}{\frac{K}{[\text{Ag}^+]} + 1} = K \frac{\text{Red} + \text{Ox}^+}{K + [\text{Ag}^+]},$$

$$\text{Ox}^{+1} = \frac{\text{Red} + \text{Ox}^+}{\frac{K}{[\text{Ag}^+]} + 1} = [\text{Ag}^+] \frac{\text{Red} + \text{Ox}^+}{K + [\text{Ag}^+]},$$

и для скорости проявления на единицу поверхности, к которой происходит диффузия, получится:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{D_1}{\delta} \frac{\text{Red} - \frac{K}{[\text{Ag}^+]} \text{Ox}^+}{1 + \frac{D_1}{D_2} \frac{K}{[\text{Ag}^+]}} = \frac{D_1}{\delta} \frac{[\text{Ag}^+] \text{Red} - K \text{Ox}^+}{\frac{D_1}{D_2} K + [\text{Ag}^+]}. \quad (7)$$

Поверхность, к которой происходит диффузия, отнюдь не идентична с реакционной поверхностью. Если расстояние между отдельными зернами  $\text{AgBr}$ , на которых находятся зародыши серебра, мало в сравнении с  $\delta$ , то можно рассматривать общую поверхность светочувствительного слоя как поверхность с постоянной концентрацией  $\text{Red}$  и  $\text{Ox}^+$ , к кото-



рой происходит диффузия. Для допустимости такого приближения необходимо, чтобы скорость реакции, отнесенная к единице этой полной поверхности, была мала по сравнению со скоростью диффузии.

В этом случае линейная скорость роста зародышей серебра может быть выражена так:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{S}{P\omega} \frac{D_1}{\delta} \frac{[Ag^{\cdot}] Red - KOx^+}{\frac{D_1}{D_2} K + [Ag^{\cdot}]}, \quad (8)$$

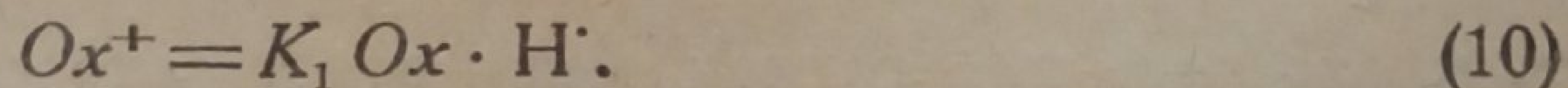
где  $S$  — полная поверхность светочувствительного слоя;  $P$  — суммарный периметр всех растущих зародышей;  $\omega$  — количество серебра, приходящегося на единицу площади образующейся пленки. Формула (8) справедлива, если  $S \ll P\delta$ .

Если расстояние между зернами серебра велико в сравнении с толщиной диффузионного слоя  $\delta$ , то точный подсчет линейной скорости роста труднее; порядок же величины ее может быть оценен как:

$$\frac{dl}{dt} \sim \frac{D_1}{\omega} \frac{[Ag^{\cdot}] Red - KOx^+}{\frac{D_1}{D_2} K + [Ag^{\cdot}]}. \quad (9)$$

При достаточно интенсивном перемешивании раствора концентрация реагирующих веществ у поверхности желатины делается равной концентрации в объеме, и процесс будет лимитироваться только диффузией в желатине. При этом в предыдущих формулах под  $\delta$  надо будет понимать толщину слоя желатины над поверхностью зерна, а под  $D_1$  и  $D_2$  — коэффициенты диффузии соответствующих веществ в желатине. При знании этих величин, расчет абсолютной скорости проявления не представляет затруднений.

Однако гораздо существеннее, чем возможность вычисления абсолютной скорости, то, что формула (7) полностью и качественно правильно предсказывает зависимость скорости проявления от всех влияющих на нее параметров. Так, сразу видно увеличение скорости проявления с повышением концентрации проявителя (увеличение  $Red$ ), с перемешиванием раствора (уменьшение  $\delta$ ); уменьшение скорости проявления с прибавлением бромида (уменьшение  $[Ag^{\cdot}]$ ), при старении раствора (увеличение  $Ox^+$ ). В случае органических проявителей концентрация  $Ox^+$  в растворе обычно связана с концентрацией водородных ионов по равновесию



Таким образом, формула (7) качественно объясняет и влияние pH на скорость проявления. Однако, в то время как остальные качественные предсказания теории представляются вполне естественными, здесь мы встречаемся с результатами, которые труднее было бы предвидеть и которые требуют экспериментальной проверки: влияние pH на скорость проявления не должно обнаруживаться при совершенно свежем ( $Ox = 0$ ) проявителе, и должно становиться существенным лишь по мере накопления продукта окисления проявителя в растворе.

Мы принимаем здесь, что от поверхности диффундирует заряженный комплекс  $Ox^+$ , который лишь сравнительно медленно диссоциирует на  $Ox$  и  $H^+$ . Возможно, что в действительности реакция (II) идет непосредственно по уравнению

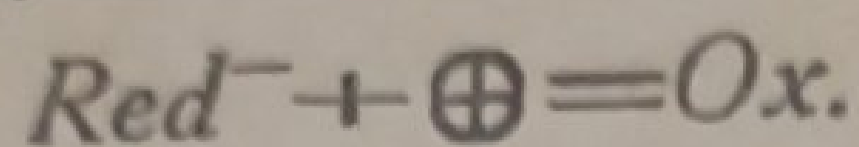


с последующей отдельной диффузией  $Ox$  и  $H^+$ -иона.

С другой стороны, возможно, что, как предполагает Фаерман<sup>3</sup>, проявляют не молекулы, а ионы проявителя, находящиеся в равновесии с  $H^+$ .



В этом случае реакция (II) должна писаться как



(IIb)

В обоих случаях полученные нами результаты существенно не изменяются, но концентрация  $\text{H}^+$ -иона, как одного из веществ, участвующих в реакции, может у поверхности оказаться иной, нежели в объеме, так что при точном расчете может возникнуть необходимость учесть условия диффузии ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Очевидно, что все полученные нами результаты справедливы лишь при условии наличия в растворе достаточных количеств посторонних электролитов, для того чтобы условие электронейтральности могло соблюдаться независимо от диффузии ионов, участвующих в реакции. В реальных условиях проявления это требование всегда удовлетворяется.

Полученные результаты могут быть приведены в весьма изящную форму, если воспользоваться введенным Рейндерсом<sup>4</sup> понятием движущей силы проявителя:

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Ox}} = E_{\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Ox}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{Red} [\text{Ag}^{\cdot}]}{\text{Ox}^+} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{Red} \cdot [\text{Ag}^{\cdot}]}{\text{Ox}^+}. \quad (11)$$

С помощью этого обозначения мы можем привести формулу (7) к виду:

$$W = AD_2 \frac{e^{\frac{F}{RT} \Delta E} - 1}{\frac{1}{\text{Ox}^+} + \frac{D_2}{D_1} \frac{1}{\text{Red}} e^{\frac{F}{RT} \Delta E}}, \quad (12)$$

где  $W$  — скорость проявления, выраженная в произвольных относительных единицах;  $A$  — константа, зависящая только от выбора этих единиц, геометрических условий и условий перемешивания, а в остальном универсальная для всех проявителей;  $D_1$  и  $D_2$  — коэффициенты диффузии проявителя и продукта его окисления;  $F$  — число Фарадея;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Рассмотрим два предельных случая: когда  $\Delta E$  очень велика и очень мала, т. е. когда мы находимся вблизи равновесия, и очень далеко от него.

Вдали от равновесия, при  $\Delta E \gg \frac{RT}{F}$ , формула (12) переходит в

$$W \approx AD_1 \text{Red}, \quad (13)$$

т. е. скорость проявления равна просто скорости диффузии проявителя к поверхности, где происходит реакция.

Вблизи равновесия, т. е. при  $\Delta E \ll \frac{RT}{F}$ , формула (12) переходит в

$$W \approx A \frac{D_1 D_2 \text{Red} \text{Ox}^+}{D_1 \text{Red} + D_2 \text{Ox}^+} \frac{F}{RT} \Delta E, \quad (14)$$

и при  $\text{Red} \gg \text{Ox}^+$  (свежий проявитель) — в

$$W = AD_2 \text{Ox}^+ \frac{F}{RT} \Delta E. \quad (15)$$

Мы получаем, таким образом, известный закон Рейндерса<sup>4</sup> и Фаермана<sup>5</sup>, согласно которому скорость проявления пропорциональна движущей силе проявителя. Этот закон является, как видим, во-первых, лишь предельным законом для малых  $\Delta E$ , т. е. справедлив (как и следовало ожидать) лишь вблизи равновесия, и, во-вторых, даже и для одного и того же проявителя справедлив лишь при постоянной концентрации продуктов окисления. Таким образом, ни влияние старения проявителя, ни влияние рН не должны полностью описываться этим законом.



В частности, если сравнивать растворы с одинаковым  $\Delta E$ , то для свежего проявителя (15) влияние старения и рН окажется обратным.

Резкое различие в скоростях проявления для разных проявителей при одинаковых значениях  $\Delta E$ , отмеченное всеми исследователями<sup>4</sup>, быть может объясняется различными значениями  $Ox^+$ . Возможны, однако, и более глубокие причины — в случае особо медленно действующих реагентов, вроде оксалата железа, возможно, что истинная скорость реакции (II) на поверхности оказывается меньше скорости диффузии.

Формула (12) содержит исключительно величины, доступные непосредственному измерению, и поэтому вполне доступна экспериментальной проверке. Для такой проверки требуется только систематическое количественное исследование зависимости скорости проявления от различных факторов. Тем самым будет проверена и адекватность предположений, положенных в основу теории.

Необходимо выяснить пределы приложимости развитой теории. Основным требованием является достаточно большая скорость реакции (II) на поверхности. Для проявителей, скорость окисления которых на серебряной поверхности мала, лимитирующей стадией делается не диффузия, а реакция (II), и скорость проявления будет определяться скоростью этой реакции.

Существенные отступления от принятой нами схемы в конкретных случаях могут быть связаны с дальнейшей судьбой продуктов окисления проявителя, диффузия которых от поверхности имеет вблизи равновесия весьма существенное значение для кинетики проявления. Мы приняли существование одного продукта окисления, который диффундирует как таковой. В действительности продукты проявления могут еще вблизи поверхности светочувствительного слоя вступать в различные реакции, что может вызвать существенное усложнение кинетики. Конечно, подобные явления могут быть учтены только для определенного конкретного проявителя, посредством детального анализа химической стороны процесса.

Изложенная теория относится к так называемому нормальному росту зародышей серебра<sup>2</sup> и не распространяется ни на „период индукции“, когда зародыши весьма малы, ни на явления „быстрого проявления“. Последние связаны, по видимому<sup>6</sup>, с проникновением проявителя под первоначально образующуюся пленку металлического серебра, с разрывом этой пленки, а быть может также и с явлениями усиленной конвекции, вызываемой тем или иным путем быстрым протеканием реакции. Начальный период проявления и величина периода индукции тесным образом связаны с вопросом о природе и свойствах зародышей скрытого изображения. В начальном периоде лимитирующей стадией может оказаться уже не диффузия и не реакция, а образование двухмерных зародышей, не говоря уже о том, что самые условия равновесия здесь существенно иные. С этой начальной стадией связаны такие вопросы, как селективное действие проявителя. Ко всем этим вопросам излагаемая здесь теория не имеет никакого отношения.

Изложенная теория непосредственно относится к обычному химическому проявлению. В случае так называемого физического проявления ионы серебра доставляются к поверхности так же, как и проявитель, диффузией из объема. В зависимости от соотношения между концентрациями и коэффициентами диффузии проявителя и комплексного иона, в виде которого диффундирует серебро, процесс будет лимитироваться либо диффузией проявителя, либо диффузией серебра. В первом случае сохранят свою силу все результаты предыдущей теории, с той только разницей, что  $[Ag^*]$  будет определяться не формулой (1), а условиями равновесия в растворе. Во втором случае мы получим в действительности непрерывный переход от физического проявления к химическому, так как если диффузия серебра из раствора затруднена, то серебро будет поступать от непроявленной части зерна. Детальное количествен-



ное рассмотрение физического проявления может быть сделано теми же методами, какие были применены выше, и приведет только к несколько более громоздким результатам.

С точки зрения изложенных представлений о механизме процесса проявления<sup>2</sup> является несомненно правильной. Ведущей реакцией процесса является реакция (II) — типичная гетерогенная реакция, идущая на поверхности серебра и связанная, по всей вероятности, тем или иным образом с какими-либо адсорбционными явлениями. Конечно, в растворе окисление проявителя идет гораздо медленнее, чем на поверхности серебра, иначе оказалось бы практически невозможным само проявление. Неправильно, однако, связывать окисление проявителя с прямым восстановлением твердого бромистого серебра. Этот процесс, если он и происходит, по целому ряду причин должен быть медленнее, чем цепь процессов (I, II, III).

Согласно основному принципу кинетики сложных реакций, скорость суммарного процесса определяется наиболее быстрою из параллельных и наиболее медленною из последовательных реакций. Мы имеем все основания предположить, что реакция (II) быстрее всех процессов, которые могли бы с ней конкурировать, и медленнее всех процессов, которые должны предшествовать ей или следовать за нею. Поэтому мы и должны считать ее определяющей скоростью стадией процесса.

По всей вероятности, специфическая способность ряда веществ действовать в качестве проявителей связана с их способностью окисляться на серебряном аноде по реакции (II) с достаточной скоростью. Возможно, что последняя способность имеет связь со способностью адсорбироваться на поверхности серебра. Однако для проявления всех этих свойств вовсе нет необходимости в присутствии бромистого серебра и во всей специфике процесса проявления. Все основные свойства проявителя (за исключением свойств, связанных с начальным периодом роста зародышей) должны полностью проявляться и при всяком электрохимическом окислении на серебряном аноде.

В частности, весьма вероятно, что низкая активность отдельных веществ в качестве проявителя, несмотря на достаточные значения  $\Delta E$ , объясняется малой скоростью реакции (II), вследствие чего лимитирует уже не диффузия, а сама реакция на поверхности. Однако, если это так, то малая скорость окисления для этих веществ должна обнаружиться и при простом электрохимическом окислении. Подобные примеры, если они действительно существуют, были бы особенно интересны, так как они позволили бы нам изучить истинную кинетику реакции (II) на поверхности и проникнуть таким образом в ее механизм, в то время как в обычных случаях проявления наблюдаемая скорость процесса не имеет никакого отношения к механизму химических реакций и определяется исключительно диффузией реагирующих веществ и продуктов реакции, скорость которой зависит от термодинамического равновесия<sup>1)</sup>.

Поступило в редакцию  
11 июня 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий, Журнал физич. химии, 13, 756, 1939.
2. А. И. Рабинович, Trans. Farad. Soc., 34, 920, 1938.
3. Фаерман и Шишкина, Журнал физич. химии, 3, 390, 1932.
4. Reinders, Trans. Farad. Soc., 34, 912, 1938.
5. Фаерман, 9-me Congrès int. de Photogr., 198 Paris, 1935.
6. McDonald, Trans. Farad. Soc., 34, 936, 1938.

<sup>1)</sup> Настоящая работа является непосредственным следствием прослушанного автором доклада проф. А. И. Рабиновича на научном совещании по топохимической кинетике в мае 1938 г. в Ленинграде. Автор должен выразить свою благодарность проф. Рабиновичу за ряд ценных идей, почерпнутых автором из его доклада.



К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА  
ПРИ ВЗРЫВЕ ГОРЮЧИХ СМЕСЕЙ. II<sup>1)</sup>

М. В. Поляков и Р. И. Генкина

Настоящее исследование имело своей целью получить ответ на некоторые вопросы, связанные с образованием окислов азота при взрыве горючих газовых смесей и с механизмом самого взрыва.

Если судить по литературным данным, образование NO при взрыве горючих смесей представляет собою чисто температурное явление. Выход этого продукта лимитируется температурой, законами равновесия. Исследования Габера, Бонна<sup>2)</sup> и др. хорошо это показали. С другой стороны, изучение кинетики и механизма взрывных газовых реакций на протяжении последних 10 лет выявили ряд весьма важных закономерностей, управляющих этими реакциями. Семеновым и его сотрудниками создана теория разветвляющихся цепей, усовершенствована старая тепловая теория. Можно в настоящее время считать в достаточной степени достоверным, что при низких давлениях вспышка (взрыв) имеет цепной характер; с ростом давления возрастает вероятность тройных столкновений, обрыва цепей в объеме и т. д.

Если судить по тому, что в области давлений, при которых возникает обрыв цепей в объеме, обычно начинаются тепловые явления, детонация, бризантность и т. д., то приходится сказать, что при этих давлениях происходит изменение механизма взрыва, возникает чисто тепловой взрыв.

Из сказанного следует, что образование окислов азота при взрыве горючих смесей должно различно изменяться с давлением в области цепного механизма (низкие давления) и в области теплового взрыва. К сожалению, в литературе нет данных, которые позволили бы судить о правильности высказанного положения. Исследования, по понятным соображениям, обычно производились при атмосферном и более высоких давлениях. Установлено, что выход NO с давлением растет в согласии с требованиями теории — термодинамики. В интервале давлений от атмосферного до 40—75 атм, выход NO в объемных процентах растет от десятых долей процента до 2—3%.

Задача наша в этой части исследования сводилась к изучению зависимости выхода NO от давления в области цепного механизма, в области сравнительно невысоких давлений. В первой части исследования показано, что выход NO в области низких давлений зависит от диаметра, размеров реакционного сосуда, что подтверждает правильность современной цепной теории взрыва и нашей гипотезы, согласно которой NO является продуктом обрыва цепей в объеме.

С увеличением диаметра сосуда растет вероятность не только разветвления цепей, но и обрыва их в объеме, а не на поверхности стенок сосуда. В силу последнего обстоятельства, следовательно, с увеличением диаметра сосуда неизбежен рост выхода NO. Однако этот рост

1) Статья I напечатана в Журнале физич. химии, 13, 464, 1939 и в Известиях Института физической химии.

2) Основные ссылки на литературные источники см. в статье I.



выхода NO должен быть ограничен пределом, так как в силу возрастания общей вероятности обрыва цепей в объеме и роста вероятности участия в этом обрыве азота, должен наступить момент, когда механизм взрыва изменится из цепного в тепловой с соответствующим падением выхода NO.

Опыт полностью подтвердил эти наши соображения. Действительно, с ростом диаметра сосуда выход NO сначала растет, доходит до оптимального значения, а затем падает. Существует, следовательно, область размеров реакционных сосудов, которая связана с оптимальным выходом NO (от 1 до 1,6 объемн. %), даже при сравнительно низких давлениях, при которых, согласно тепловым законам, этот выход должен быть в несколько раз ниже.

В этом отношении мы в случае образования при взрыве горючих смесей NO явно имеем аналогию с процессом образования перекиси водорода при взрыве гремучей смеси. Оптимальный выход  $H_2O_2$  при определенных условиях давления, состава смеси и т. д. связан с предельным диаметром реакционного сосуда; в зависимости от диаметра выход  $H_2O_2$  может меняться от долей процента до 15% относительно одновременно образующейся воды. Однако между реакциями образования при взрыве  $H_2O_2$  и NO есть существенная разница: выход  $H_2O_2$  с ростом диаметра сосуда падает, а выход NO — сначала растет, доходит до предельного значения, а затем только уменьшается. Указанная разница обуславливается различием в механизме образования:  $H_2O_2$  является продуктом обрыва цепей на охлаждаемой поверхности реакционного сосуда, а NO есть продукт обрыва цепей в объеме, как это следует из наших опытов по изучению зависимости выхода NO от диаметра сосуда.

Различие в механизме образования должно сказаться также на зависимости выхода от давления. Выход  $H_2O_2$  с ростом давления падает, так как по мере увеличения давления уменьшается вероятность обрыва цепей на поверхности, уменьшается, следовательно, возможность образования перекиси. Если при давлении порядка 40—50 мм Hg выход  $H_2O_2$  при оптимальных других условиях имеет порядок величины около 10—15%, то при давлении 150—200 мм Hg, когда вероятность обрыва цепей на поверхности стенок уже очень мала, этот выход падает до десятых долей процента. Обратную картину мы должны иметь в случае образования при взрыве NO, продукта, который, как уже стало ясно после изучения зависимости выхода его от размеров сосуда, образуется в результате обрыва цепей в объеме. С ростом давления выход NO должен увеличиваться потому, что при этом растет вероятность обрыва цепей в объеме. Однако именно этот рост вероятности обрыва цепей в объеме приводит в конце концов к тому, что механизм взрыва меняется, приобретает тепловой характер. Следовательно, выход NO должен сначала расти, дойти до оптимальной величины и затем упасть до значения, обуславливаемого температурой взрыва, равновесными соотношениями и т. д.

Что дала проверка правильности приведенных соображений, видно будет из приводимых ниже результатов исследования зависимости выхода NO в сферических сосудах четырех различных диаметров от давления при взрыве смеси состава: метан (22%) + кислород (53%) + азот (25%).

Методика постановки опытов и анализа окислов подробно описана в предыдущей статье. Поэтому здесь будут приведены только результаты работы, которые самым тщательным образом несколько раз проверялись. Необходимость в такой проверке диктовалась, во-первых, необычностью выдвигаемой нами гипотезы и, во-вторых, тем обстоятельством, что воспроизводимость при получении тех или иных продуктов взрыва требует особого внимания и осторожности.



## Обсуждение результатов работы

Результаты приведены в табл. 1 и трех графиках. На рис. 1 сопоставлены кривые, характеризующие зависимость выхода NO от давления в сферических сосудах разных диаметров. На оси абсцисс отложены давления в мм Hg, на оси ординат — выход NO в объемных процентах.

Таблица  
Сводка результатов работы в объемных процентах выхода NO

$P$ в мм	$d=85$ мм	$d=115$ мм	$d=155$ мм	$d=240$ мм
50	—	0,51—0,51	—	0,42—0,44
75	—	0,75—0,75	0,60—0,64	0,75—0,75
100	0,21—0,26	0,81—0,84	1,03—1,03	0,94—0,94
150	0,52—0,52	1,04—1,04	1,31—1,31	1,20—1,20
200	0,70—0,70	1,28—1,28	1,37—1,38	0,99—1,02
225	—	—	—	0,89—0,89
250	0,82—0,84	1,39—1,41	1,25—1,25	—
300	1,05—1,05	1,28—1,29	0,98—0,98	—
325	—	1,15—1,16	—	—
350	0,82—0,82	—	—	—
400	0,53—0,53	—	—	—

Примечание. Выход иллюстрируется двумя числами: каждый анализ производится дважды.

Кривая I относится к сосуду с  $d=85$  мм, кривая II — к сосуду с  $d=115$  мм, кривая III — к сосуду с  $d=155$  мм, кривая IV — к сосуду с  $d=240$  мм.

Мы видим, что кривые имеют одинаковый характер: по мере повышения давления выход NO сначала растет, доходит до предельного значения, а затем падает. Во всех случаях наблюдается оптимум. Наличие этого оптимума нельзя объяснить, если, в согласии с обычными представлениями, подойти к трактовке механизма образования NO при взрыве как к чисто тепловому явлению.

Как указывалось выше, обычно с ростом давления выход NO растет; здесь же мы имеем отступление от этой закономерности, имеем какое-то аномальное явление. В действительности никакой аномалии нет. Исходя из того положения, что при низких давлениях имеет место цепной, а не тепловой механизм и что при этих условиях NO является продуктом обрыва цепей, мы ожидали такого результата.

Мы также предполагали констатировать при повышенном давлении минимум, связанный с полным переходом цепного механизма в тепловой. К сожалению, получить более полную кривую зависимости выхода NO от давления нам не удалось. Дело в том, что начиная от давления, соответствующего оптимуму выхода NO, возникают детонационные явления, характерные для теплового взрыва. Удастся еще повысить давление всего на 100—150 мм Hg, получить две-три точки. Продолжение снятия кривой лимитируется тем обстоятельством, что при взрыве реакционный стеклянный сосуд, а иногда и значительная часть установки разрушается. Полагаем, что в металлическом сосуде удастся выявить предсказанный минимум и вместе с тем проследить за тем, как и при каких условиях давления, размеров сосуда и состава смеси цепной механизм переходит в тепловой, что поможет построению теории, охватывающей взрывной процесс независимо от того, при каких условиях он протекает.

При взрыве смесей метан + кислород образуется водяной пар, который при повышенном давлении начинает конденсироваться в воду, спо-



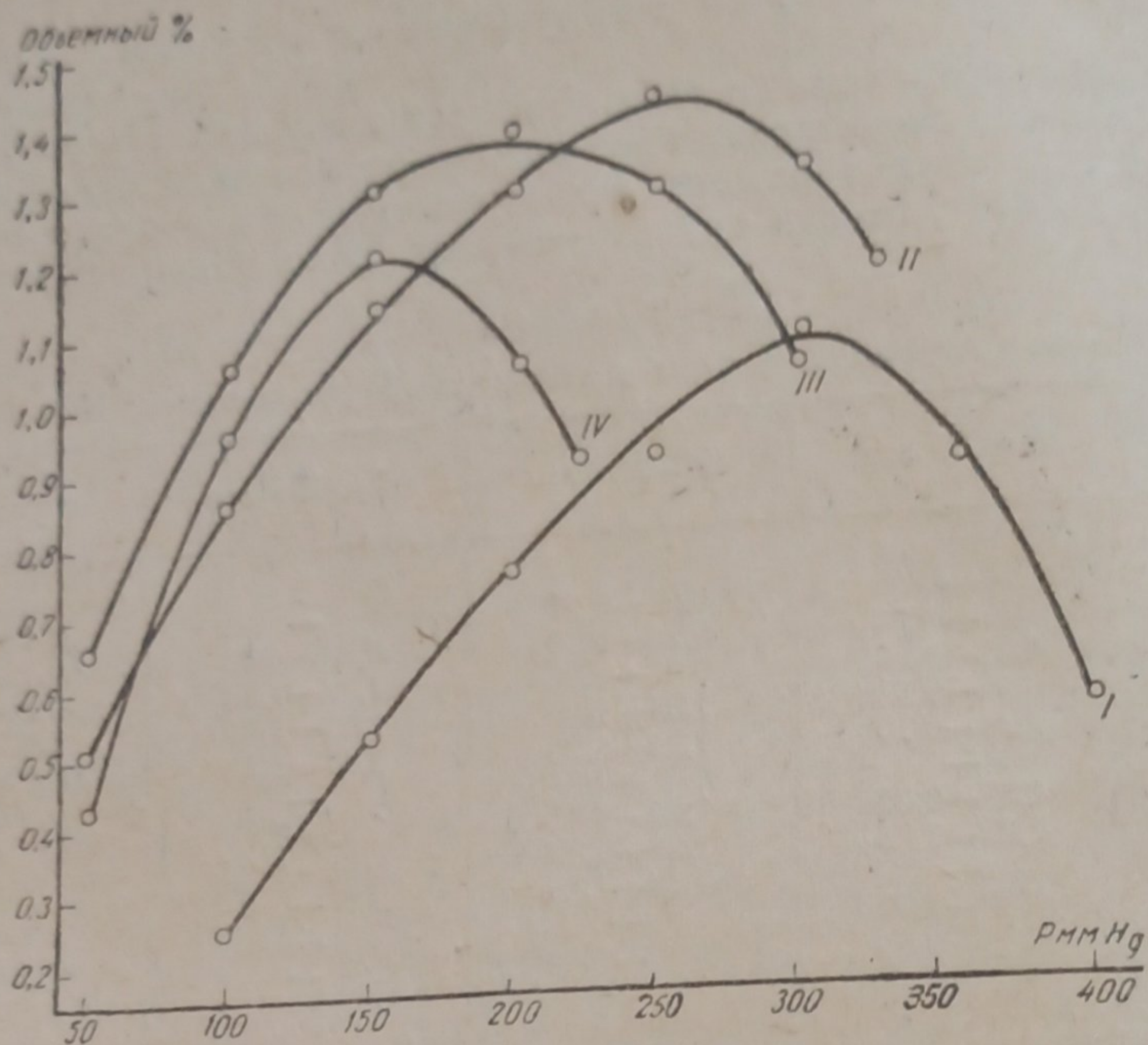


Рис. 1. Зависимость выхода NO от давления при сферических реакционных сосудах диаметром: I —  $d=86$  мм; II —  $d=115$  мм; III —  $d=155$  мм; IV —  $d=240$  мм

собную растворять окислы азота, приводить к понижению содержания NO в газовой смеси. Нами это обстоятельство учтено. Рис. 2 иллюстрирует кривую зависимости выхода NO от давления в сосуде с  $d=155$  мм при условиях полного анализа NO в газовой фазе и NO, растворенного в образующейся при взрыве воде. В отличие от того, как мы поступали обычно (см. статью I), перекись водорода, служащая для превращения NO в азотную кислоту, вводилась в реакционный сосуд, из которого после длительного взбалтывания на специальной болтушке жидкость извлекалась и анализировалась. Из рис. 2 хорошо видно, что основная закономерность (наличие оптимума) сохраняется. Некоторые отличия, которые имеются у кривой рис. 2, объясняются тем, что сосуд не имел строго сферической формы. Влияние же формы сосуда, как это видно из предыдущей статьи, сильно сказывается на выходе NO, на кривой зависимости последнего от размеров сосуда и т. д.

Зависимость выхода NO от размеров сферических сосудов видна и из рис. 1. В этом отношении картина получается весьма характерная. В области низких давлений порядок расположения кривых снизу вверх такой: I, II, IV и III; в области средних из изученных давлений порядок этот меняется, кривые располагаются так: I, IV, II и III; в области повышенных давлений имеем опять изменение порядка расположения кривых.

Для иллюстрации зависимости выхода NO от размеров сосуда при разных давлениях на рис. 3 представлены опытные данные в координатах: диаметр сосуда — выход NO в объемных процентах. У всех кривых рис. 3 констатируется оптимум, в хорошем согласии с результатами, изложенными в статье I, где приведен материал, относящийся к зависимости выхода NO от размеров реакционного сосуда. До давлений порядка 200 мм оптимум соответствует диаметрам порядка 100—150 мм. При более высоких давлениях оптимум смещается влево, в область малых давлений. Аналогичная закономерность видна и в расположении правых ветвей кривых: кривые, соответствующие давлениям



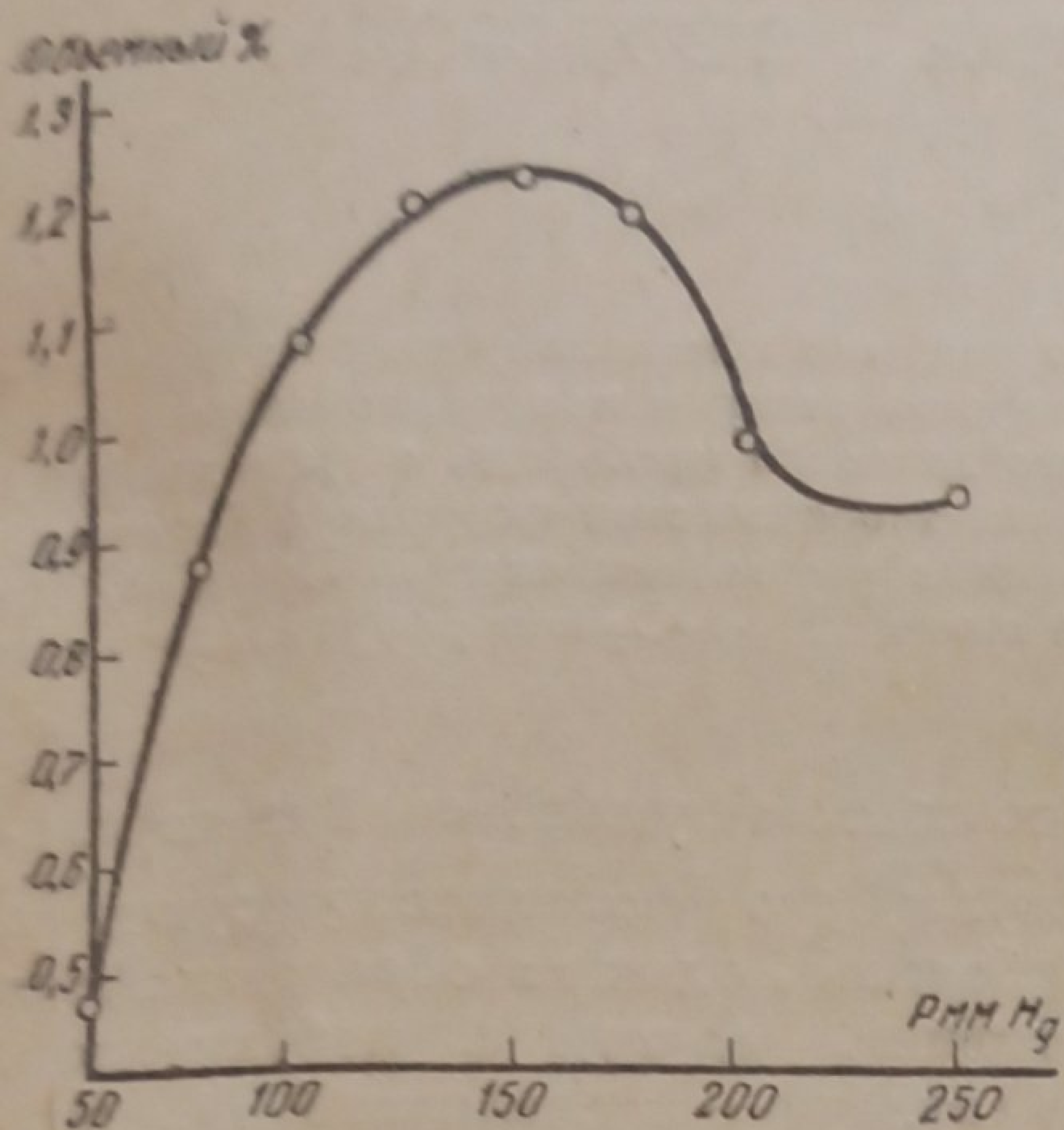


Рис. 2. Зависимость % выхода NO от давления;  $d$  реакционного сосуда = 155 мм

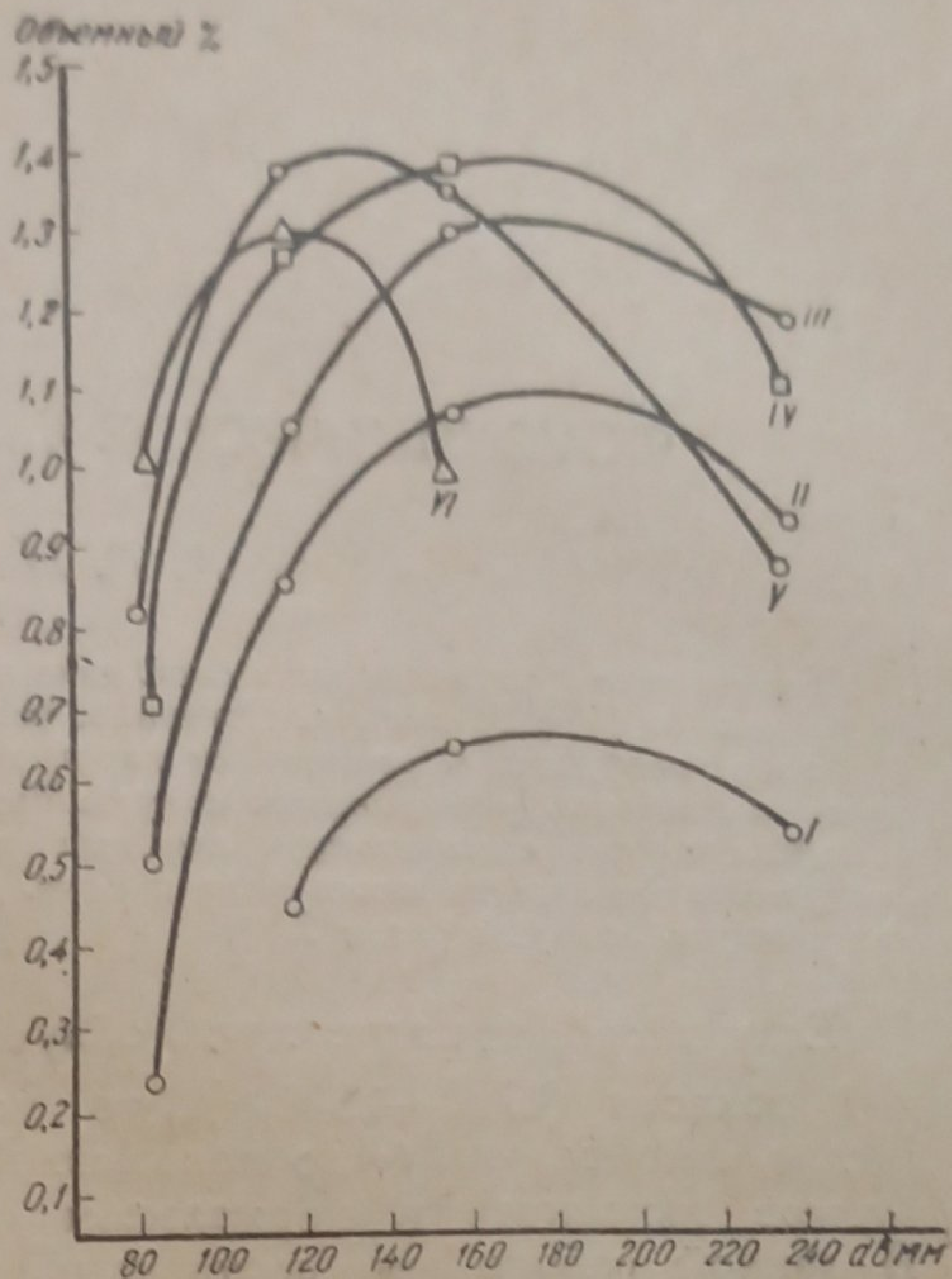


Рис. 3. Зависимость выхода NO от размеров реакционного сосуда при давлениях: I — 50 мм Hg; II — 100 мм Hg; III — 150 мм Hg; IV — 200 мм Hg; V — 225 мм Hg; VI — 300 мм Hg

до 200 мм, имеют за оптимумом более или менее одинаковый характер, кривые же, соответствующие более высоким давлениям, в свою очередь за оптимумом одинаково иллюстрируют более резкое падение выхода NO. В этом отношении особенно характерна кривая VI ( $p = 300$  мм Hg). Эта кривая занимает незначительный участок диаграммы, имеет крутой подъем и крутое падение в области малых диаметров; если позволить себе экстраполяцию этой кривой, то можно прийти к любопытному выводу: в сосуде диаметра 240 мм при  $p = 300$  мм Hg выход NO должен иметь порядок величины в 0,1—0,2%, что в общем совпадает с литературными данными, относящимися к сравнительно большим диаметрам реакционных сосудов и к давлениям большим, чем изученные нами.

Характерно, что правильный рост выхода NO в зависимости от давления мы имеем только до диаметров порядка 100 мм. Дальше возникает осложнение картины. Заранее можно сказать, что осложнение это вполне закономерное и находится в связи с изменением характера механизма взрыва по мере роста и давления и размеров сосуда. Мы выше уже указывали на то, в чем должно заключаться это изменение. Результаты данной работы говорят о правильности нашей точки зрения.

### Выводы

1. Изучена зависимость выхода NO от давления и диаметра реакционного сосуда при взрыве смеси метан + кислород + азот.
2. Показана правильность выдвинутой гипотезы, связанной с механизмом взрыва и образования NO.

Работа продолжается.

Днепропетровск,  
Институт физической химии  
им. А. В. Писаржевского

Поступило в редакцию  
28 апреля 1939 г.