

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ И АДсорбЦИОННЫЕ  
СВОЙСТВА СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА

В. И. Веселовский

Установление действительной, молекулярно-кинетической картины состояния поверхности электрода и процессов, определяющих локализацию общего скачка потенциала на границе фаз, является в настоящее время одной из центральных задач теоретической электрохимии. Работами ряда исследователей<sup>1, 2, 3</sup> установлены принципиальные положения и разработаны экспериментальные методы для изучения той части скачка потенциала металл/раствор, которая определяется ионным двойным слоем и дипольным слоем атомов и молекул.

Изучение электродного процесса на серебре представляет значительный интерес. Серебро является типичным металлическим электродом, потенциал которого в значительном интервале определяется концентрацией собственных ионов.

По электрохимическим свойствам серебро допускает применение к нему методов, разработанных для изучения платины и ртути — двух металлов, электродный процесс на которых особенно хорошо исследован<sup>4, 5</sup>. Наконец, серебро являлось объектом ряда исследований, давших некоторое представление о состоянии его поверхности.

Для целесообразного изучения поведения электрода в растворах электролитов особенный интерес представляют свойства поверхности данного металла в более простых системах — в контакте: металл/газ, металл/вакуум. Особенно желательно знание адсорбционных свойств изучаемого электрода и влияние адсорбированных слоев на энергетические характеристики изучаемой металлической поверхности (работу выхода электрона, каталитические свойства и пр.).

К сожалению, число работ, непосредственно исследовавших адсорбционные свойства серебряной поверхности, очень невелико. Все же косвенные данные ряда авторов позволяют сделать довольно определенное заключение относительно интересующей нас адсорбции кислорода и водорода на серебре.

Работами Чапмана и Голла<sup>6</sup>, Чапмана и Рамсботона<sup>7</sup> и Бентона и Эльгина<sup>8</sup>, изучавшими катализ серебряной поверхностью синтеза воды, можно считать однозначно установленным наличие адсорбции на серебре кислорода при комнатной температуре. Чапман и Голл установили, что прогрев поверхности серебра, адсорбировавшей кислород, делает кислородную пленку труднее восстанавливаемой водородом и уменьшает каталитическую активность серебряной поверхности. Наличие адсорбции кислорода на серебряной поверхности установлено также и более ранними работами Зивертса<sup>9</sup>.

Заключение об адсорбции водорода на серебре, по имеющимся данным, нельзя сделать столь определенно. Чапман и Голл и Бентон и Эльгин не установили заметной адсорбции водорода на серебре

при комнатной температуре, однако при более высоких температурах Чапман наблюдал некоторое поглощение водорода, не выделившегося при остывании серебра. Зивертс в цитированной работе устанавливает, что «твердое и расплавленное серебро не адсорбирует водорода».

Косвенные данные об адсорбции газов дают исследования фотоэлектрического эффекта различно обработанных поверхностей серебра. Здесь имеются определенные указания на адсорбцию кислорода поверхностью серебра, причем кислород сдвигает длинноволновую границу фотоэффекта в сторону более коротких волн, т. е. увеличивает работу выхода электронов. В исследовании Зурмана<sup>10</sup> приводятся также данные о сильном влиянии водорода на фотоэлектрические свойства поверхности серебра. Серебро, обработанное водородом, дает резкий сдвиг границы фотоэффекта в сторону более длинных волн, относительно чистой поверхности серебра, обработанной электронной бомбардировкой.

К сожалению, из работ по влиянию газов на фотоэлектрическую эмиссию ничего нельзя узнать о количестве адсорбированных газов.

К исследованиям, могущим дать некоторое представление о состоянии поверхности серебра, относится ряд работ по изучению его электрокинетических свойств<sup>11, 12, 13</sup>. Не входя в рассмотрение физических представлений, положенных в основу постановки и объяснения экспериментов, отметим только, что авторы не учитывали влияния газов (кислорода воздуха) на измеряемые электрокинетические эффекты, что необходимо иметь в виду при объяснении полученных авторами результатов. Основные выводы указанных исследователей (Биллитера, Гарисона и др.) сводятся к тому, что электрокинетический потенциал серебряной поверхности меняет знак при концентрации серебряных ионов, соответствующей  $E_h = +0,475 \text{ V}$ .

Бенневиц<sup>12</sup>, применяя метод скобления и трения поверхности, наблюдал изменение направления электрического тока, идущего от испытуемого серебряного электрода к нейтральному при потенциале  $E_h = +0,475 \text{ V}$ .

Измерения адсорбции серебряной поверхностью ионов серебра из растворов производились Эйлером и Рудбергом<sup>14</sup>, а также Проксурским и Фрумкиным<sup>15</sup>, причем в последней работе наблюдалась перемена знака адсорбции ионов серебра (нуль заряда серебра) при потенциале  $E_h = +0,510 \text{ V}$ . Боуден и Райдилл<sup>1</sup> измерили количество электричества, необходимое для изменения потенциала серебряной пластинки, погруженной в раствор серной кислоты, на  $100 \text{ mV}$ . Поляризационная емкость  $1 \text{ см}^2$  серебряного электрода из их измерений равна для полированной поверхности  $100 \text{ }\mu\text{F}$ ; для травленной поверхности  $310 \text{ }\mu\text{F}$ . Эти значения поляризационной емкости серебряного электрода приблизительно в 20 раз меньше значений, полученных из результатов адсорбционных измерений Проксурскина и Фрумкина.

Примененный Боуденом и Райдиллом метод быстрой поляризации электрода (доли секунды) не дает возможности проследить за равновесными процессами на серебряной поверхности, проходящими при изменении потенциала электрода от анодного до наиболее катодного, возможного в данном растворе при применяемой плотности тока.

В настоящей работе нами проведено исследование электрохимических свойств поверхности серебра в растворах электролитов, методом измерения адсорбции ионов серебра и методом измерения поляризационной емкости серебряного электрода.

## Поляризационный метод исследования

Измерения поляризационной емкости серебряного электрода проводились постоянным током малой плотности с предварительной вакуумной обработкой металла и раствора.

Если электроду сообщить количество электричества  $Q$  и потенциал его изменится при этом от  $E_1$  до  $E_2$ , то электричество распределится на следующие процессы: изменение концентрации потенциал-определяющих ионов  $Q_1$ ; изменение ионного двойного слоя  $Q_2$ ; образование и снятие поверхностных дипольных пленок  $Q_3$  и восстановление и окисление случайных деполяризаторов, могущих быть в растворе,  $Q_4$ :

$$Q = \int_0^t I dt = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4.$$

Доля расхода электричества на каждый из указанных процессов является функцией потенциала и времени; существенную роль играет при этом отношение величины поверхности электрода к объему раствора, находящегося в равновесии с электродом.

Увеличение доли  $Q_2$  при измерениях емкости двойного слоя достигается обычно применением быстрой поляризации<sup>5, 15</sup>.

Уменьшение доли расхода электричества на процессы, связанные с объемом раствора  $Q_1$  и  $Q_4$ , достигается увеличением отношения величины поверхности электрода к объему применяемого раствора<sup>4, 17</sup>.

В некоторых случаях для уменьшения расхода электричества на процессы, не представляющие интереса, при поляризационных измерениях, целесообразно применение вакуумной обработки электрода и раствора, причем последний должен быть с низкой концентрацией потенциал-определяющих ионов. Лучше всего удовлетворяют оптимальным условиям для снятия кривых заряжения серебряного электрода — в достаточно широком интервале потенциала — растворы типа  $\text{NaOH}$  и  $\text{KNO}_3$ .

Вакуумная обработка должна была прежде всего удалить кислород из раствора, так как электрический эквивалент последнего, в обычных воздушных растворах, значительно больше измеряемых нами эффектов поляризационной емкости.

В контрольных опытах, для гарантирования отсутствия кислорода, раствор обезгаживался, насыщался водородом и снова обезгаживался в высоком вакууме.

Прогрев подлежащего испытанию электрода в водороде при  $400^\circ\text{C}$  с последующим обезгаживанием при  $500^\circ$  в высоком вакууме гарантировал удаление окиси и адсорбированного кислорода, могущего быть на электроде (см. работу Чапмана и Голла<sup>6</sup>).

Прибор, применявшийся для обработки раствора и электрода и проведения поляризационных измерений, показан на рис. 1.

Пластика кальбаумовского серебра, площадью  $60\text{--}100\text{ см}^2$ , свернутая неплотным рулоном, обезжиривалась в растворе  $\text{NaOH}$  и тщательно отмывалась кипячением в дважды дистиллированной воде. Травление производилось в  $35\%$   $\text{HNO}_3$  при температуре  $30^\circ\text{C}$ . После травления пластинка опять отмывалась кипячением в дважды дистиллированной воде.

Высушенная пластинка помещалась в часть прибора  $B$ , которая затем запаивалась. Контакт к пластинке служила заранее впаянная серебряная проволочка. Вспомогательный, для поляризации, электрод (платинированная платина) помещался в  $D$ . Электрод сравнения (окись серебра на серебряной проволочке) помещался в  $C$ . Последние два элемента прибора ( $D$  и  $C$ ) были соединены с частью  $B$ , в которой находился испытуемый электрод, достаточно длинной трубкой со стеклянным фильтром, для уменьшения диффузии и конвекций. Электролит наливался в сосуд  $A$ , соединенный с реакционным прибором разбивалкой  $E$ . Обе части прибора могли

быть независимо присоединены к водородно-вакуумной установке через две U-образные трубки, имеющиеся у прибора, погружаемые в жидкий воздух. Электрод прогревался в водороде при  $400^{\circ}\text{C}$  и обезгаживался в высоком вакууме в течение трех часов при температуре  $500^{\circ}\text{C}$ . Во время обезгаживания раствора в *F* наливался жидкий воздух. Обезгаживание проводилось до тех пор, пока весь раствор не конденсировался на охлажденных стенках сосуда. После оттайки прибора разбивался шарик разбивалки *E* и электролит переливался в реакционный прибор *B, C, D*.

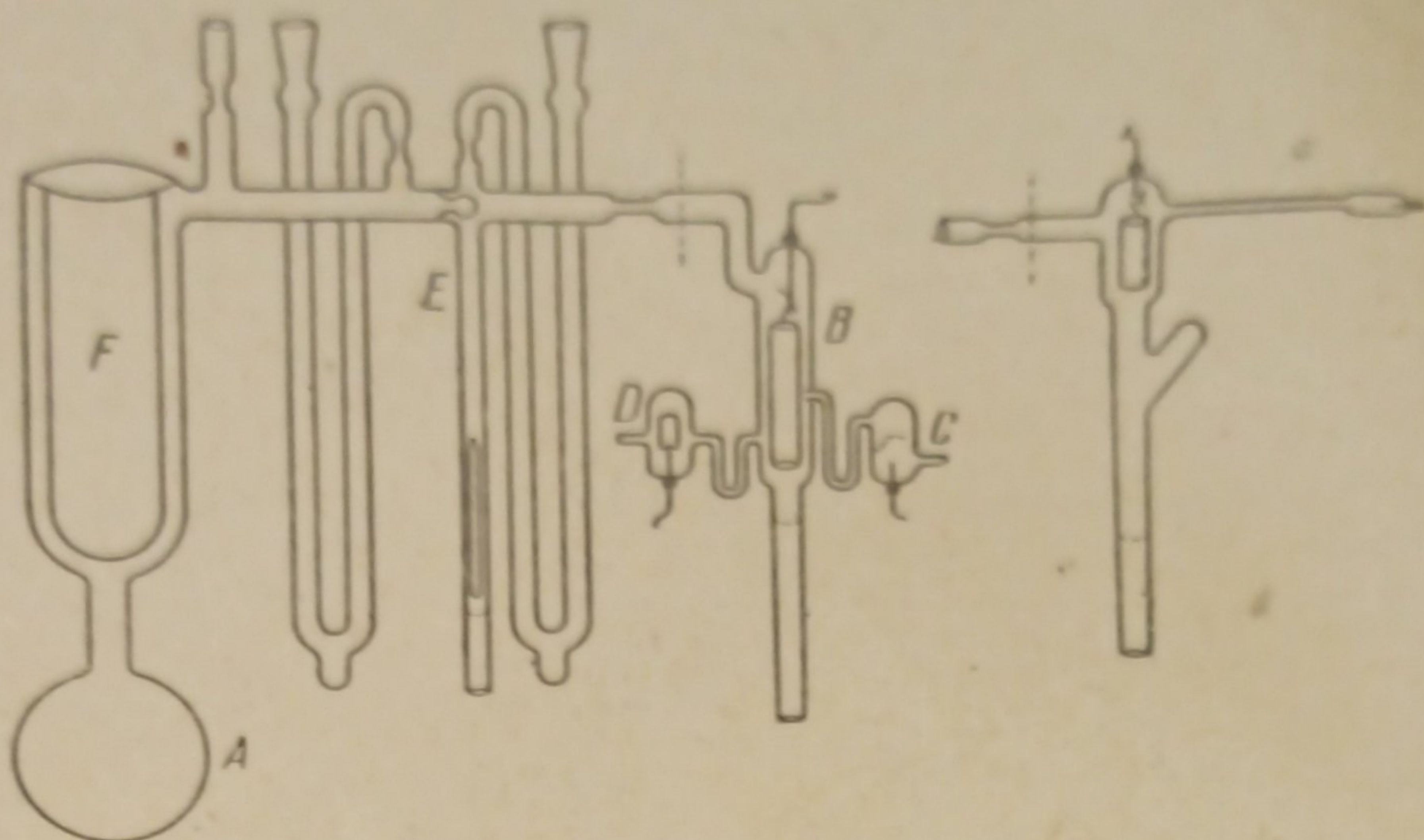


Рис. 1. Прибор для измерения поляризационной емкости серебряного электрода

В электроизмерительной схеме оригинальным являлся только катодный вольтметр, позволявший производить измерение потенциала электрода с потреблением тока меньше  $1 \cdot 10^{-10}$  А. Плотность поляризующего тока колебалась от 0,2 до 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  на видимую поверхность электрода. Заметных изменений емкости (в зависимости от плотности тока) в данном интервале плотностей тока не наблюдалось, если не считать участков потенциала, близких к предельной поляризации, на которых измерения становились неточными. При этих условиях время изменения потенциала от анодного до наибольших значений катодного равнялось от 10 до 20 минут (сам интервал поляризации зависел от применяемого раствора).

Описанным методом были произведены измерения поляризационной емкости серебряного электрода в растворах  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3 + \text{HCl}$ .

#### Результаты поляризационных измерений

Результаты измерений поляризационной емкости гладкого и травленого серебряного электрода в  $0,1 \text{ N } \text{KNO}_3$  приведены на рис. 2. По оси абсцисс отложено количество электричества в микрокулонах, пропущенное через  $1 \text{ cm}^2$  поверхности электрода по оси ординат — потенциал, соответствующий данному значению прошедшего электричества.

Потенциал везде выражен относительно нормального водородного электрода. Сплошной линией нанесены кривые заряжения, полученные катодной поляризацией, пунктиром — анодной.

На изменение потенциала гладкого серебряного электрода, от близкого к потенциалу окиси серебра, в применяемом растворе, до потенциала стационарного выделения водорода необходимо затратить количество электричества, равное 270 микрокулонам на  $1 \text{ cm}^2$  поверхности серебра. Причем при катодной поляризации первые 130 микрокулон на  $1 \text{ cm}^2$  изменяют потенциал пластинки только на величину около 250  $\text{mV}$ , тогда как последующие 140 микрокулон на  $1 \text{ cm}^2$  изменяют потенциал пластинки почти на 1000  $\text{mV}$ .

Резко выраженная задержка в кривой заряжения находится при потенциале  $E_h = +0,330$  V, что соответствует концентрации серебряных ионов около  $1 \cdot 10^{-3}$  N. Кривая заряжения, полученная в  $0,1$  N  $KNO_3$ , для травленого серебра отличается только увеличением количества электричества, необходимого для изменения потенциала от предельного анодного до катодного; оно равно 645 микроулон на  $1$  см<sup>2</sup> поверхности. Большое количество измерений было проведено в  $0,1$  N растворе NaOH. Измерения в этом растворе были исходными, и в нем выяснилось влияние различных факторов на величину емкости электрода: степени травления электрода, предварительной обработки раствора и электрода переменного тока и пр.

На рис. 3 приведены кривые заряжения гладкого и различной степени травления серебряных электродов в  $0,1$  N растворе NaOH. Обозначения те же, что и на рис. 2. Линией пунктир — точка нанесены значения емкости сильно травленого серебряного электрода, полученные нами методом переменного тока.

Кривая заряжения гладкого электрода состоит из двух частей, резко отличающихся углом наклона, характеризующим величину поляризационной емкости.

Кривая заряжения гладкого серебряного электрода, полученная анодной поляризацией, несколько отличается от кривой катодной поляризации. Характерно наличие у анодной кривой небольшой задержки в росте потенциала при  $E_h = 0$ .

Отличием кривых заряжения, полученных на травленном серебре, кроме общего увеличения количества электричества, необходимого для изменения потенциала, является более резко выраженная задержка у катодных кривых при потенциале  $E_h = 0$ , а также переход основной задержки анодной кривой к потенциалу  $E_h = 0$ .

Общее количество электричества, необходимое для изменения потенциала травленной серебряной пластинки от потенциала окиси серебра ( $E_h = +0,416$ ) до потенциала стандартного выделения водорода (при применявшейся плотности тока  $E_h = -1,000$  V), равно около 900 микроулон на  $1$  см<sup>2</sup>, т. е. в три с лишним раза больше, чем для гладкого серебра.

В  $0,1$  N растворе NaOH были поставлены опыты в атмосфере водорода и в атмосфере азота. Мы не приводим их описания, так

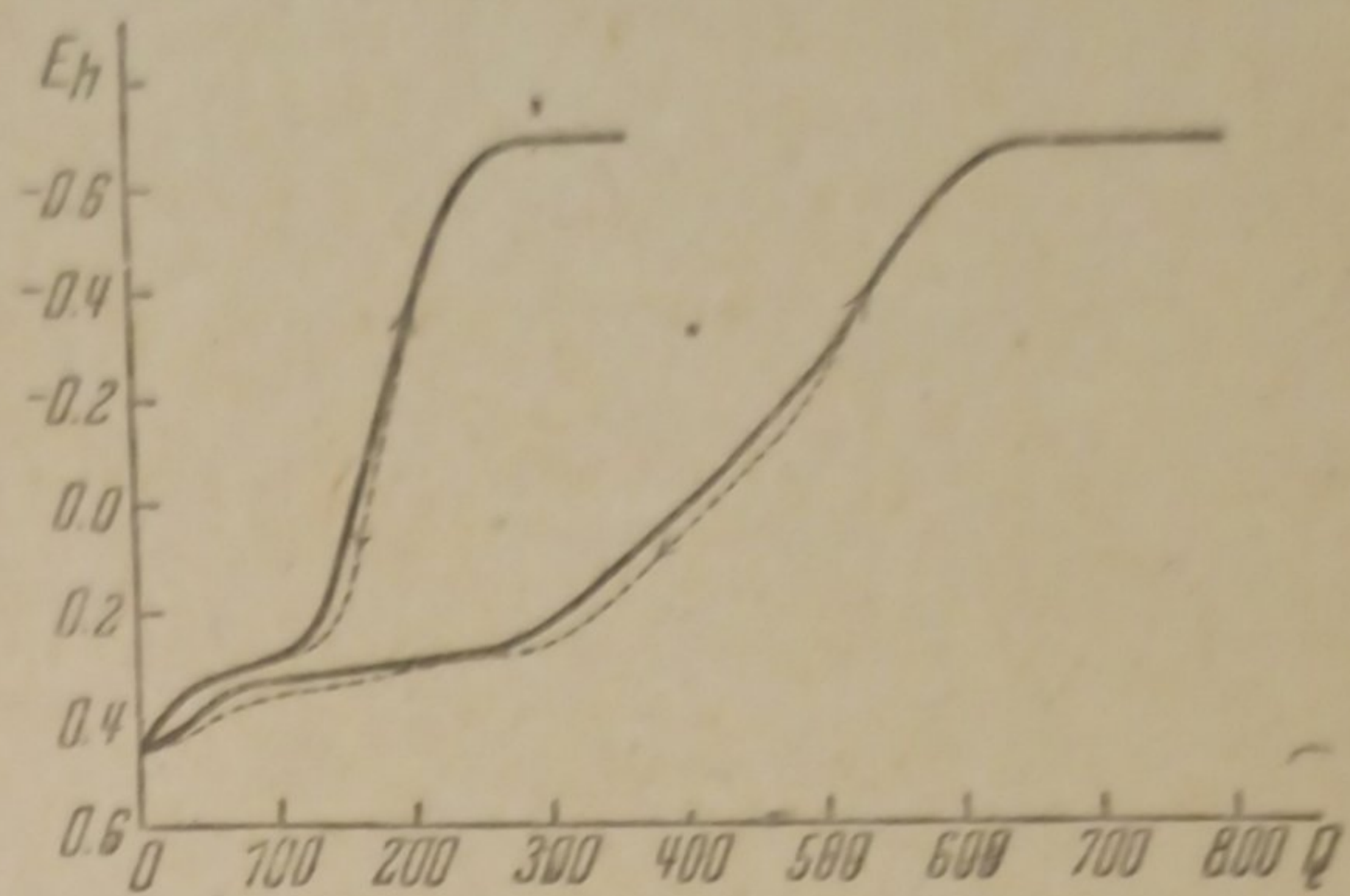


Рис. 2. Кривые заряжения серебряного электрода в  $0,1$  N растворе  $KNO_3$

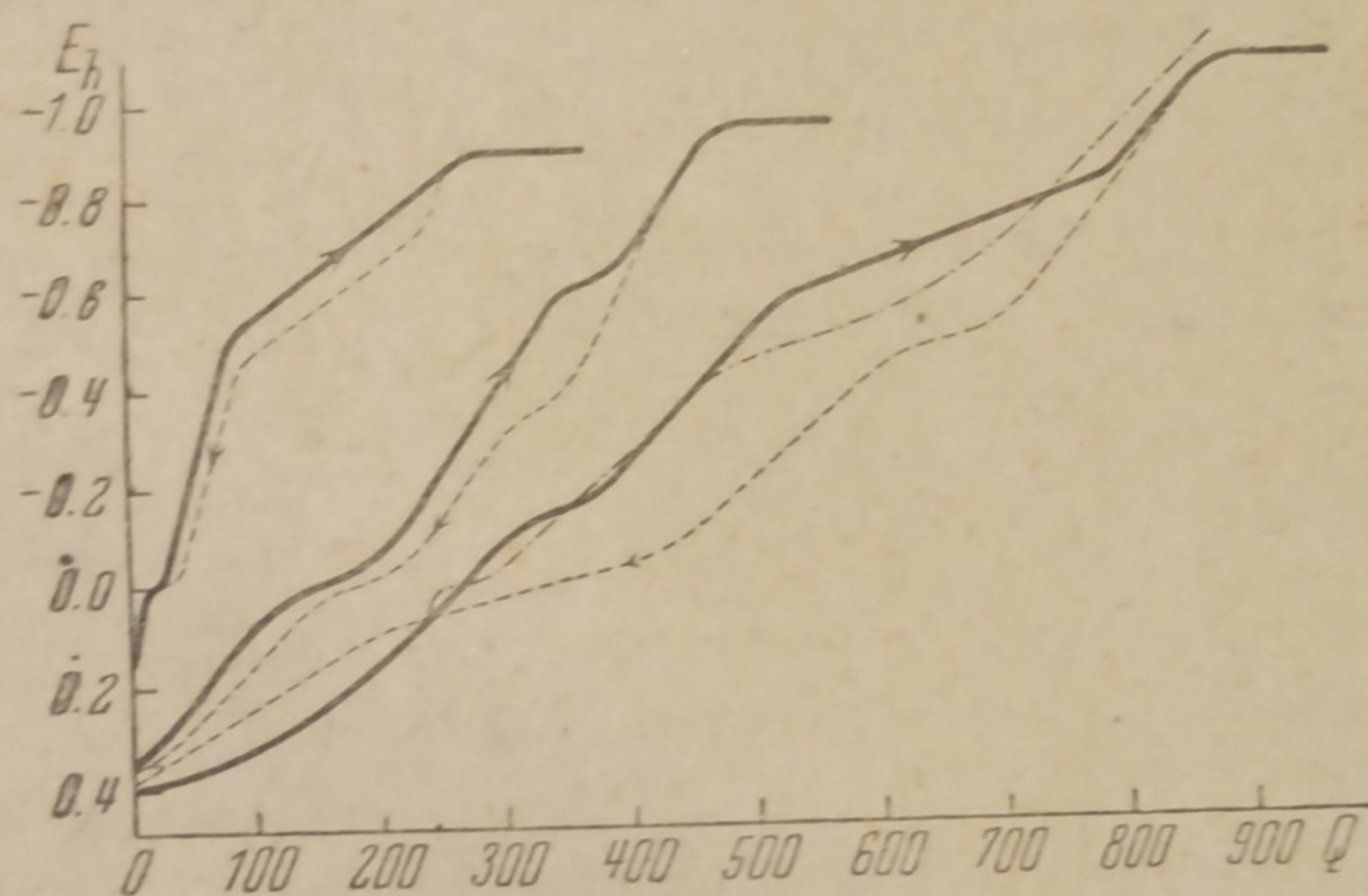


Рис. 3. Кривые заряжения серебряного электрода в  $0,1$  N растворе NaOH

как полученные результаты в общем совпадают с результатами вакуумной серии.

Кривые заряжения, полученные в атмосфере азота и водорода, имеют все описанные характерные задержки и отличаются от вакуумных только меньшей точностью.

Интересно отметить одно существенное на наш взгляд явление, обнаруженное при снятии кривых заряжения. При сообщении с воз-

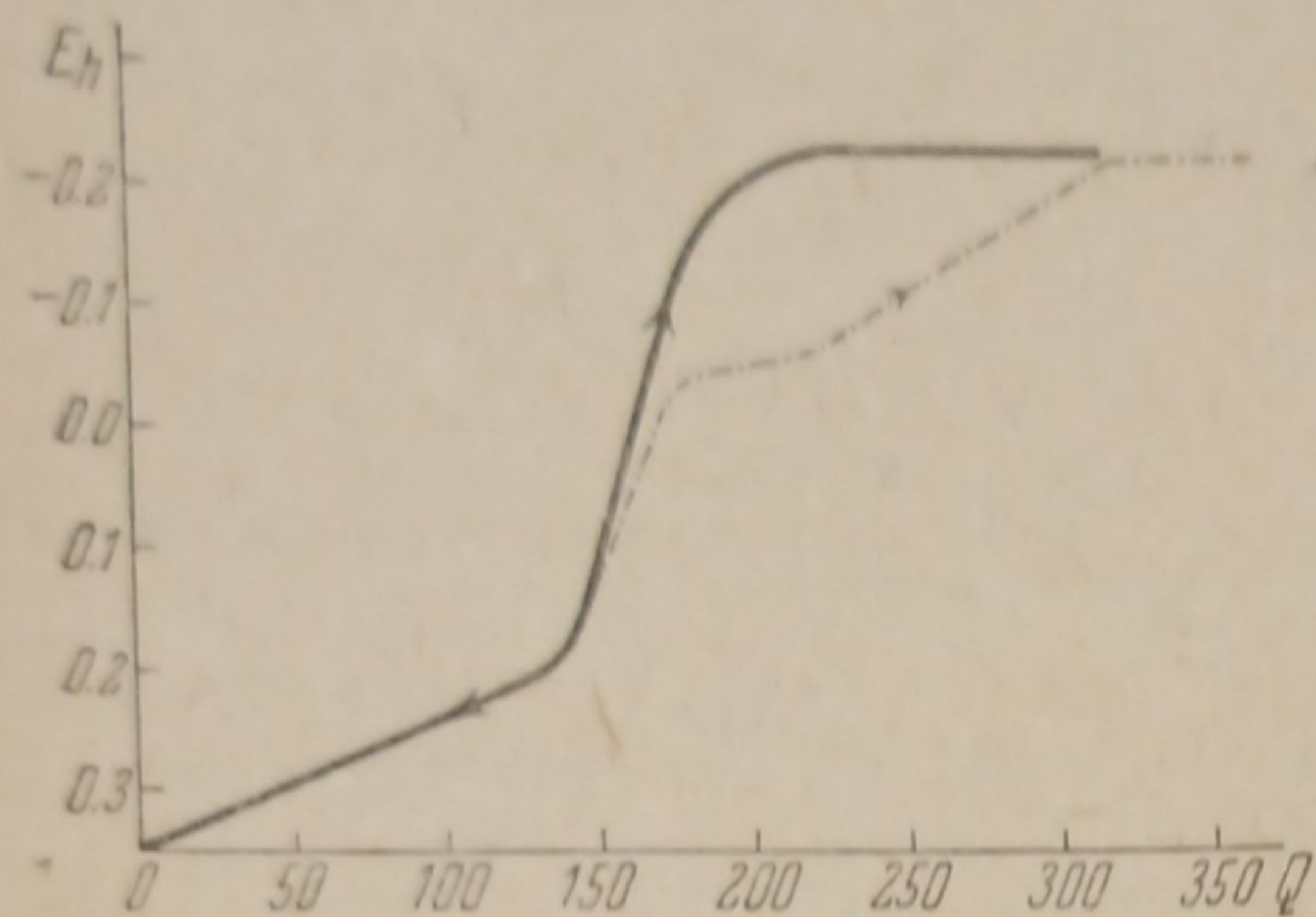


Рис. 4. Кривая заряжения серебряного электрода в растворе  $0,01 N HCl + 0,1 N KNO_3$

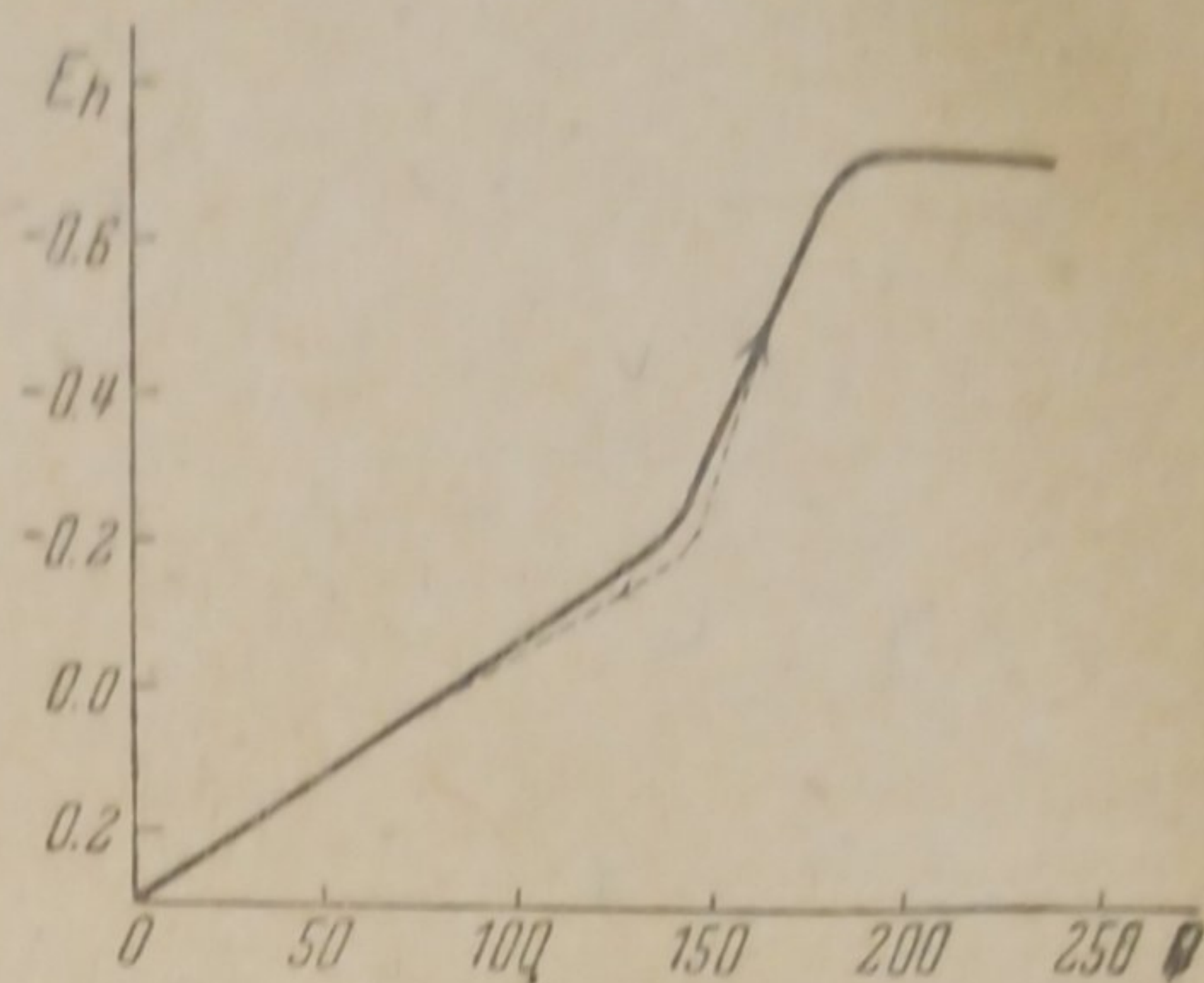


Рис. 5. Кривая заряжения серебряного электрода в  $0,1 N$  растворе  $KCl$

духом обработанных в вакууме электрода и раствора, слабо выраженная задержка на кривой заряжения около  $E_h = 0$  при катодной поляризации сильно возрастает, и применявшимися плотностями тока порядка  $1 \text{ mA}$  на  $1 \text{ cm}^2$  ее нельзя преодолеть, т. е. потенциал серебра благодаря деполяризующему действию кислорода воздуха, при небольших плотностях тока, остается постоянным.

Измерение поляризационной емкости в растворе  $0,1 N KNO_3 + 0,01 N HCl$  производилось на гладком серебре, обезгаженном в вакууме (без водорода) при  $T = 20^\circ C$ . Помещенная в раствор пластинка приобрела потенциал хлористого серебра.

На рис. 4 пунктиром нанесена кривая заряжения, полученная первой катодной поляризацией.

Полученная кривая заряжения, как видно из рис. 4, состоит из двух частей, имеющих разный угол наклона. Общее количество электричества, необходимое для изменения потенциала серебряной пластинки от потенциала хлористого серебра, в применяемом растворе  $E_h = +0,350 \text{ V}$ , до потенциала стационарного выделения водорода в этом растворе  $E_h = -0,230 \text{ V}$ , равно  $220$  микрокулон на  $1 \text{ cm}^2$  поверхности.

Кривая заряжения, полученная анодной поляризацией, совпадает с катодной кривой. В этой серии также отмечено характерное явление, наблюдавшееся во всех случаях, когда в процессе обработки не участвовал водород. Первая кривая заряжения, полученная катодной поляризацией, имела большую задержку (кроме описанной) около  $130$  микрокулон на  $1 \text{ cm}^2$ , у потенциала, близкого к потенциалу выделения водорода.

При обычной обработке электрода (прогрев в водороде при  $400^\circ$  и обезгаживание при  $500^\circ$ ) первая катодная кривая заряжения существенно не отличалась от хорошо воспроизводимых последующих.

В растворе  $0,1 N KCl$  измерения поляризационной емкости проводились на гладком серебре, обработанном обычным способом. Начальный потенциал серебра, опущенного в раствор, имел в этом случае значение около  $E_h = 0$ .

Полученная кривая заряжения приведена на рис. 5. Существенным ее отличием от кривой заряжения в  $\text{HCl} + \text{KNO}_3$  является большая растянутость анодной задержки.

Общее количество электричества, необходимое для изменения потенциала электрода от потенциала хлористого серебра в этом растворе до потенциала стационарного выделения водорода, равно около 210 микрокулон на  $1 \text{ см}^2$ . Из них около 130 микрокулон идут на преодоление задержки.

Ориентировочные измерения поляризационной емкости серебряного электрода переменным током в растворах  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KNO}_3$  и др. (по методике, описанной в работе Проскурнина и Борисовой<sup>16</sup>) не дали существенно отличных результатов.

Полученные результаты измерений поляризационной емкости серебряного электрода позволяют сделать некоторые заключения о состоянии электрода и процессах, идущих на нем при изменении потенциала.

1. Количества электричества, необходимые для перезаряжения гладкого серебряного электрода от потенциала устойчивого анодного процесса до потенциала устойчивого катодного процесса, близки в различных растворах. Так, в  $0,1 \text{ N KNO}_3$  для изменения потенциала серебряного электрода от потенциала окиси серебра до стационарного выделения водорода (при применявшейся плотности тока) потребовалось 270 микрокулон на  $1 \text{ см}^2$ , в  $0,1 \text{ N NaOH}$  соответственно 275 микрокулон. В  $0,1 \text{ N KCl}$  — 200 микрокулон на  $1 \text{ см}^2$ , в  $0,01 \text{ N HCl} + 0,1 \text{ N KNO}_3$  — 220 микрокулон на  $1 \text{ см}^2$ . (В последних двух растворах анодной границей изменения потенциала электрода был потенциал образования хлористого серебра.)

В случае, когда электроды не подвергались специальной обработке водородом, количество электричества для доведения в первый раз гладкого серебряного электрода до потенциала стационарного выделения водорода увеличивалось на 100—200 микрокулон на  $1 \text{ см}^2$  поверхности.

Травление в кислоте увеличивало в 3—4 раза по сравнению с гладким электродом общее количество электричества, необходимое для изменения потенциала электрода.

Средняя поляризационная емкость для интервала применявшихся поляризаций у травленого серебряного электрода в растворе  $0,1 \text{ N KNO}_3$  равна  $640 \text{ мкФ}$  на  $1 \text{ см}^2$ .

Значения минимальной емкости (область образования двойного слоя) серебряного электрода, вычисленные из приведенных кривых заряжения, были для гладкого серебра 100—120  $\text{мкФ}$  на  $1 \text{ см}^2$ , для сильно травленого серебра 350—400  $\text{мкФ}$ . Эти значения находятся в хорошем согласии со значениями, полученными Боуденом и Райдиллом<sup>1</sup> для различно обработанных поверхностей серебра, — от 100 до 310  $\text{мкФ}$  на  $1 \text{ см}^2$ .

2. Все кривые заряжения серебряного электрода в различных электролитах состоят из двух характерных частей. В одной из этих частей при постоянной плотности тока, потенциал растет быстро (поляризационная емкость электрода мала), во второй — потенциал возрастает медленно (поляризационная емкость электрода велика). Естественнее всего принять, что область кривых заряжения с малой емкостью определяется в основном процессом образования ионного двойного слоя, тогда как в области потенциалов с большой емкостью электродов идут процессы образования и разрушения поверхностных соединений на электроде. Часто эти процессы перекрывают один другой, что сильно усложняет форму кривых заряжения. Последним обстоятельством можно объяснить тот факт, что и в области своего минимального значения емкость серебряного электрода

значительно больше величины, которая может быть приписана образованию только ионного двойного слоя.

Из анализа всех полученных поляризационных измерений и учета имеющихся указаний в литературе об адсорбционных свойствах серебряной поверхности следует, что основным процессом, идущим при перезарядке серебряного электрода в описанных растворах, кроме создания ионного двойного слоя, является процесс образования или снятия окисной пленки на серебре или пленки поверхностного хлорида серебра в растворах, содержащих хлорид-ионы.

3. Благодаря наличию окисной пленки на серебряной поверхности, серебряный электрод может вести себя как кислородный электрод при потенциалах, соответствующих посадке и снятию кислородной пленки.

4. Ориентировочные измерения поляризационной емкости переменным током (кривая зарядки серебряного электрода переменным током приведена на рис. 3) позволяют сделать заключение о достаточно быстром протекании процессов, определяющих поляризационную емкость серебряного электрода.

#### Адсорбционный метод измерения емкости серебряного электрода

Установление электрохимического равновесия между двумя фазами, имеющими общую частицу, несущую заряд (металл  $\rightleftharpoons$  раствор соли, содержащей его ионы), как известно, определяется скачком потенциала на границе фаз, возникающем при переходе из одной фазы в другую (в процессе установления равновесия), уже небольшого количества ионов. При обычных концентрациях, с которыми приходится иметь дело в электрохимии, и при не очень большом отношении величины поверхности электрода к объему раствора, находящегося в равновесии с электродом, количество ионов, переходящее в двойной слой одной из фаз, невелико, им обычно пренебрегают и считают, что концентрация потенциал-определяющих ионов в растворе не изменяется процессом образования ионного двойного слоя на поверхности раздела металл/раствор.

Соотношение величин изменяется, если общее количество потенциал-определяющих ионов в растворе мало, что будет при очень низких концентрациях соли металла или очень малом количестве раствора относительно поверхности электрода.

Элементарный расчет показывает, что если потенциал электрода не находится в непосредственной близости от нуля заряда, то при серебряном электроде в  $100 \text{ см}^2$ , находящемся в равновесии с  $1 \text{ см}^3$  раствора ионов серебра, количество ионов, идущее на образование двойного слоя, становится соизмеримым с общим количеством ионов, находящимся в  $1 \cdot 10^{-4} \text{ N}$  растворе, и может быть определено достаточно чувствительными аналитическими методами.

На определении вышеразобранного эффекта и был основан примененный нами метод измерения адсорбционной емкости серебряного электрода. Подробное описание методики измерений приведено в статье Проскурнина и Фрумкина<sup>15</sup>. Внесенные нами изменения описаны в изложении результатов.

Серебро и раствор предварительно обрабатывались в вакууме по способу, описанному выше.

Назначение частей прибора ясно из приводимого рис. 1 и дальнейшего описания результатов. Эффект изменения концентрации измерялся по разности потенциалов серебряных электродиков (очень маленькой поверхности), один из которых находился в исходном



растворе, а второй в растворе, приведенном в равновесие с адсорбентом — серебряной пластинкой.

В связи с обоснованием метода мы остановимся на одном явлении, могущем в описанных условиях измерения адсорбционного эффекта привести к неправильным заключениям.

Как известно, адсорбированные слои дипольных молекул, атомов, и особенно ионов на металлах, сильно изменяют потенциал поверхности металла относительно вакуума, что можно наблюдать по изменению работы выхода электронов.

Такие слои изменяют также потенциал жидкость/газ. Но в растворах с заданной концентрацией потенциал-определяющих ионов равновесный потенциал электрода будет определяться только активностью последних, и посадка дипольной пленки на поверхности электрода изменит только ход потенциала на поверхности. Распределение ионов между металлом, раствором и двойным слоем изменится таким образом, что суммарное значение разности потенциалов металл/раствор останется таким же, как было до посадки дипольной пленки.

Иначе обстоит дело с влиянием дипольной пленки на потенциал электрода, когда, вследствие расхождения ионов на образование двойного слоя, заметно изменяется концентрация потенциал-определяющих ионов. В этом случае потенциал металлической пластинки однозначно не определен заданной концентрацией ионов, так как последняя сама может измениться в различной степени в зависимости от состояния электрода (величины находящегося на нем заряда, роль которого может играть и дипольная пленка, удаления от нулевой точки заряда, емкости электрода и т. д.). Таким образом, состояние поверхности электрода будет определять, в известной мере, конечное значение потенциала электрода в растворах, концентрация потенциал-определяющих ионов которых значительно изменится при образовании двойного слоя.

Необходимо обратить внимание на важное следствие описанного явления. Скорость установления фазового равновесия, а следовательно, и равновесного потенциала электрода, при заметно меняющейся концентрации потенциал-определяющих ионов, не будет практически бесконечно велика, как в случае избыточного количества ионов, а будет определяться в первую очередь скоростью диффузии ионов из объема раствора и скоростью процесса образования и разрушения дипольной пленки. Сильное уменьшение концентрации потенциал-определяющих ионов может коренным образом изменить механизм установления электродного потенциала и роль «определяющих потенциал» может перейти к ионам  $H^+$  и  $OH^-$  (в водных растворах).

Учет приведенных замечаний чрезвычайно важен при проведении и анализе адсорбционных измерений на серебряном электроде.

Описанным методом были проведены измерения адсорбции ионов серебра из растворов азотнокислого серебра в чистой воде и в присутствии постороннего электролита  $0,1 N KNO_3$ . Адсорбентом служила серебряная пластинка, травленая в 35% азотной кислоте.

Опыт, поставленный с исходной концентрацией, равной  $1 \cdot 10^{-4} N AgNO_3$  в присутствии  $0,1 N KNO_3$ , дал разность потенциалов между электродиками в исходном растворе и в растворе, сообщавшемся с адсорбентом 40 mV, что при применявшемся количестве раствора соответствует эффекту адсорбции  $Ag^+$  ионов, эквивалентному 301 микроулоу на  $1 cm^2$  поверхности серебра, при конечной концентрации  $Ag^+$  ионов, равной  $2,04 \cdot 10^{-5} N$ .

Эффект адсорбции в опытах с исходной концентрацией раствора  $1 \cdot 10^{-4} N AgNO_3$  без постороннего электролита не отличается су-

Таблица 1

Исходная концентрация $Ag^+$ ионов	Измеряемая разность потенциалов mV	Конечная концентрация $Ag^+$ ионов	Объем раствора в $cm^3$	Поверхность электрода в $cm^2$	Адсорбированное количество ионов в микрокубах на 1 $cm^2$	Электролит
$1 \cdot 10^{-4} N$	42,2	$1,87 \cdot 10^{-5} N$	3,1	67	364	Без постороннего
$1 \cdot 10^{-4} N$	40,0	$2,04 \cdot 10^{-5} N$	2,4	61,4	301	0,1 N $KNO_3$
$1 \cdot 10^{-4} N$	40,0	$2,04 \cdot 10^{-5} N$	3,3	74,6	310	0,1 N »
$1 \cdot 10^{-5} N$	280(140)	$1,48 \cdot 10^{-10} N$	5,0	60	80,5	0,1 N »
$1 \cdot 10^{-5} N$	317(185)	$3,42 \cdot 10^{-11} N$	4,0	60	64,4	0,1 N »
$1 \cdot 10^{-5} N$	190(182)	$5,3 \cdot 10^{-9} N$	4,0	70	55,1	0,1 N $KNO_3$ + + 0,01 N $HNO_3$
$1 \cdot 10^{-5} N$	406(216)	$1 \cdot 10^{-12} N$	2,5	70	34,5	0,1 N $KNO_3$ + + $1 \cdot 10^{-4} N NaOH$
$1 \cdot 10^{-5} N$	330(230)	$2,04 \cdot 10^{-11} N$	5,0	60	80,5	0,1 N $KNO_3$ + + $1 \cdot 10^{-4} N NaOH$

щественно от адсорбционных эффектов описанных опытов. Небольшие колебания, полученные в значениях адсорбционного эффекта, можно объяснить недостаточно однообразным травлением серебра.

Результаты опытов адсорбции при исходной концентрации  $1 \cdot 10^{-4} N AgNO_3$  хорошо воспроизводимы, абсолютные значения эффектов достаточно близки к результатам измерений других авторов (Эйлер и Рудберг<sup>14</sup>, Проскурнин и Фрумкин<sup>15</sup>).

Сам процесс измерения, благодаря достаточно быстрому установлению адсорбционного равновесия и устойчивости потенциала, при этих, сравнительно высоких концентрациях, дает возможность получить надежные значения адсорбционного эффекта. Значительно сложнее оказались определения адсорбционного эффекта с применением исходной концентрации  $AgNO_3$ , равной  $1 \cdot 10^{-5} N$ .

Эффекты адсорбции (положительной) при исходной концентрации, равной  $1 \cdot 10^{-5} N AgNO_3$ , полученные первоначальным методом, давали в большинстве опытов разности потенциалов между электродами в исходном растворе и в растворе, сообщавшемся с адсорбентом 110—130 mV, но в некоторых опытах эти значения снижались до 10—15 mV. Еще менее удовлетворительны были результаты с исходной концентрацией  $AgNO_3$ , равной  $1 \cdot 10^{-6} N$ . При этой концентрации эффекты изменения потенциала, вследствие адсорбции  $Ag^+$  ионов из раствора, колебались от 40 до 20 mV, и в одном опыте было наблюденно изменение знака заряда электрода-адсорбента (отрицательная адсорбция ионов серебра).

В результате ряда опытов, поставленных для объяснения наблюдавшихся аномалий при определении эффекта адсорбции, при концентрации  $AgNO_3$  меньше  $1 \cdot 10^{-5} N$ , было установлено, что маленький серебряный электродик, применявшийся для измерения концентрации серебряных ионов, дает удовлетворительные результаты только до концентрации  $Ag^+$  ионов  $1 \cdot 10^{-6} N$ . При меньших концентрациях  $Ag^+$  ионов, а также в растворе  $KNO_3$  или чистой воде, не содержащих серебряных ионов, серебряная проволока, не подвергавшаяся специальной обработке, принимает потенциал, соответствующий концентрации  $Ag^+$  ионов  $10^{-6}$ — $10^{-7} N$ . (Этот вывод не относится к слу-

чаю очень низкой, но устойчивой концентрации серебряных ионов, создаваемой, например, комплексообразованием.)

Мы специально остановились на этом факте, так как ряд авторов для определения низких концентраций ионов серебра употребляли электроды, не подвергнутые специальной обработке. Кроме того, этот факт, как будет показано ниже, не является случайным, а зависит от наличия кислородной пленки на серебре, начинающей сниматься при этом потенциале.

Для устранения описанного дефекта было внесено изменение в методику измерений. При измерении потенциала между электродом в исходном растворе и электродом в растворе, сообщавшегося с адсорбентом, адсорбент приводился в контакт с последним электродом.

Результаты измерений адсорбции для исходной концентрации  $\text{AgNO}_3$   $1 \cdot 10^{-5} N$  приведены в табл. 1. (В скобках приведены значения потенциала при отсутствии контакта электродика в конечном растворе, с адсорбентом.) Потенциал серебряной пластинки, погруженной в исходный раствор, в первый момент измерения оказывался сильно отрицательным (до 450 мВ против серебряного электродика в растворе  $1 \cdot 10^{-5} N \text{AgNO}_3$ ) и затем постепенно устанавливался на значении в 300—320 мВ против электрода в исходном растворе. Малый электрод, не будучи в соприкосновении с адсорбентом, всегда показывал более положительный потенциал от 140 до 200 мВ против электрода в исходном растворе. (Когда малый электрод совсем не приводился в соприкосновение с адсорбентом, то его потенциал, как и в опытах по старой методике, был неустойчив и обычно имел значения 110—120 мВ против электрода в исходном растворе.)

Эффект адсорбции, вычисленный из значений потенциала электрода-адсорбента при исходной концентрации  $1 \cdot 10^{-5} N \text{AgNO}_3$ , равен 64,4 микрокулон на  $1 \text{ см}^2$  поверхности серебра, в другом опыте 80,5 микрокулон, при конечных концентрациях  $3,42 \cdot 10^{-11}$  и, соответственно  $1,48 \cdot 10^{-10} N \text{Ag}^+$  ионов.

В опытах с подкисленными и подщелоченными растворами все наблюдаемые эффекты сохраняются, но в щелочных растворах электрод-адсорбент принимает более отрицательный потенциал как начальный, так и установившийся.

В контрольном опыте, устраняющем возможное влияние водорода, адсорбционный эффект измерялся на электроде-адсорбенте, тщательно прогретом и обезгаженном в вакууме без применения водорода. Существенной разницы в полученных результатах не наблюдалось. Отмечаем интересное явление: впуск воздуха в реакционный прибор очень быстро доводил потенциал электрода-адсорбента до значений, соответствующих концентрации ионов серебра  $1 \cdot 10^{-5} N$  и иногда даже более положительных.

На рис. 6 результаты измерений адсорбционных эффектов, выраженные в микрокулонах на  $1 \text{ см}^2$  поверхности серебряного электрода, отложены против конечных концентраций, которым этот эффект соответствует (кружки с черточками, направленными вверх и вниз, обозначают соответственно эффекты подкисленного и подщелоченного раствора).

Прямая линия, проходящая через нанесенные точки, в первом приближении, дает зависимость заряда электрода от логарифма концентрации серебряных ионов в растворе. Емкость серебряного электрода, характеризуемая наклоном этой прямой, оказывается равной  $620 \mu\text{F}$  на  $1 \text{ см}^2$  поверхности, в хорошем соответствии со значением усредненной емкости, полученной поляризационным методом ( $640 \mu\text{F}$  на  $1 \text{ см}^2$ ).

Точка пересечения оси абсцисс прямой линией, дающей зависимость заряда от логарифма концентрации, характеризует также, в первом приближении, положения нуля заряда серебряного электрода. Как видно из рисунка, она находится при  $C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-12} N$ . (Как будет показано ниже, значения дифференциальной емкости серебряного электрода в этой области, полученные поляризационными измерениями, заставляют принять положение нуля заряда при  $C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-13} N$ .)

Серебряная пластинка, погруженная в раствор, содержащий ее ионы в концентрации  $1 \cdot 10^{-5} N$ , в первый момент и принимает потенциал, близкий к нулю заряда серебряного электрода (в наших измерениях до 450 mV отрицательнее потенциала электрода в исходном растворе). Затем, в процессе наступления равновесия, серебряные ионы высаживаются на пластинку, заряжая ее положительно, но в результате уменьшившейся концентрации ионов серебра, пошедших на образование двойного слоя, потенциал электрода адсорбента не доходит до потенциала электрода в исходном растворе и останавливается на значении, определяющемся количеством ионов  $Ag^+$  в растворе и поляризационной емкостью электрода-адсорбента.

Разница в показаниях при низких концентрациях маленького электрода и электрода-адсорбента имеет своей причиной окисную пленку на серебре, не подвергавшемся специальной обработке, которая сдвигает потенциал в положительном направлении и препятствует электроду принять потенциал, соответствующий концентрации  $Ag^+$  ионов меньше  $1 \cdot 10^{-7} N$ .

Окисление поверхности серебра кислородом воздуха может привести потенциал серебряного электрода, погруженного в раствор, не содержащий ионов серебра, к значениям потенциала, соответствующим  $1 \cdot 10^{-5} N$  и выше концентрации ионов серебра.

### Обсуждение результатов

На основе данных, полученных из поляризационных и адсорбционных измерений, можно сделать заключение о состоянии поверхности серебряного электрода и процессах, идущих на нем при установлении различных значений потенциала.

На рис. 6 приведена кривая заряжения серебряного электрода в 0,1 N растворе  $KNO_3$ , полученная из поляризационных измерений (пунктирная линия). Кривая нанесена, исходя из значения концентрации  $Ag^+$  ионов, соответствующей нулю заряда серебряного электрода, равной  $1 \cdot 10^{-12} N$ , получаемого в первом приближении из зависимости адсорбционного эффекта от потенциала (жирная прямая).

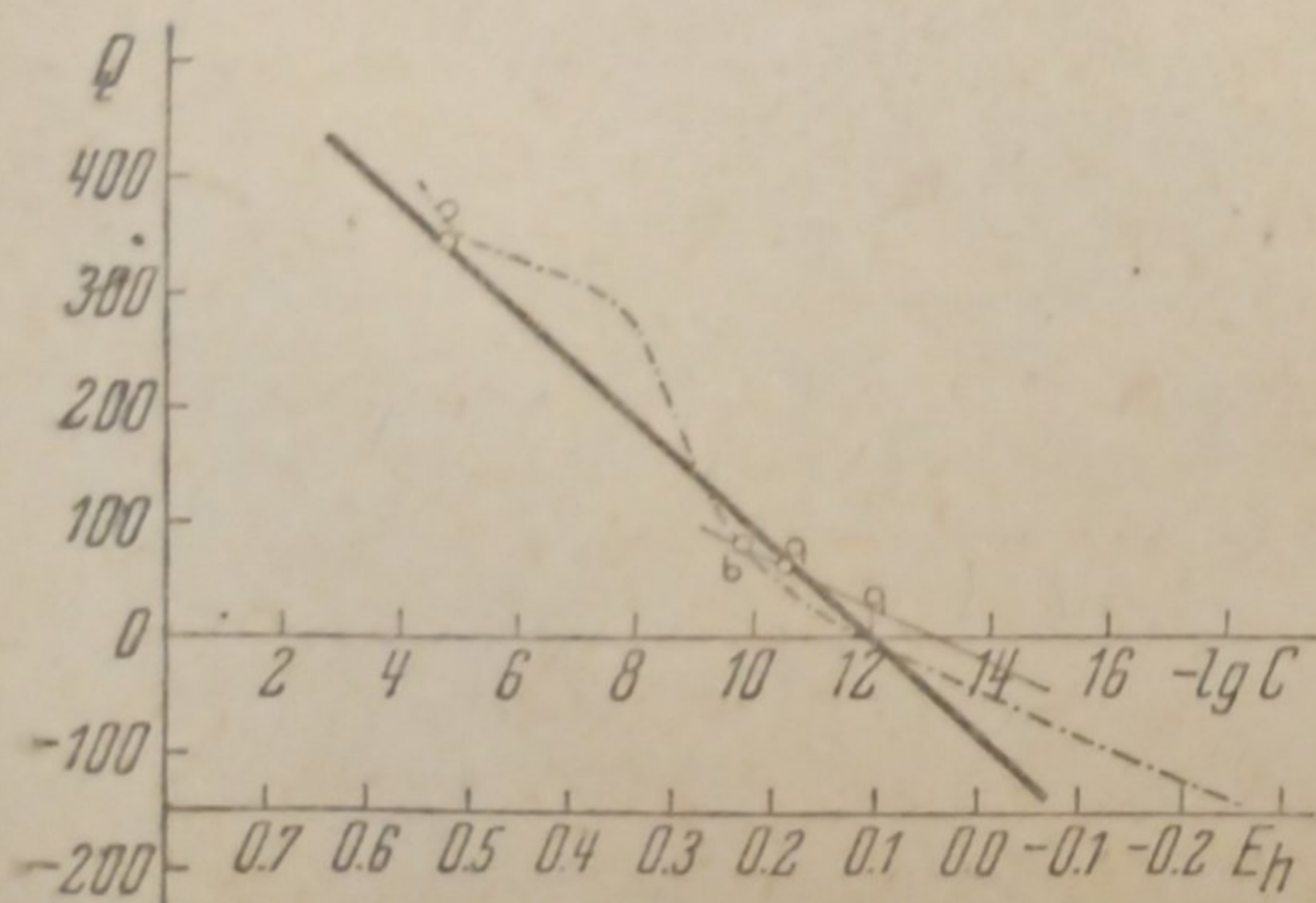


Рис. 6. Зависимость заряда серебряного электрода от потенциала в 0,1 N растворе  $KNO_3$

Зависимость заряда электрода от потенциала, полученная двумя самостоятельными методами, дает вполне удовлетворительное совпадение.

Как видно из поляризационной кривой заряжения на рис. 6, значения емкости электрода вблизи нуля заряда, полученного в первом приближении, заставляют принять уточненное положение нуля заряда серебряного электрода в нейтральном растворе  $KNO_3$  при  $C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-13} N$  ( $E_n = +0,05 V$ ).

Из кривой заряжения сере-

бряного электрода в  $0,1 \text{ N KNO}_3$  следует далее, что в этом растворе при потенциалах от  $E_h = 0,365 \text{ V}$ , соответствующего  $C_{\text{Ag}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ N}$ , до потенциала  $E_h = 0,200 \text{ V}$ , соответствующего  $C_{\text{Ag}} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$  происходит процесс посадки и снятия кислородной пленки на поверхности серебра.

При концентрациях серебряных ионов, в нейтральном растворе, выше  $5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$ , серебряная поверхность покрывается окисным слоем. Процесс посадки этого слоя заканчивается при потенциалах, соответствующих  $C_{\text{Ag}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ N}$ .

Очевидно, что нуль заряда чистого серебряного электрода не может лежать в нейтральном растворе  $\text{KNO}_3$  при концентрациях  $\text{Ag}^+$  ионов больше  $5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$ . На основе результатов наших измерений трудно однозначно установить, имеется ли кроме нуля заряда чистой серебряной поверхности, нуль заряда окисленной поверхности.

Если сдвиг потенциала в положительную сторону, начиная от нуля заряда серебра ( $C_{\text{Ag}} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ N}$ ) на  $0,3 \text{ V}$  происходит за счет дипольного момента образующейся окисной пленки, тогда при потенциале, соответствующем концентрации серебряных ионов около  $3 \cdot 10^{-8} \text{ N}$  (или несколько положительнее) может быть нуль заряда окисленной серебряной поверхности. Расчет дипольного момента окиси серебра, произведенный по результатам наших измерений, на основе предположения о существовании нуля заряда окисленной поверхности, приводит к значениям дипольного момента  $0,2 \cdot 10^{-18}$  абс. ед. При расчете мы принимали, что наряду с образованием окисной пленки не идут другие процессы. Возможно, конечно, что в интервале между нулем заряда чистой и окисленной поверхности идут и процессы образования ионного двойного слоя.

Предположить существование нуля заряда окисленной поверхности серебра вынуждают результаты измерений электрокинетических эффектов на серебре, устанавливающих изменение знака  $\zeta$ -потенциала при  $E_h = 0,4 - 0,5 \text{ V}$ .

Почти все эти работы (Биллитер<sup>11</sup>, Беневец<sup>12</sup>, Гарисон<sup>13</sup>) были проведены в условиях, в которых поверхность серебра была покрыта окисной пленкой.

Кроме разобранного выше возможного сдвига нулевой точки, образование окисной пленки изменяет также значение эффекта адсорбции серебряных ионов серебряной поверхностью.

Если опустить серебро с окисной пленкой в раствор с концентрацией ионов серебра  $1 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ , то высадившееся на электрод, в процессе наступления адсорбционного равновесия, количество серебряных ионов будет меньше, чем высадилось бы на чистой серебряной поверхности, так как окисная пленка играет роль положительного заряда. При исходной концентрации около  $3 \cdot 10^{-8} \text{ N Ag}^+$  ионов адсорбционный эффект на такой поверхности будет равен нулю, а при меньших концентрациях он будет отрицательным.

На совершенно чистой серебряной поверхности, погруженной в раствор, не содержащей кислорода и концентрацию  $\text{Ag}^+$  ионов порядка  $10^{-4} \text{ N}$  вместе с адсорбцией  $\text{Ag}^+$  ионов, будет идти образование окисной пленки за счет адсорбции гидроксильных ионов и эквивалентного дополнительного количества  $\text{Ag}^+$  ионов.

При очень малых исходных концентрациях  $\text{Ag}^+$  ионов потенциал серебряного электрода может и не дойти до образования окисной пленки.

Нам кажется, что приведенных соображений достаточно для объяснения расхождений в значениях нуля заряда и адсорбционного эффекта, полученных в нашей работе и в цитированных выше ра-

ботах по измерению электрокинетического и адсорбционного (из растворов) эффекта на серебре.

На рис. 7 изображена простейшая схема состояния серебряного электрода, получающаяся на основе результатов наших измерений. Нанесенные значения потенциала включают только ту часть общего скачка потенциала металл/раствор, которая реализуется в процессе потребления электричества и изменения концентрации серебряных ионов, и может быть, таким образом, измерена нашими методами.

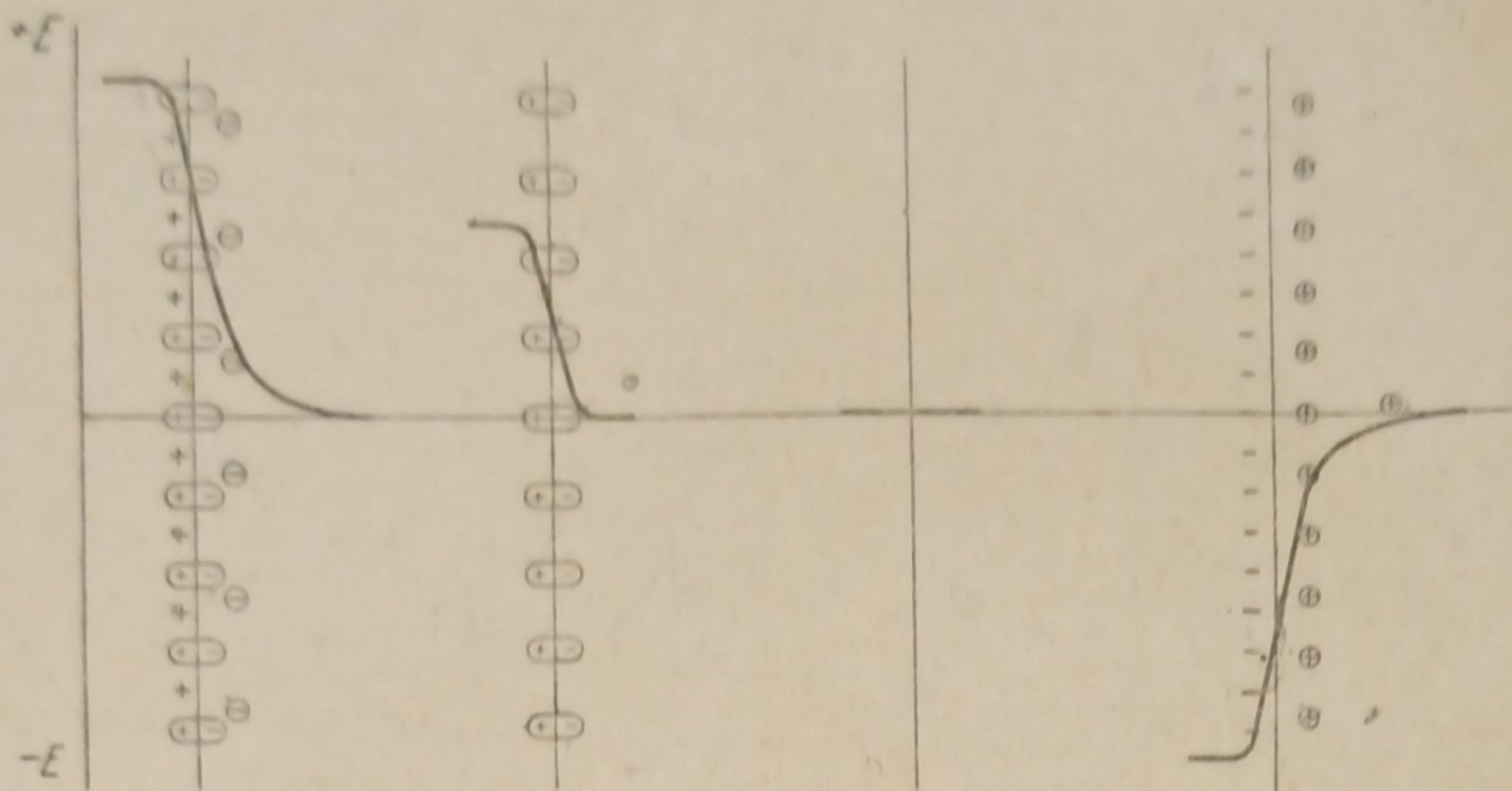


Рис. 7. Состояние поверхности серебряного электрода в 0,1 N растворе  $\text{KNO}_3$

При концентрации серебряных ионов больше  $3 \cdot 10^{-8} N$  скачок потенциала металл/раствор включает как потенциал, созданный ионным двойным слоем, так и скачок потенциала, образованный дипольной окисной пленкой. При концентрациях серебряных ионов меньше  $1 \cdot 10^{-13} N$  измеряемое нами изменение потенциала серебряного электрода в 0,1 N  $\text{KNO}_3$  реализуется в основном ионным двойным слоем, во внешней обкладке которого находятся положительные ионы калия. О возможном состоянии электрода в интервале от нуля заряда чистой серебряной поверхности  $C_{\text{Ag}} = 1 \cdot 10^{-13} N$  до нуля заряда окисной  $C_{\text{Ag}} = 3 \cdot 10^{-8} N$  мы уже говорили.

Энергия адсорбции кислорода на серебре в нейтральном растворе из наших измерений равна 0,5 V. Но данные по первой катодной поляризации (см. выше), а в особенности анализ кривых заряжения серебряного электрода в растворе NaOH заставляют предположить, что пленка окиси на серебре может быть более крепко связанной с серебром и восстановление этой пленки требует значительно более катодных потенциалов.

Энергия связи этой пленки II рода будет в щелочи около 1 V. Это тем более интересно, что Чапман и Голл в своей работе<sup>6</sup> также наблюдали два вида адсорбции кислорода на серебре, причем окисная пленка, крепко связанная с серебром, обладала более слабой каталитической активностью.

Кривые заряжения серебряного электрода в растворах, содержащих  $\text{Cl}^-$  ионы, имеют резко выраженный участок адсорбции и дезадсорбции хлора. Особенный интерес представляет линейная зависимость количества адсорбционного хлора от потенциала (т. е. от логарифма давления хлора). Аналогичное поведение водорода на платине было отмечено в работах Фрумкина и Шлыгина<sup>4</sup> и может

быть объяснено неоднородностью поверхности адсорбента или отталкивательными силами между адсорбированными атомами.

Абсолютное значение количества адсорбированного хлора на  $1 \text{ см}^2$  поверхности гладкого серебряного электрода равно  $0,9 \cdot 10^{15}$  атомов хлора (в  $1 \text{ см}^2$  идеально гладкой поверхности серебра содержится около  $1,5 \cdot 10^{16}$  атомов).

Рассмотрим последнее заключение, которое можно сделать из наших экспериментальных результатов. Значение потенциала нуля заряда серебряного электрода, установленное нами, находится при потенциале  $E_h = 0,046 \text{ V}$ . Электродвижущая сила элемента, составленного из серебряного и ртутного электродов при потенциалах их нулей заряда, будет  $\Delta E = 0,046 - (-0,22) = 0,266 \text{ V}$ . Разность работ выхода электронов с серебряной и ртутной поверхности равна  $4,78 - 4,53 = 0,25 \text{ V}$ . Следовательно, э. д. с. элемента, составленного из серебряного и ртутного электродов, находящихся при потенциале нуля заряда, определяется почти количественно разностью работ выхода этих металлов.

Некоторое изменение может внести различие в специфическом воздействии ориентированных диполей воды на поверхность металлов. С этой точки зрения интересно сопоставить данные Ланге<sup>18</sup> о контактом потенциале между свободной поверхностью серебра или ртути и растворами, содержащими их ионы, с данными о положении нуля заряда этих металлов.

Между свободной поверхностью ртути при потенциале нуля заряда и раствором контактный потенциал составляет  $-0,33 \text{ V}$ , откуда можно заключить, что молекулы воды ориентированы отрицательным концом к ртути сильнее, чем к газу<sup>19</sup>.

Свободная поверхность серебряного электрода, находящегося при потенциале нуля заряда, отрицательнее свободной поверхности раствора на  $0,314 \text{ V}$ <sup>18</sup>, следовательно, и в этом случае молекулы воды ориентируются кислородным концом сильнее к металлу, чем к газу.

### Выводы

1. Постоянным током малой плотностью до  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  можно измерять поляризационную емкость электродов в условиях, достаточно близких к равновесным. Для этой цели необходимо специально обрабатывать электрод и раствор с применением вакуума.
2. Измеренное количество электричества, необходимое для изменения потенциала серебряного электрода от стационарного разряда анионов до потенциала стационарного выделения водорода в растворах  $0,1 \text{ M KNO}_3$ ,  $0,1 \text{ M NaOH}$ ,  $0,1 \text{ M KNO}_3 + 0,01 \text{ M HCl}$  и  $0,1 \text{ M KCl}$  оказалось равным от 200 до 1000 микрокулон на  $1 \text{ см}^2$  в зависимости от обработки электрода и применяемого раствора.
- Поляризационная емкость серебряного электрода в области образования двойного слоя была равна: гладкого  $100 - 120 \text{ }\mu\text{F}$  на  $1 \text{ см}^2$ , травленного  $350 - 400 \text{ }\mu\text{F}$  на  $1 \text{ см}^2$ .
3. Поверхность металлического серебра покрыта окисной пленкой, которая снимается в растворе  $\text{KNO}_3$  при  $E_h = 0,330 \text{ V}$ , в щелочи частичное снятие происходит при  $E_h = 0$ , а остальное при значительно более катодных потенциалах. При потенциалах снятия и посадки окисной пленки серебро может работать как кислородный электрод.
4. В растворах, содержащих  $\text{Cl}^-$  ионы, серебро покрывается атомарным слоем хлора. На  $1 \text{ см}^2$  гладкого серебряного электрода садится около  $(0,9 \cdot 10^{15})$  атомов хлора, давая прямолинейную зависимость количества адсорбированного хлора от потенциала электрода.

5. Зависимость заряда серебряного электрода от потенциала, полученная измерением адсорбции серебряных ионов серебряной пластинкой, хорошо совпадает с данными поляризационных измерений. Нуль заряда серебряного электрода, установленный на основе адсорбционных измерений и значений поляризационной емкости, находится около  $E_h = 0,05$  V, что соответствует концентрации серебряных ионов  $1 \cdot 10^{-13}$  N.

6. Электродвижущая сила гальванического элемента, составленного из серебряного электрода, при установленном нами потенциале нуля заряда и ртутного электрода при потенциале нуля заряда, составит 0,266 V, в хорошем соответствии со значением разности работ выхода серебра и ртути — 0,25 V.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину, по предложению и под непосредственным руководством которого было проведено настоящее исследование.

Приношу благодарность также М. А. Проскурнину за ценные советы и помощь, в особенности в разработке экспериментальной методики.

Москва  
Физико-химический институт  
им. Карпова

Поступило в редакцию  
10 августа 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Bowden a. Ridael, Proc. Roy. Soc., A 120, 59, 1928.
2. Frumkin, Erg. d. Exakt. N. W., 7, 235, 1928.
3. Stern, Z. Elektrochem., 30, 1924.
4. Šlygin u. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, 3, 791, 1935; 4, 911, 1936; 5, 820, 1936.
5. Proskurnin a. Frumkin, Trans. Farad. Soc., 31, 110, 1935.
6. Chapman a. Hall, Proc. Roy. Soc., A 124, 1929.
7. Chapman, Ramsbottom и др., Proc. Roy. Soc., A 107, 92, 1925.
8. Benton a. Elgin, J. Am. Chem. Soc., 48, 3027, 1926.
9. A. Sieverts, Z. physik. Chem., 60, 179, 1907.
10. Suhrman, Z. Elektrochem., 35, 681, 1929.
11. Billitzer, Monatsh. Chem., 53/54, 813, 1929.
12. Benewitz, Z. physik. Chem., 124, 115, 1926.
13. Garison, J. Am. Chem. Soc., 45, 37, 1923.
14. Euler u. Rudberg, Z. Elektrochem., 28, 446, 1922.
15. Proskurnin u. Frumkin, Z. physik. Chem., 155, 1931.
16. Borissowa u. Proskurnin, Acta Physicochimica URSS, 4, 819, 1936.
17. B. Ershler, Acta Physicochimica URSS, 7, 327, 1937.
18. Klein u. Lange, Z. Elektrochem., 43, 570, 1937.
19. Frumkin, J. Chem. Phys., 7, 552, 1939.



## ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА МАГНИЯ ПО ТОКУ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИСТОГО МАГНИЯ В РАСПЛАВЕ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВЛЕННОГО КАРНАЛИТА

Б. Марков и В. Калитова

Благоприятное влияние добавок солей щелочных металлов на выход по току при электролизе расплавленного хлористого свинца и цинка впервые было подмечено Р. Лоренцем и его сотрудниками<sup>1</sup>. Такое действие добавок эти авторы связывают с уменьшением образования в расплаве металлического тумана и сокращением потерь благодаря обратной реакции.

Для системы расплавленных хлористого магния, калия и натрия можно ожидать заметного роста выхода по току металла с падением содержания хлористого магния в расплаве, пока не наступит разряд ионов щелочных металлов.

Можно предполагать, что зависимость выхода по току магния от состава электролита будет представлять кривую с максимумом. Подобная зависимость может быть установлена только для случая электролиза в бездиафрагменном электролизере (или в незначительно диафрагмированном), где влияние природы электролита (растворимость в нем металла, хлора и пр.) наиболее резко сказывается.

Данные выходов магния по току, полученные различными исследователями, представлены в табл. 1.

При этом из имеющегося в литературе материала отобраны данные только тех опытов, которые проводились с химически чистыми или достаточно чистыми солями, в бездиафрагменном или слабо диафрагмированном электролизере (например, «штора», частично погруженная в электролит и тем самым отделяющая анодное отделение<sup>1</sup>).

Если также учесть изменение выхода магния по току из-за разряда щелочных металлов (определение которого экспериментально нами в настоящее время проводится<sup>2</sup>), то получим, как отмечено выше, кривую выхода по току с характерным изломом (кривая III, рис. 1).

При увеличении катодной плотности тока перегиб кривой будет смещаться вправо.

Как видно из рис. 1, результирующая кривая III выхода тока на магний складывается из двух ветвей, практически имеющих прямолинейный ход.

<sup>1</sup>) Помещенные в табл. 1 выходы по току получены в электролизерах с несколькими отличными плотностями тока: катодной, анодной и объемной; но для установления ориентировочной зависимости выхода по току от состава электролита это не существенно.

<sup>2</sup>) Здесь помещены результаты опытов, проведенных в электролите  $KCl \cdot NaCl + xMgCl_2$  при катодной плотности тока  $0,20-0,25 \text{ A/cm}^2$ , в электролизере с растворимым анодом (жидкий магний) при  $700^\circ\text{C}$ . Подробнее опыты по совместному разряду ионов в этом электролите при различной плотности тока будут описаны в отдельной статье.

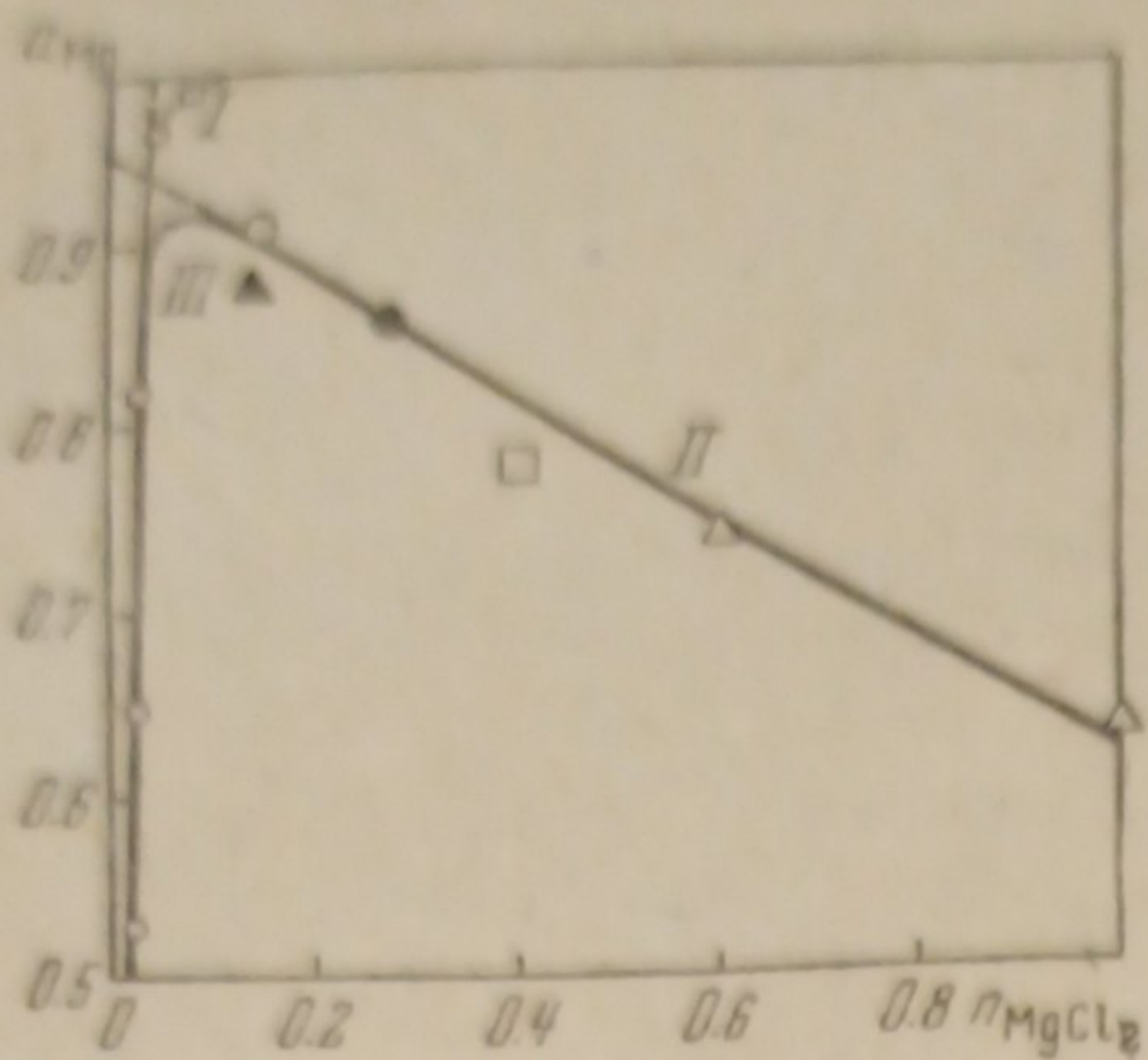


Рис. 1. Выход по току в зависимости от содержания  $MgCl_2$  в расплаве (данные табл. 1)

Можно попытаться получить уравнение для кривой III, если учитывать только потери, связанные с разрядом ионов щелочных металлов и обратной реакцией продуктов электролиза.

Тогда выход магния по току, как функция состава электролита, представится следующим образом:

$$a_{Mg} = 1 - f_1(n_{MgCl_2}),$$

где  $f_1(n_{MgCl_2})$  — потери тока, обусловленные разрядом ионов щелочных металлов;  $f_2(n_{MgCl_2})$  — потери тока, обусловленные реакцией соединения продуктов электролиза в соль.

Допустим, что скорость взаимо-

Таблица 1

Состав электролита	Температура электролита в °С	Выход магния по току в %	Примечания	Автор
63% KCl + + 10% NaCl + + 27% MgCl <sub>2</sub>	700—720	86,0	Среднее из 9 опытов Содержание MgCl <sub>2</sub> в электролите изменялось от 35 до 20% Бездиафрагменный электролизер на 50 А. Анодное отделение не герметично	Щербаков и Юманова <sup>2</sup>
73% KCl + + 12% NaCl + + 15% MgCl <sub>2</sub>	690—700	91,0	Средний выход металла за 2-дневный период электролиза Содержание MgCl <sub>2</sub> в электролите изменялось от 20 до 10% Электролизер на 1000 А с малым полюсным расстоянием. Анодное отделение не герметично	Щербаков и др. <sup>3</sup>
MgCl <sub>2</sub> ·KCl	740	74,5	Среднее из четырех опытов. Табл. 1, 2, 3 и 8 оригинала. Лабораторный электролизер U-образная трубка	Дроссбах <sup>4</sup>
»	740	75	Определялся выход по току на хлор. Табл. 8 оригинала. Анодное отделение герметично	»
MgCl <sub>2</sub>	740	63,2	Табл. 7 оригинала. Анодное отделение герметично	»
74% KCl + + 12% NaCl + + 14% MgCl <sub>2</sub>	720—740	88,0	Средний месячный выход металла по току по лучшим промышленным ваннам. Электролизер на 23 кА	»
MgCl <sub>2</sub> ·2KCl	700	78,5	Определялся выход по току на хлор. Лабораторный электролизер со шторой. Анодное отделение герметично	Щербаков, Марков, Азерьер <sup>5</sup>

действия растворенного в электролите хлора с растворенным металлом значительно превышает скорость перехода последних в расплав.

Следовательно, потери металла и хлора в электролите будут определяться диффузией хлора из газовой фазы в расплав. (Дальнейшие выкладки будут аналогичными, если в качестве наиболее медленного процесса будет рассматриваться переход металла в расплав.) Таким образом:

$$W_{\text{Cl}_2, \text{газ} \rightarrow \text{Cl}_2, \text{расплав}} = k' \cdot \frac{S}{\eta} ([\text{Cl}_2]_{\infty} - [\text{Cl}_2]_i), \quad (1)$$

где  $S$  — поверхность соприкосновения фаз: хлор газ — расплав;  $\eta$  — вязкость электролита;  $[\text{Cl}_2]_{\infty}$  — растворимость хлора в данном электролите,  $[\text{Cl}_2]_i$  — концентрация растворенного хлора в электролите при электролизе в бездиафрагменном электролизере.

Как показано нами ранее<sup>5</sup>,  $[\text{Cl}_2]_i \ll [\text{Cl}_2]_{\infty}$  и уравнение (1), если принять  $S \cong \text{const}$ , переписывается следующим образом:

$$W = \frac{k}{\eta} \cdot [\text{Cl}_2]_{\infty}. \quad (1')$$

Растворимость хлора в расплаве можно в первом приближении полагать аддитивно складывающейся из растворимостей в чистых солях (например, в  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{KCl}$ ):

$$[\text{Cl}_2]_{\infty} = d \cdot \frac{n_{\text{MgCl}_2}}{M_{\text{MgCl}_2}} [\text{Cl}_2]_{\infty, \text{MgCl}_2} + d \cdot \frac{1 - n_{\text{MgCl}_2}}{M_{\text{MeCl}}} [\text{Cl}_2]_{\infty, \text{MeCl}}, \quad (2)$$

где  $n_{\text{MgCl}_2}$  — вес. доля  $\text{MgCl}_2$  в расплаве,  $d$  — плотность расплава,  $M$  — молекулярный вес соответствующей соли.

Подставляя (2) в (1) и объединяя постоянные, получаем

$$W = k_1 \left[ \frac{d}{\eta} \right] n_{\text{MgCl}_2} + k_2 \left[ \frac{d}{\eta} \right] (1 - n_{\text{MgCl}_2}).$$

Коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  находятся из предельных условий, налагаемых на это уравнение.

Если вести электролиз при постоянной катодной плотности тока, но с электролитом, в котором постепенно уменьшается количество хлористого магния, то наступает момент, когда количество диффундирующих к катоду  $\text{Mg}^{2+}$  ионов становится равным количеству разряжающихся на электроде. Следовательно,

$$D_{\text{пред}} = k ([n_{\text{MgCl}_2}]_{\text{пред}} - [n_{\text{MgCl}_2}]_{\text{катод}}). \quad (3)$$

Для этого случая  $[n_{\text{MgCl}_2}]_{\text{катод}} \cong 0$  и, таким образом,  $D_{\text{пред}} = k [n_{\text{MgCl}_2}]_{\text{пред}}$ , где  $D$  — заданная плотность тока;  $[n_{\text{MgCl}_2}]_{\text{пред}}$  — «предельная»<sup>1)</sup> концентрация  $\text{MgCl}_2$  в электролите при данной плотности тока.

По уравнению (3) выход тока, обусловленный разрядом ионов магния, будет меняться прямо пропорционально с концентрацией электролита, что может быть записано следующим образом:

$$a_{\text{Mg}} = \frac{[n_{\text{MgCl}_2}]_i}{[n_{\text{MgCl}_2}]_{\text{пред}}}, \quad (3')$$

где  $[n_{\text{MgCl}_2}]_i$  — концентрация  $\text{MgCl}_2$  в вес. процентах, меняющаяся от 0 до  $[n_{\text{MgCl}_2}]_{\text{пред}}$ .

<sup>1)</sup> Т. е. та, ниже которой наступает интенсивное выделение щелочных металлов.

Окончательное выражение для выхода магния по току примет следующий вид:

$$a_{\text{Mg}} = \frac{[n_{\text{MgCl}_2}]_t}{[n_{\text{MgCl}_2}]_{\text{пред}}} = k_1 \left[ \frac{d}{\eta} \right] n_{\text{MgCl}_2} - k_2 \left[ \frac{d}{\eta} \right] (1 - n_{\text{MgCl}_2}). \quad (4)$$

Поскольку множитель  $\left[ \frac{d}{\eta} \right]$  мало меняется с составом электролита, то последние два члена в уравнении (4) будут меняться почти линейно с изменением  $n_{\text{MgCl}_2}$ .

### Выводы

1. На основании экспериментального материала по электролизу расплавленного карналлита в бездиафрагменном электролизере показано, что зависимость выхода по току магния от изменения содержания хлористого магния в электролите представляет кривую с максимумом, лежащим в области низких концентраций.

2. Получено уравнение, дающее связь выхода по току магния с содержанием хлористого магния в расплаве, которое находится в соответствии с опытными данными.

Выражаем проф. И. Г. Щербакову благодарность за просмотр рукописи и ценные замечания.

Свердловск  
УНИХИМ  
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию  
7 июля 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Lorenz, *Elektrolyse geschmolzener Salze*, II, 125 и 127, 1905; A. Appelberg, *Z. anorg. Chem.*, 36, 36, 1903; S. Grunauer, *Z. anorg. Chem.*, 39, 391, 1904.
2. И. Щербаков и Л. Юманова, Отчет УНИХИМ за 1937 г., стр. 11.
3. И. Щербаков и др., Отчет УНИХИМ за 1937 г., ч. 2.
4. P. Drossbach, *Z. Elektrochem.*, 43, 891, 1937.
5. И. Щербаков, Б. Марков и К. Азерьер, *Журнал прикладной химии* (в печати).

## КИНЕТИКА БРОМИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I. БРОМИРОВАНИЕ НАТРИЙ-*m*-АНИЗОЛСУЛЬФОНАТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Н. П. Каняев и Е. А. Шилов

Из различных реакций бромирования с кинетической стороны изучались, главным образом, реакции присоединения брома в неводных растворителях или в газовой фазе.

Эти реакции осложнены различными каталитическими влияниями и изомерными превращениями. В связи с этим накопленный обширный кинетический материал нелегко поддается расшифровке. В частности, лишь недавно и неожиданно был установлен факт<sup>1</sup>, что концентрация брома во многих случаях присоединения входит в кинетическое уравнение во второй, а не в первой степени, как принималось раньше.

В настоящей работе изучена кинетика бромирования ароматического соединения в водном растворе. Точных количественных измерений такого рода еще не было опубликовано<sup>1</sup>). Различные представления об агентах и промежуточных продуктах бромирования опирались поэтому на гипотетические соображения или на данные качественного характера<sup>3</sup>.

Наше исследование положительным образом устанавливает природу агентов бромирования в водном растворе и порядок их относительной активности. Результаты и выводы, к которым приводят опытные факты, оказываются в согласии с электронными представлениями о механизме галогенирования.

## Экспериментальная методика

Натрий-*m*-анизолсульфонат

Как объект бромирования, мы выбрали натрий-*m*-анизолсульфонат, *m*- $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ . От аналогичных пара- и орто-анизолсульфонатов нам пришлось отказаться, хотя они доступнее мета-соединений. Оказалось, что при действии брома часть карбоксильных или сульфогрупп в пара- и орто-положении вытесняется одновременно с водородом и образуется броманизол. В мета-анизолсульфонате сульфогруппа не подвергается замещению. *m*-анизолсульфо-кислота была получена из метаниловой кислоты. Исходный препарат очищался кристаллизацией из воды и превращался через диазосоединение в фенолсульфо-кислоту<sup>4</sup>, которая после метилирования давала *m*-анизолсульфо-кислоту. Для очистки *m*-анизолсульфо-кислота переводилась пятихлористым фосфором в хлорангидрид<sup>5</sup>, который перегонялся при 20 мм рт. ст. между 156—160°. *m*-анизолсульфо-хлорид гидролизывался рассчитанным количеством едкого натра в кипящем водно-спиртовом растворе, и полученный натрий-*m*-анизолсульфонат несколько раз перекристаллизовывался для освобождения от хлористого натрия из абсолютного и водного спирта. Полученная соль сушилась при 110°. Растворы ее, взятые для опытов, готовились растворением точной навески в мерной колбе.

<sup>1</sup>) Можно было бы назвать только недавнюю работу Александера по кинетике галогенирования фенолов с длинными цепями<sup>2</sup>. Однако, результаты этого исследования, в котором был применен необычный для кинетики метод измерения поверхностного давления и поверхностного потенциала в мономолекулярных слоях, настолько несогласны с теорией и с нашими экспериментальными данными, что мы не можем с ними считаться.

## Бромирующие реагенты

Бром марки «чистый», свободный от иода, растворялся в растворе бромистого калия и затем перегонялся из колбы с притертым холодильником. Этот препарат брома служил для приготовления бромной воды и бромноватистой кислоты.

Растворы бромноватистой кислоты добывались путем перегонки в вакууме бромной воды, обработанной фосфатом серебра. Таким образом, получаются растворы бромноватистой кислоты, содержащие весьма мало брома и бромноватой кислоты. Подробнее об этом способе получения бромноватистой кислоты и о контроле ее чистоты мы сообщили ранее в другом журнале<sup>6</sup>.

Чистая разбавленная бромноватистая кислота оказывается довольно постоянной, по крайней мере, при низкой температуре и не на свету. Так, при испытании бромноватистая кислота в концентрации 0,005 М после суток хранения в темноте при температуре около 0° совершенно не изменила своего титра, а ее удельная электропроводность поднялась от  $1,44 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$  до  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$  (при 0°).

Строение соединения (или соединений), получающихся при бромировании *m*-анизолсульфоната, неизвестно<sup>1)</sup>. Бром может располагаться в орто- или пара-местах к метоксильной группе. Надо думать, что механизм реакции замещения в обоих случаях один и тот же, поэтому возможность образования двух изомеров не должна иметь значения для наших выводов.

## Методика измерений

Скорость реакции определялась с помощью иодометрического титрования по падению бромного титра смеси. Как и в прежних кинетических работах, мы вели титрование в малых объемах с помощью бескрановой аппаратуры. Ввиду трудности получения больших количеств растворов чистой бромноватистой кислоты и чистого *m*-анизолсульфоната титрование в малых объемах весьма облегчило нам нашу задачу.

Опыты ставились по большей части в термостате, наполненном водой и льдом и снабженном электромешалкой. Для каждого опыта бралось обыкновенно по 20 мл раствора *m*-анизолсульфоната и бромноватистой кислоты или брома, охлажденных до 0°. Каталитические добавки вводились из микропипеток или бюреток. Раствор бромноватистой кислоты вливался обыкновенно последним. Только в очень быстрых опытах, когда нужно было возможно сократить время вливания, последним прибавлялся раствор сульфоната из пипетки на 5 мл. В этом случае ошибка в отсчете начального момента была  $\pm 4$  сек.

Ввиду летучести брома его растворы отмеривались специальной пипеткой с шариком в верхней части, в котором собирались первые порции раствора с пониженным содержанием брома. Таким же приспособлением была снабжена пипетка на 2 мл, которой отбирались пробы во время опыта.

Потери брома из реакционной колбочки оказались ничтожными. В контрольном опыте на 1 г смеси было затрачено тиосульфата: через 0 мин.—0,511 мл, через 25 мин.—0,512 мл, через 40 мин.—0,511 мл. В промежутке между 0 и 25 мин. были взяты еще три пробы, которые не титровались.

Начальная концентрация брома и бромноватистой кислоты определялась или из концентрации исходных растворов или из параллельного контрольного опыта. Начальные концентрации остальных веществ вычислялись по разбавлению исходных растворов.

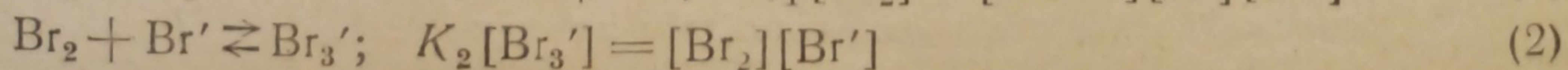
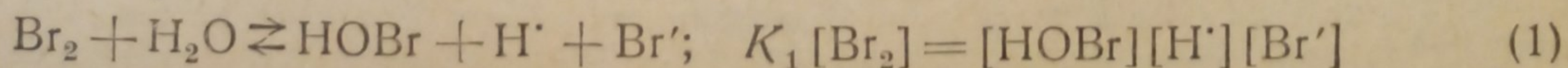
Чтобы сократить время отмеривания, пробы брались по весу — из разницы весов стаканчиков с иодистым калием до и после приливания пробы. 0,01 N растворы тиосульфата, которыми титровались пробы, готовились из стандартного 0,1 N раствора тиосульфата, установленного по иоду.

Все растворы готовились на дважды перегнанной воде.

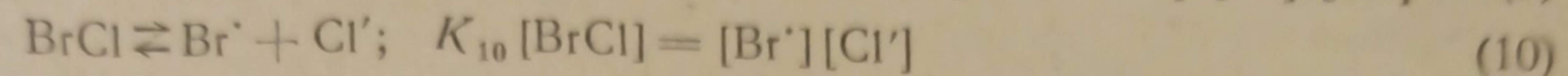
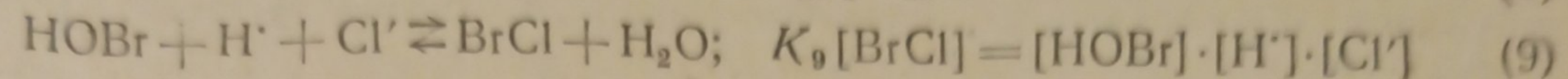
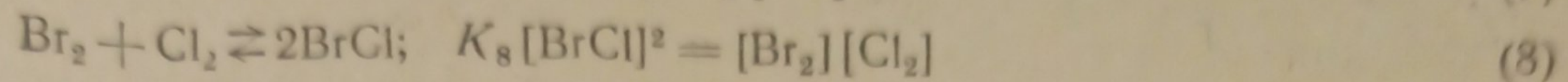
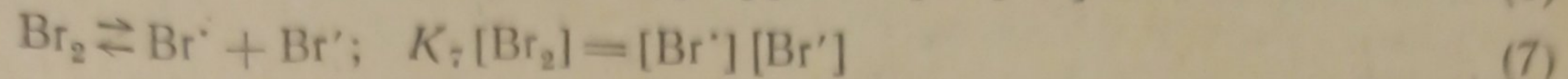
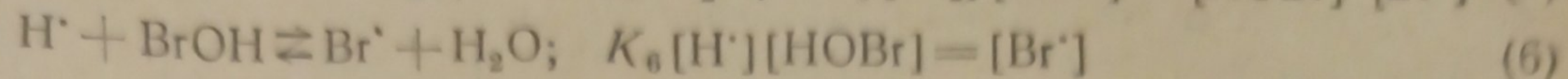
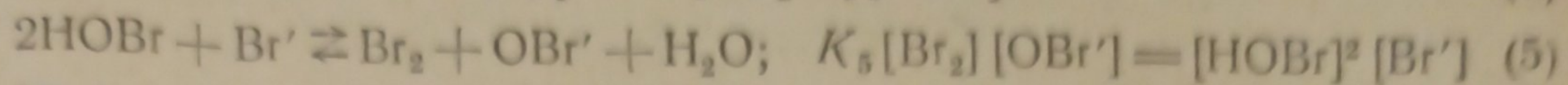
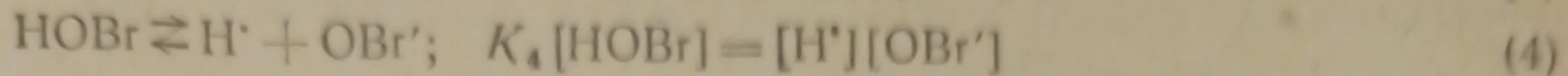
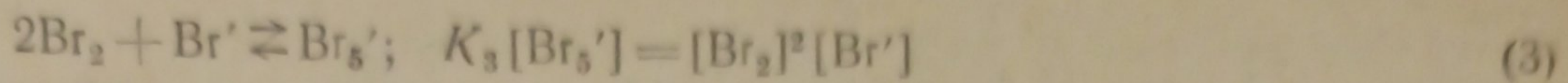
## Состояние бромирующих реагентов в водном растворе

Активный бром в водном растворе может находиться в различных формах, легко переходящих одна в другую с изменением рН среды и концентрации бромид-иона. Еще разнообразнее могут быть изменения, вызванные присутствием других соединений. Из них мы рассмотрим здесь только соляную кислоту.

Следующие равновесные реакции определяют состояние бромирующих реагентов:



<sup>1)</sup> Мы работаем над этим вопросом в настоящее время.



Равновесие (1) изучено в нескольких работах. В последней сводке Либхафского<sup>7</sup> для  $K_1$  дается значение  $0,69 \cdot 10^{-9}$  при  $0^\circ$  и  $5,8 \cdot 10^{-9}$  при  $25^\circ$ ; при вычислении в активностях, вместо концентраций,  $K_1$  равно  $0,70 \cdot 10^{-9}$  при  $0^\circ$  и  $5,8 \cdot 10^{-9}$  при  $25^\circ$ . Таким образом, гидролиз брома даже в разбавленном растворе идет очень недалеко: вычисление дает 1,9% гидролиза для 0,01 молярной и 8,6% для 0,001 молярной бромной воды.

Величина  $K_2$  найдена Джонсом и Хартманом равной при  $0^\circ$  0,051<sup>8</sup>. Либхафский по данным Гриффит, Мак-Кион и Вини<sup>9</sup> построил уравнение  $\lg K_2 = -\frac{340}{T} - 0,09$  и вычислил из него для  $0^\circ$  значение  $K_2 = 0,0462$ .

Для  $K_3$  Либхафский (там же, стр. 1504) выбирает значение 0,025 при  $0^\circ$  и 0,050 при  $25^\circ$  с возможной неточностью  $\pm 10\%$ .

Имея в виду интервал концентраций брома и бромида, примененных в этой работе, именно  $[\text{Br}_2]$  от 0,001 до 0,005 М и  $[\text{Br}']$  до 0,45 М, можно вычислить с помощью приведенных констант, что уже при 0,1 молярном бромиде значительно более половины брома переходит в  $\text{Br}_3'$ , а при 0,5 молярном бромиде свободного брома остается около 5% общего количества. Концентрация  $\text{Br}_3'$  составляет в тех же условиях небольшую долю концентрации  $\text{Br}_3'$ .

Константа электролитической диссоциации бромноватистой кислоты [уравнение (4)] определена недавно Шиловым и Гладчиковой<sup>10</sup> титрованием со стеклянным электродом и найдена равной  $2,06 \cdot 10^{-9}$  при  $20^\circ$ . Константа  $K_5$  выводится из комбинации уравнений (1) и (4). Нетрудно видеть, что  $K_5 = \frac{K_1}{K_4}$ . Для  $0^\circ$  величина  $K_5$

составляет  $\frac{0,69 \cdot 10^{-9}}{2,06 \cdot 10^{-9}} = 0,335$ . Таким образом, в присутствии бромида очень значительная часть  $\text{HOBr}$  переходит в  $\text{OBr}'$ . Если, например, концентрация  $\text{Br}'$  равна 1 моль/л, то концентрация  $\text{OBr}'$  составляет 0,367 от начальной концентрации бромноватистой кислоты<sup>1)</sup>.

Для величины константы  $K_6$  нет положительных данных. Мы пробовали установить образование бром-катиона двумя методами: путем определения рН и путем определения электропроводности смесей растворов бромноватистой и азотной кислот<sup>12</sup>. В обоих слу-

<sup>1)</sup> Качественно можно наблюдать образование брома из  $\text{HOBr}$  и  $\text{Br}'$  по появлению желтой окраски раствора при добавке бромида к бесцветным растворам бромноватистой кислоты. Любопытно, что смеси бромноватистой кислоты и бромистой соли осаждают гидрат окиси меди из растворов медных солей. На самом деле, легко вычислить, что при концентрации бромид-иона, равной 1 моль/л, и относительно малом содержании бромноватистой кислоты рН раствора равен 9. Ср. Кречмар<sup>11</sup>.

чаях оказалось, что наши методы недостаточно чувствительны, чтобы обнаружить какие-нибудь изменения. Во всяком случае смесь 0,02 молярной азотной кислоты и 0,024 М бромноватистой кислоты может содержать не более  $3 \cdot 10^{-5}$  моля  $\text{Br}^+$  в 1 л. Отсюда максимальная величина  $K_6$  составляет 0,063.

Как показано ниже, кинетические измерения заставляют все-таки признать наличие в смесях бромноватистой и азотной кислот бром-катиона, как реального вещества.

Как выводится из уравнений (1) и (6),  $K_7 = K_1 \cdot K_6$ . Максимальная величина  $K_7$  составляет, следовательно, не более  $0,084 \cdot 7 \cdot 10^{-10} = 0,59 \cdot 10^{-10}$ .

Равновесие (8) хорошо изучено для газообразного состояния и для растворов в  $\text{CCl}_4$ <sup>13</sup>. По этим данным константа  $K_8$  близка к 0,11 на очень большом интервале температур.

Для водных растворов, содержащих 4 или 6 М  $\text{HCl}$ , константа  $K_8$  определена для 25° Форбесом и Фуоссом и оказалась<sup>14</sup> равной  $3,2 \cdot 10^{-4}$ . Для слабокислых растворов данных по равновесию бромхлора, к сожалению, нет. Для некоторых расчетов, приведенных в этой работе, берется значение Форбеса и Фуосса, хотя оно может не совсем подходить к нашим условиям ввиду образования комплексных соединений между галогенами и соляной кислотой.

Гидролиз бромхлора [уравнение (9)] исследован нами с помощью метода электропроводности в связи с настоящей работой<sup>12</sup>. Величина  $K_9$  найдена равной  $2,9 \cdot 10^{-5}$  при 0°.

Абсолютное значение константы диссоциации  $\text{BrCl}$  на ионы [уравнение (10)] остается неизвестным. Аналогично константе  $K_7$  константа  $K_{10} = K_9 \cdot K_6$ . Максимальная величина  $K_{10}$  составляет не более  $2,4 \cdot 10^{-6}$ .

### Опытные результаты

Обозначения:  $b$  — количество бромноватистой кислоты или брома в 1 мл раствора, выраженное в мл 0,01 N тиосульфата;  $a$  — количество анизолсульфоната в 1 мл, выраженное в эквивалентном ему количестве мл 0,01 N тиосульфата;  $A$  — концентрация анизолсульфоната в молях на литр;  $t$  — время от начала реакции в минутах;  $k_1$  — коэффициент скорости первого порядка для анизолсульфоната, вычисленный по формуле:  $k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a_0}{a}$ ;  $k_2$  — коэффициент скорости второго порядка, вычисленный по формуле:

$$k_2 = \frac{460,6}{t(a_0 - b_0)} \lg \frac{ab_0}{a_0b}$$

или, при близких концентрациях компонентов, по формуле<sup>15</sup>:

$$k_2' = \frac{200}{t} \cdot \frac{a_0 - a}{\sqrt{a_0 b_0 a b}}$$

Формулы в квадратных скобках означают истинные, в круглых — аналитические концентрации. Температура опыта равна 0°, если не указано другое значение.

### *m*-Анизолсульфонат и бромноватистая кислота

Бромноватистая кислота относительно медленно реагирует с *m*-анизолсульфонатом. Чтобы удобно измерять скорость реакции, приходится брать повышенные концентрации реагентов (см. два следующие опыта).



Опыт 12			Опыт 13		
$A_0 = 0,0734; [\text{HOBr}]_0 = 0,00422$			$A_0 = 0,007; [\text{HOBr}]_0 = 0,00422$		
$t$	$b$	$k_2$	$t$	$b$	$k_2$
0	0,387	—	0	1,379	—
10	0,369	0,21	10	1,365	0,20
20	0,351	0,21	20	1,345	0,20
30	0,330	0,24	30	1,321	0,20
50	0,303	0,29	50	1,291	0,20
		0,34	80	1,236	0,22
					0,21

Значения коэффициентов  $k_2$  в этих опытах вероятно завышены благодаря присутствию примесей в бромноватистой кислоте. Как будет показано дальше, бром в несколько сот раз активнее, чем бромноватистая кислота. Поэтому даже малая примесь брома весьма сильно ускоряет реакцию. При этом концентрация  $[\text{Br}_2]$  в присутствии бромноватистой кислоты остается постоянной во время реакции, так как выделяющийся при бромировании бромистый водород с бромноватистой кислотой дает снова бром.

В таких условиях коэффициент  $k_2$  будет найден слишком высоким, и концентрация бромноватистой кислоты войдет в кинетическое уравнение в пониженной степени.

Какова действительная величина коэффициента скорости реакции между *m*-анизолсульфонатом и бромноватистой кислотой? Мы попытались ответить на этот вопрос, ведя бромирование с добавками щелочи.

Для этого случая можно опасаться побочной реакции образования бромата. Литературные источники<sup>26</sup> указывают довольно высокие скорости разложения глобромитов в смеси с бромноватистой кислотой даже при 0°. Однако с помощью контрольных опытов мы установили, что чистые растворы бромноватистой кислоты, нейтрализованные отчасти щелочью, достаточно постоянны в наших опытных условиях. Для смесей, содержащих HOBr в концентрации 0,005—0,006 M и NaOH в концентрации 0,0002—0,0018 M при 0°.

Опыт 41			Опыт 13			Опыт 14		
$A_0 = 0,02621; [\text{HOBr}]_0 = 0,00422; (\text{NaOH}) = 0,0001729$			$A_0 = 0,02540; [\text{HOBr}]_0 = 0,004688; (\text{NaOH}) = 0,002015$			$A_0 = 0,0254; [\text{HOBr}]_0 = 0,004688; (\text{NaOH}) = 0,000669$		
$t$	$b$	$k_2$	$t$	$b$	$k_2$	$t$	$b$	$k_2$
0	0,844	0,150	0	0,937	—	0	0,937	—
10	0,813	0,150	10	0,921	0,122	10	0,912	0,126
20	0,790	0,130	20	0,912	0,104	20	0,894	0,109
42	0,726	0,143	33	0,900	0,087	33	0,889	0,104
		0,140	60	0,876	0,080	60	0,866	0,117
			100	0,842	0,078			0,111
					0,094			

мы не наблюдаем никакого изменения титра за 60–90 мин. Если удалить бромноватистую кислоту прибавлением кротоновой кислоты<sup>6</sup>, в остатке открываются только следы бромата. Таким образом, можно не учитывать саморазложения гипобромита в опытах этого раздела.

Приводим результаты трех опытов со щелочными смесями (оп. 41, 13, 14).

В приведенных таблицах  $b$  относится ко всему активному бромну, но константы  $k_2$  рассчитаны по свободной бромноватистой кислоте без гипобромита, количество которого принимается равным количеству добавленной щелочи.

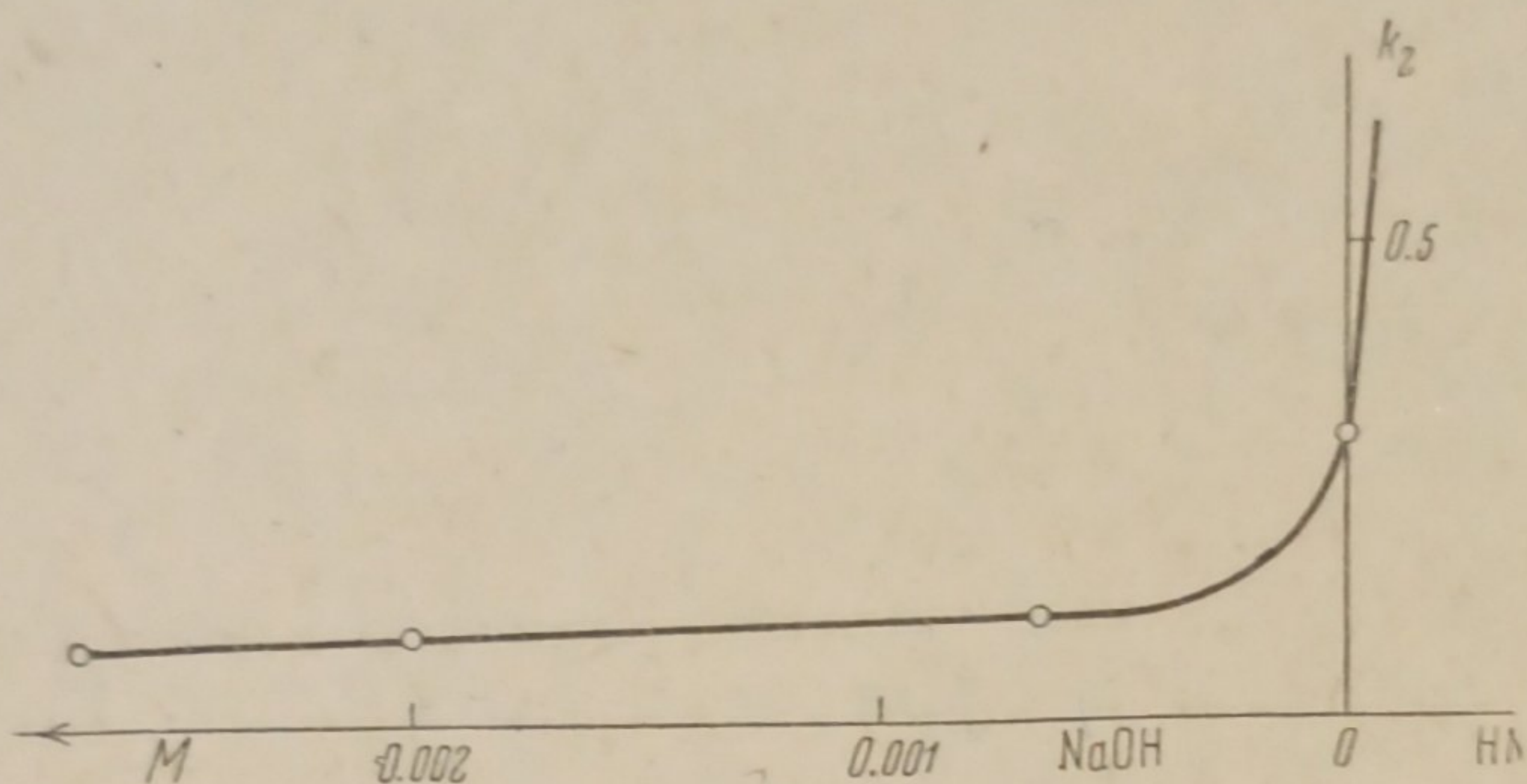


Рис. 1

На рис. 1 представлено изменение коэффициентов  $k_2$  в зависимости от концентрации щелочи. Ход кривой в кислой части показан по данным следующего раздела. Рис. 1 показывает, что с уменьшением концентрации иона водорода  $k_2$  падает сначала очень быстро, а затем достигает почти постоянного, медленно падающего значения, равного приблизительно 0,12.

#### *m*-Анизолсульфонат и бромноватистая кислота в присутствии иона водорода

Азотная или серная кислоты очень ускоряют реакцию между бромноватистой кислотой и *m*-анизолсульфонатом. На рис. 2 представлено течение реакции в нескольких опытах в кислой среде. Кроме того для трех опытов приводятся данные в таблицах. В контрольных опытах было установлено, что чистая бромноватистая кислота достаточно устойчива к иону водорода.  $\text{HOBr}$  в концентрации около 0,004 *M* в присутствии 0,1 *M* азотной кислоты теряет 0,5% своего титра за 50 мин.

Опыт 74			Опыт 53			Опыт 48		
$A_0 = 0,005405; [\text{HOBr}]_0 = 0,004032; (\text{HNO}_3) = 0,000911$			$A_0 = 0,005821; [\text{HOBr}]_0 = 0,003652; (\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004696$			$A_0 = 0,005821; [\text{HOBr}]_0 = 0,003652; (\text{HNO}_3) = 0,01632$		
$t$	$b$	$k_2$	$t$	$b$	$k_2$	$t$	$b$	$k_2$
0	0,806	—	0	0,731	—	0	0,731	—
7	0,616	7,86	2	0,385	(66,7)	2	0,295	(104)
15	0,453	8,78	3	0,259	78,7	3	0,200	113
30	0,294	8,90	5	0,161	77,4	5	0,098	113
70	0,118	9,46			78			113
		8,75						

В табл. 1 сведены начальные концентрации реагентов и значения коэффициентов  $k_2$  для опытов с добавкой кислот.

Если исключить опыт 4, где повышение значения коэффициента  $k_2$  связано, может быть, с примесью брома, то для остальных опытов коэффициент  $k_2$  оказывается приблизительно пропорциональным концентрации  $H^+$ . В самом деле, при возрастании концентрации  $H^+$  почти в 100 раз (от опыта 74 к опыту 43)  $k'$  изменяется менее, чем в два раза. О том же говорит и рис. 3, представляющий изменение  $k_2$  с увеличением  $[H^+]$ .

У коэффициента  $k'$  есть, видимо, некоторый ход вниз с повышением концентрации водород-иона. Поэтому среднее значение  $k' = 7300$ , выведенное в табл. 1, надо понимать, как условное.

Нитрат-ион и бензолсульфонат-ион в концентрации 0,005 — 0,01 M незначительно повышают скорость реакции (опыты 62, 63, 67).

Каталитическое действие  $H^+$  следует понимать, как образование активного бром-катиона—этот вывод подробнее обсуждается дальше. Ввиду того, что концентрация  $Br^+$  в растворе остается еще неизвестной, нет возможности вычислить коэффициент скорости реакции *m*-анизол-сульфоната с этим агентом.

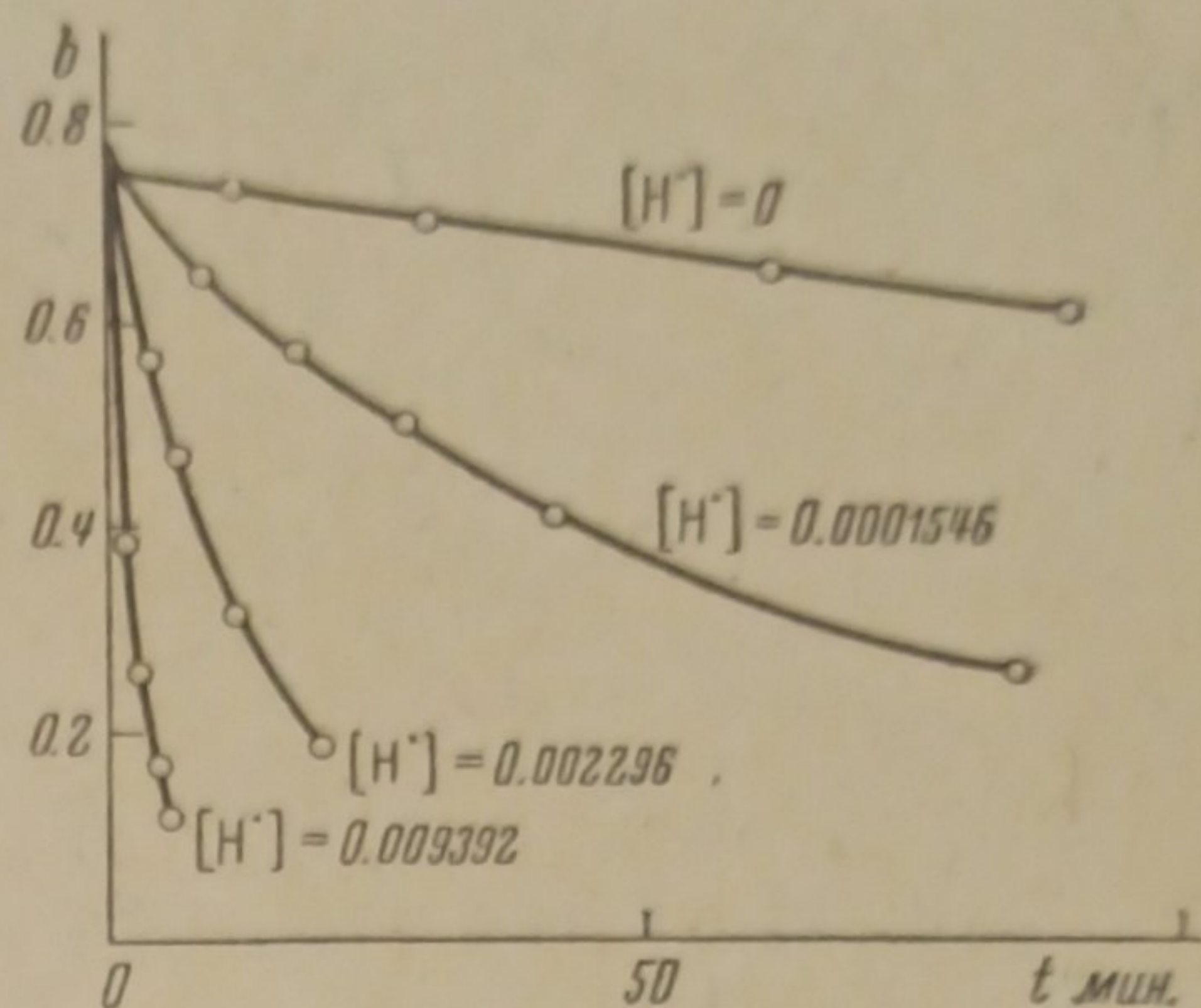


Рис. 2

Таблица 1

Опыт	$10^3 A_0$	$10^3 [HOBr]_0$	Кислота	$10^3 [H^+]$	Соль	$k_2$	Среднее $k_2$	$\frac{k_2}{[H^+]} = k'$
4	4,879	3,754	HNO <sub>3</sub>	0,1546	—	3,3	3,3	(21 300)
74	5,405	4,032	»	0,911	—	8,75	8,75	9 610
61	5,217	3,868	»	2,296	—	18,5	18,0	7 840
68	10,81	4,137	»	2,296	—	16,6		
69	5,217	4,187	»	2,296	—	19,0		
52	5,821	3,652	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,738	—	35,0	38,5	8 126
59	5,822	1,884	»	4,738	—	42,0		
53	5,821	3,652	»	9,392	—	78,0	78	8 300
46	5,821	4,236	HNO <sub>3</sub>	10,01	—	70,9	70,9	7 090
39	5,581	3,60	»	16,32	—	105	109	6 700
48	5,821	3,652	»	16,32	—	113		
50	3,382	3,652	»	16,32	—	110		
51	5,821	3,652	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,44	—	108	115	7 000
58	5,822	1,884	»	16,44	—	119		
60	5,822	3,768	»	16,44	—	119		
47	5,581	4,061	HNO <sub>3</sub>	34,76	—	186	186	5 350
43	5,581	4,236	»	90,04	—	480	480	5 330
								7 300
					10 <sup>3</sup> (KNO <sub>3</sub> )			
62	5,217	3,868	»	2,296	5,18	22,1	21,9	9 550
63	5,217	3,868	»	2,296	10,36	21,7		
					10 <sup>3</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> Na)			
67	5,217	4,137	»	2,296	5,52	19,6	19,6	8 588

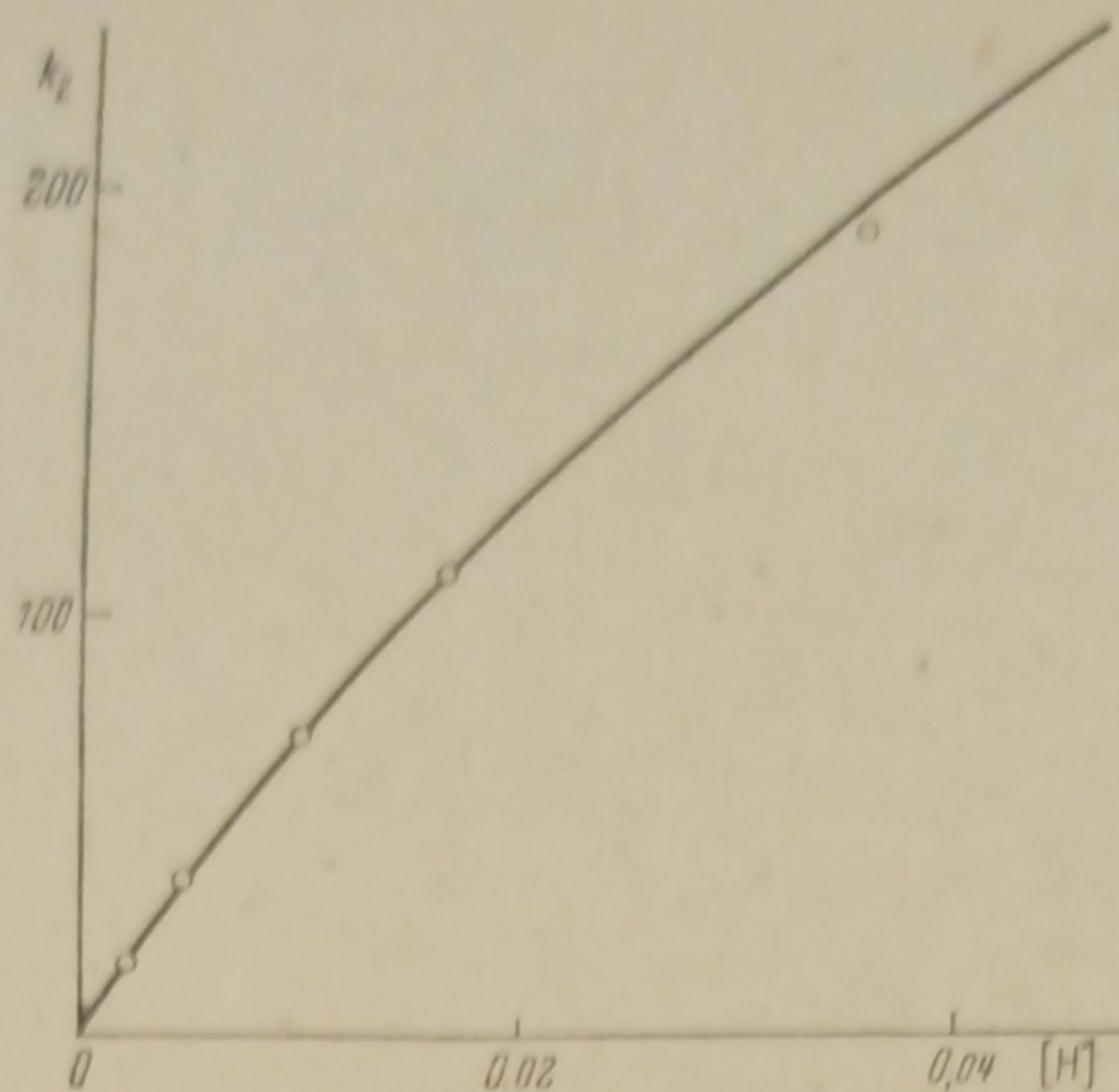


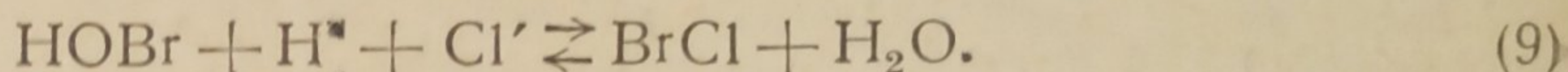
Рис. 3

*m*-Анизолсульфонат, HOBr и соляная кислота

Соляная кислота оказывается гораздо более сильным катализатором для реакции бромирования, чем водород-ион. Это видно из рис. 4 и данных опытов 71, 72 и 73, в которых одинаковая концентрация азотной кислоты и разные концентрации соляной кислоты.

Опыт 71			Опыт 72			Опыт 73		
$A_0 = 0,005405$ ; $[\text{HOBr}]_0 = 0,004032$ ; $(\text{HNO}_3) = 0,000911$ ; $(\text{HCl}) = 0,00002008$			$A_0 = 0,005405$ ; $[\text{HOBr}]_0 = 0,004032$ ; $(\text{HNO}_3) = 0,000911$ ; $(\text{HCl}) = 0,00001205$			$A_0 = 0,005405$ ; $[\text{HOBr}]_0 = 0,004032$ ; $(\text{HNO}_3) = 0,000911$ ; $(\text{HCl}) = 0,000004021$		
<i>t</i>	<i>b</i>	$k_2$	<i>t</i>	<i>b</i>	$k_2$	<i>t</i>	<i>b</i>	$k_2$
0	0,806	—	0	0,806	—	0	0,806	—
3	0,504	31,1	3	0,563	25,3	5	0,553	16,1
5	0,390	34,9	7	0,383	25,7	15	0,315	16,2
10	0,251	32,4	12	0,260	26,0	30	0,173	16,0
15	0,168	32,8	20	0,163	25,4			16,1
		32,8			25,6			

При расчете опытов с добавкой соляной кислоты мы исходим из представления, что бромноватистая кислота с хлористым водородом образует активный бромхлор:



Одновременно действует и  $\text{Br}^*$ , образующийся из HOBr и  $\text{H}^+$ . Кроме того бромирование может идти через  $\text{Br}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , образующиеся в результате равновесия  $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ . С помощью значения соответствующей константы равновесия  $K_8$  легко рассчитать, что концентрация  $\text{Br}_2$  и  $\text{Cl}_2$  составляет в наших условиях малую долю (для брома около 0,018) от наличного BrCl. И так как вдобавок, как будет показано ниже, молекулы брома и хлора несравненно менее активны, чем молекула BrCl, можно безо всякой ошибки не учитывать их в кинетическом уравнении.

В общем кинетическое уравнение реакции принимает такой вид:

$$-\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = k' A [\text{HOBr}] [\text{H}^+] + k'' A [\text{BrCl}] = k' A [\text{HOBr}] [\text{H}^+] + \frac{k''}{K_0} A [\text{HOBr}] [\text{H}^+] [\text{Cl}'] = A [\text{HOBr}] [\text{H}^+] \left( k' + \frac{k''}{K_0} [\text{Cl}'] \right).$$

Для тех концентраций HOBr, H<sup>+</sup> и Cl', какие применены в наших опытах, количество образующегося BrCl очень мало изменяет наличную концентрацию HOBr, как это можно рассчитать с помощью константы гидролиза бромхлора. Поэтому за концентрацию HOBr можно брать прямо ее аналитическую концентрацию. То же касается и концентрации H<sup>+</sup>. Действительная концентрация хлор-иона уже заметно отличается от аналитической: по расчету в бромхлор переходят около 5—12% в начале опыта и 1—7% в конце. Для упрощения мы принимаем концентрацию Cl' постоянной и равной средней концентрации Cl' в опыте. Тогда будем иметь уравнение:

$$k_2 = [\text{H}^+] \left( k' + \frac{k''}{K_0} [\text{Cl}']_{\text{ср}} \right).$$

С помощью этого уравнения вычислены значения k'' по данным наших опытов, причем соответственно опытной концентрации иона водорода для k' принято значение 9600 (вместо среднего 7300).

Сохранение величины k'' на большом интервале концентраций Cl' служит подтверждением предположения о роли BrCl, как активного агента бромирования.

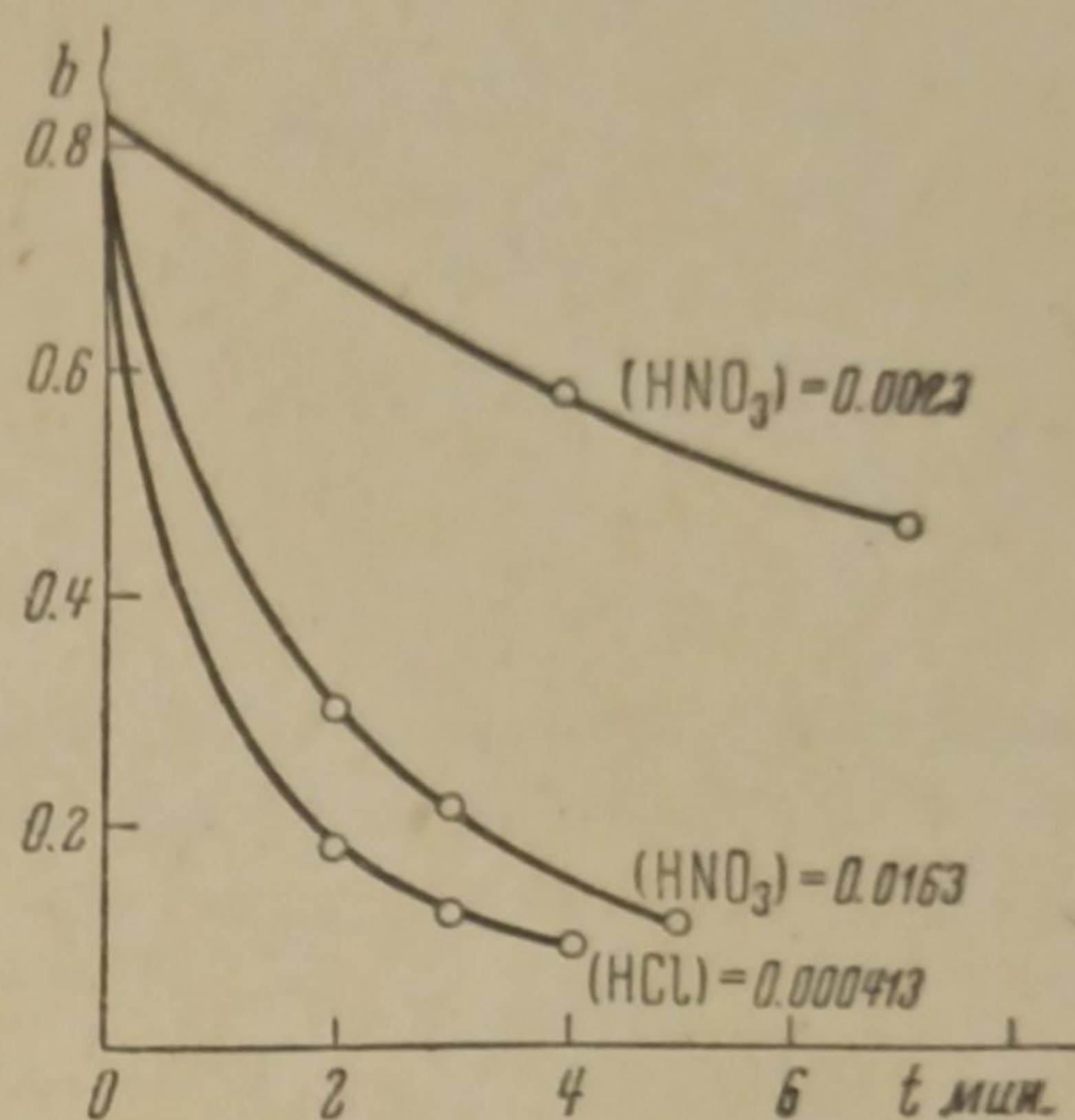


Рис. 4

Таблица 2

Опыт	10 <sup>3</sup> [H <sup>+</sup> ]	10 <sup>3</sup> (Cl') <sub>0</sub>	10 <sup>3</sup> [Cl'] <sub>ср</sub>	k <sub>2</sub>	10 <sup>-4</sup> k''
70	0,413	0,413	0,40	237	4,08
71	0,931	0,02008	0,0186	33,8	4,16
72	0,923	0,01205	0,0113	25,6	4,64
73	0,915	0,004	0,0037	16,1	(6,25)
					4,3

### *m*-Анизолсульфонат и бром

Бром реагирует с *m*-анизолсульфонатом гораздо быстрее, чем бромноватистая кислота. Коэффициенты второго порядка падают за время опыта и в различных опытах с уменьшением начальной концентрации брома. Падение коэффициента k<sub>2</sub> в опыте в первую очередь связано с появлением в растворе бромистого водорода. Чтобы наблюдать реакцию в отсутствие бромидов, мы прибавляем к раствору бромноватистой кислоты. Благодаря реакции HOBr + H<sup>+</sup> + Br' = Br<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, образующийся бромистый водород тотчас превращается в бром. Концентрация брома сохраняется, таким образом, постоянной до исчезновения всей бромноватистой кислоты, и, следовательно, кинетические данные должны рассчитываться по

Опыт 16			Опыт 22			Опыт 23		
$A_0 = 0,00539; [\text{HOBr}]_0 = 0,003995; [\text{Br}_2] = 0,002735$			$A_0 = 0,004769; [\text{HOBr}]_0 = 0,002815; [\text{Br}_2] = 0,00126$			$A_0 = 0,004769; [\text{HOBr}]_0 = 0,003565; [\text{Br}_2] = 0,0005104$		
$t$	$b$	$k_1$	$t$	$b$	$k_1$	$t$	$b$	$k_1$
0	1,343	—	0	0,815	—	0	0,815	—
2	0,930	0,243	3	0,558	0,104	5	0,638	—
3	0,733	0,245	4	0,495	0,103	7	0,580	0,041
4	0,681	0,238	5	0,434	0,102	10	0,503	0,0404
5	0,604	0,232	6	0,384	0,100	15	0,391	0,0395
6	0,539	0,229	7	0,327	0,099	20	0,302	0,0391
8	0,450	0,221	9	0,262	0,0985	27	0,207	0,0385
		0,240			0,100			0,0376
								0,039
		$\frac{k_1}{[\text{Br}_2]} = k_2 = 87,7$			$\frac{k_1}{[\text{Br}_2]} = k_2 = 79,4$			$\frac{k_1}{[\text{Br}_2]} = k_2 = 76,4$

уравнению первого порядка. Сама бромноватистая кислота реагирует так медленно сравнительно с бромом, что ее присутствие может не приниматься во внимание.

Для сравнения приводится один из опытов без добавки бромноватистой кислоты.

Опыты 16, 22 и 23 показывают, что в присутствии бромноватистой кислоты коэффициент  $k_1$  сохраняется довольно постоянным. Для  $k_2$  замечен некоторый ход вниз с уменьшением концентрации брома. Повидимому, надо считать, что  $[\text{Br}_2]$  входит в кинетическое уравнение в несколько повышенной степени<sup>1)</sup>.

При добавлении к смеси анизолсульфоната и брома азотной кислоты от 0,004 до 0,06 М существенного эффекта не наблюдается. Добавление калий нитрата (до 0,25 М) делает коэффициент  $k_2$  в опыте более постоянным и повышает его значение до 95—100.

Для смеси  $\text{HOBr}$ ,  $\text{Br}_2$  и 0,22 М  $\text{KNO}_3$  коэффициент  $k_2$  повышается соответственно до 109.

#### *m*-Анизолсульфонат, бром и бромид-ион

Как показывает рис. 5, бромид-ион в виде бромистого калия или бромистоводородной кислоты сильно тормозит бромирование *m*-анизолсульфоната бромом.

<sup>1)</sup> Из сравнения коэффициентов  $k_2$  для брома и бромноватистой кислоты можно вычислить максимальное количество брома, который в виде примеси могут содержать наши препараты  $\text{HOBr}$ . Примем, что разница между  $k_2$  для опытов без добавки и с добавкой щелочи, именно  $0,3 - 0,1 = 0,2$ , относится целиком к примеси брома. Отсюда  $[\text{Br}_2]_{\text{max}} = \frac{0,2}{80} [\text{HOBr}] = 0,0025 [\text{HOBr}]$ , или 0,25% от наличной бромноватистой кислоты.

Вычисления коэффициентов  $k_2$  даются ниже для трех опытов, где меняется концентрация бромида, но общая солевая концентрация сохраняется постоянной благодаря добавке калий нитрата.

Ввиду того, что коэффициент  $k_2$  непостоянен, мы вычисляем, вместо  $k_2$  среднего,  ${}_s k_2$  соответственное, т. е. взятое для одинаковой степени превращения, именно для  $b = 0,6$ .

Калий нитрат действует в направлении увеличения коэффициента  $k_2$ . Если, например, поставить опыт в условиях опыта 27, но добавить еще  $\text{KNO}_3$  до 0,22 M, то  ${}_s k_2$  увеличивается с 3,3 до 4,3.

Падение скорости бромирования при добавке бромид-иона связано, конечно, с переходом брома в  $\text{Br}_3'$ . Однако, расчет показывает, что бромид-ион действует сильнее, чем можно было бы ожидать по уменьшению концентрации свободного брома.

В самом деле, кинетическое уравнение бромирования в присутствии бромида должно иметь вид:

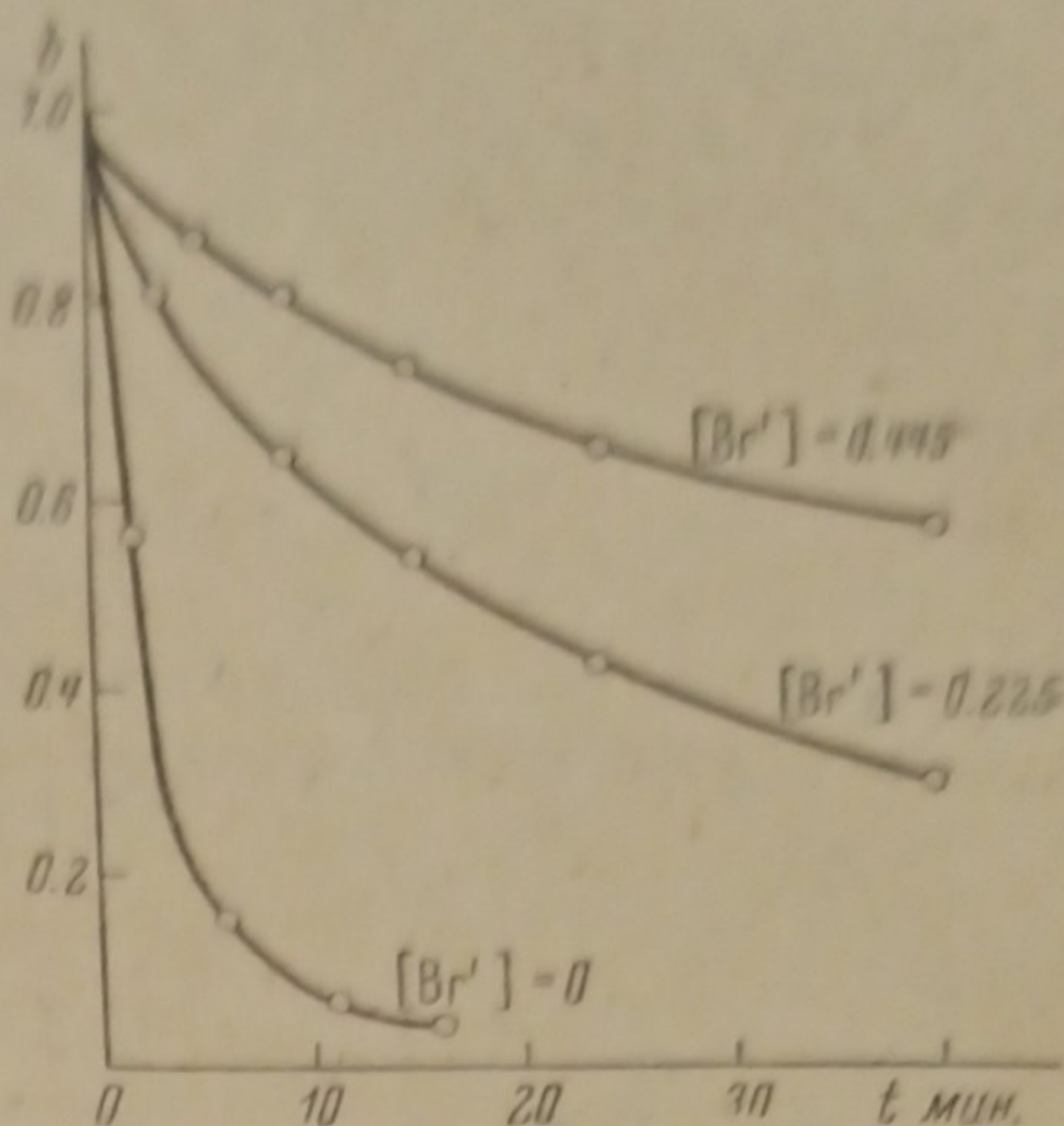


Рис. 5

Опыт 28			Опыт 26			Опыт 27		
$A_0 = 0,005357; (\text{Br}_2)_0 = 0,004832; (\text{KBr}) = 0,1147; (\text{KNO}_3) = 0,3306$			$A_0 = 0,005357; (\text{Br}_2)_0 = 0,004832; (\text{KBr}) = 0,2251; (\text{KNO}_3) = 0,2202$			$A_0 = 0,005357; (\text{Br}_2)_0 = 0,004832; (\text{KBr}) = 0,4453$		
$t$	$b$	$k_2$	$t$	$b$	$k_2$	$t$	$b$	
0	0,966	—	0	0,966	—	0	0,966	—
3	0,697	23,9	5	0,748	10,9	5	0,861	4,63
5	0,589	23,3	9	0,646	10,1	9	0,808	4,07
9	0,453	23,3	15	0,535	9,69	15	0,735	3,87
15	0,335	21,6	24	0,426	9,33	24	0,650	3,72
24	0,237	21,0	40	0,307	9,09	40	0,570	3,15
${}_s k_2 = 23,5$			${}_s k_2 = 9,9$			${}_s k_2 = 3,3$		

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = A (k_2 [\text{Br}_2] + k_2' [\text{Br}_3'] + k_2'' [\text{Br}_5'])$$

Действительную концентрацию брома можно определить с помощью уравнений (2) и (3), приведенных в разделе о состоянии бромирующих агентов реакции. Нетрудно установить, что концентрация  $\text{Br}_5'$  в наших условиях настолько мала, что не может существенно изменить действующую концентрацию брома (это не значит, что концентрация  $\text{Br}_5'$  не может иметь значения для кинетики реакции). Поэтому для вычисления достаточна формула:

$$[\text{Br}_2] [\text{Br}'] = K_2 [\text{Br}_3']$$

Заменяя  $[\text{Br}_3']$  через разницу аналитической и действительной концентрации брома,  $(\text{Br}_2) - [\text{Br}_2]$ , а  $K_2$  через 0,05, и обозначив  $[\text{Br}']$  через  $c$ , получим:

$$\delta = \frac{[\text{Br}_2]}{(\text{Br}_2)} = \frac{0,05}{0,05 + c}$$

Наши табличные  $k_2$  вычислены фактически с помощью уравнения

$$-\frac{d(\text{Br}_2)}{dt} = k_2 A (\text{Br}_2).$$

Будем считать, что в действительности скорость реакции пропорциональна концентрации свободного брома, а  $\text{Br}_3'$  и  $\text{Br}_5'$  вовсе не реагируют. Тогда новое уравнение получит вид:

$$-\frac{d(\text{Br}_2)}{dt} = k_2 A [\text{Br}_2] = k_2' \delta A (\text{Br}_2).$$

Отсюда

$$k_2' = \frac{k_2}{\delta}.$$

«Истинные» коэффициенты  $k_2'$  вычислены в табл. 3.  $\mu$  означает ионную концентрацию, равную  $(\text{Br}') + (\text{NO}_3')$ .

Таблица 3

Опыт	$c$	$\mu$	$\delta$	$k_2$
28	0,115	0,445	0,303	79—69
26	0,225	0,445	0,182	60—50
27	0,445	0,445	0,101	46—31
34	0,445	0,667	0,101	71—42

Для опытов без добавки бромида с солевой концентрацией около 0,25 M коэффициент  $k_2'$  равен 95—105. Таким образом, налицо значительное понижение скорости бромирования в присутствии  $\text{Br}'$  сверх того, что можно ожидать от понижения концентрации свободного брома. Притом, как отмечено, мы делаем допущение, что  $\text{Br}_3'$  и  $\text{Br}_5'$  вовсе не бромруют *m*-анизолсульфоната, а это может быть и не так, в особенности для  $\text{Br}_5'$ .

### *m*-Анизолсульфонат и хлор

Нам было необходимо определить величину коэффициента скорости хлорирования *m*-анизолсульфоната, потому что в опытах со смесями  $\text{HOBr} + \text{HCl}$  следует ожидать образования хлора благодаря реакции  $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ .

Ввиду того, что хлор в разбавленных растворах сильно гидролизован, для вычисления коэффициента  $k_2$  были взяты концентрации негидролизованного хлора ( $= C - x$ ), вычисленные по уравнению:

$$\frac{x(x+r)^2}{C-x} = L,$$

где  $C$  — аналитическая концентрация активного хлора,  $x$  — концентрация хлорноватистой кислоты;  $r$  — концентрация соляной кислоты, образовавшейся при реакции хлорирования и  $L$  — константа Яковкина, равная<sup>17</sup> при 0°  $1,56 \cdot 10^{-4}$ . Коэффициент  $k_2$  вычислялся по дифференциальному уравнению второго порядка.

Таким образом, коэффициент скорости для хлора оказывается раз в 5—6 больше, чем для брома, и в 84 раза меньше, чем для бромхлора. И так как концентрация хлора составляет вообще малую долю от концентрации  $\text{BrCl}$ , то для члена, содержащего хлор, в суммарном кинетическом уравнении остается значение ничтожной поправочной величины.

Для контроля были поставлены еще два параллельных опыта: один с хлорной водой, другой с бром-хлорной водой (1:1) приблизительно равной концентрации. Для обоих опытов  $A_0 = 0,000525$ .



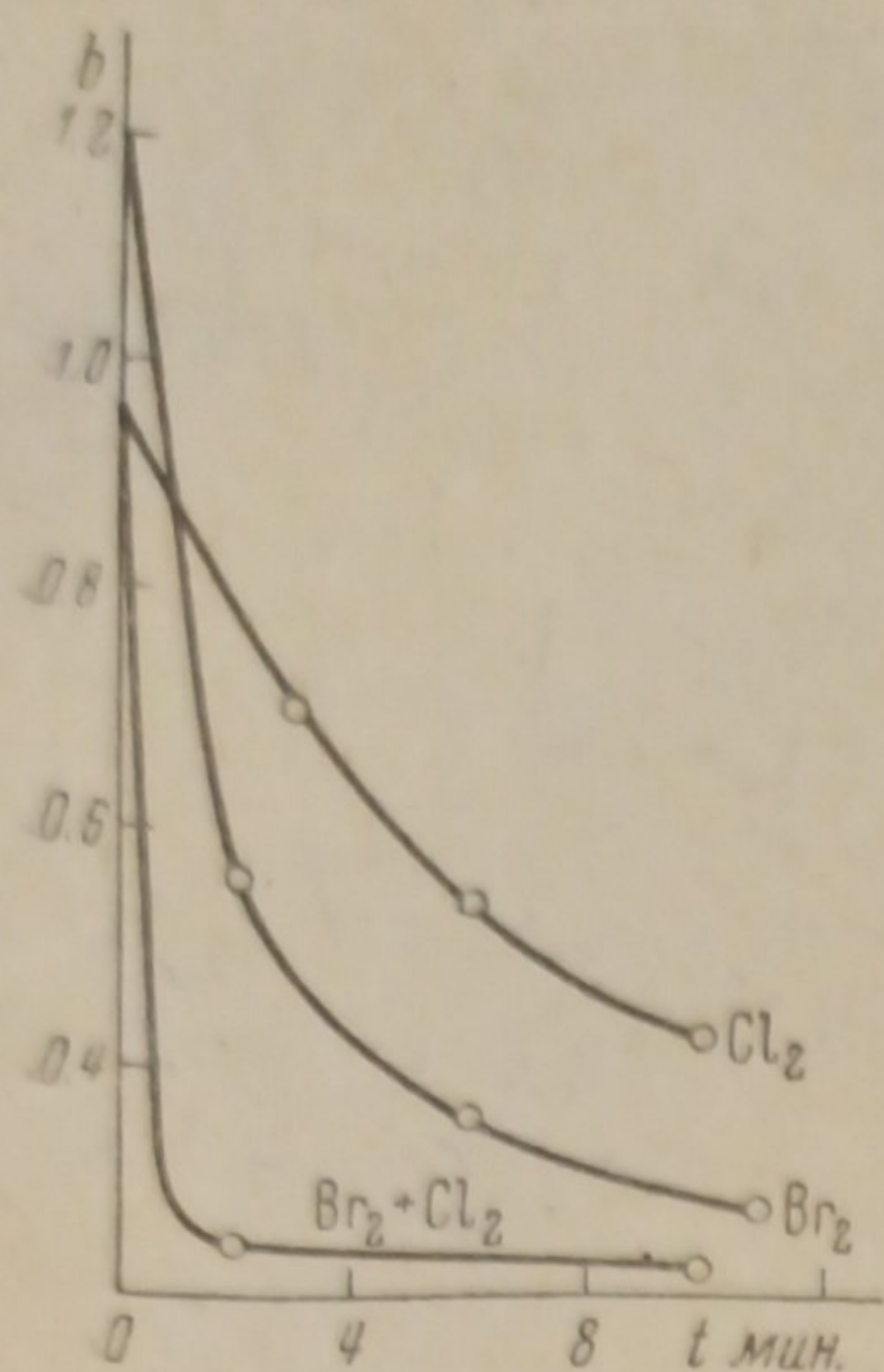


Рис. 6

Опыт 25			
$A_0 = 0,004825; (Cl_2) = 0,003887$			
$t$	$b$	$10^3 [Cl_2]$	$k_2$
0	0,778	0,297	—
3	0,512	0,207	422
6	0,345	0,141	519
10	0,229	0,096	516
15	0,145	0,062	588
			506

Результаты представлены на рис. 6. Очевидно, что смесь брома и хлора реагирует гораздо быстрее, чем один хлор. Для сравнения на рис. 6 дана еще кривая для бромной воды из другой серии. Она показывает, что бромная вода реагирует быстрее хлорной. Это объясняется конечно тем, что бром практически не гидролизован, в то время как действительная концентрация молекулярного хлора в опыте в результате гидролиза понижена до 8—10% от аналитической.

Добавим, что хлор-ион также активирует бром, хотя конечно далеко не в такой степени, как элементарный хлор. Для 0,225 M раствор NaCl мы нашли  $k_2$  равным 150 против 95—100 для раствора  $KNO_3$  одинаковой концентрации.

Температурный коэффициент реакции бромирования

Мы определили скорость бромирования *m*-анизолсульфоната при повышенных температурах только для брома. С бромноватистой кислотой этих опытов не пришлось ставить, ввиду ее неустойчивости и чувствительности к каталитическим влияниям.

Опытная техника изменилась только в том, что вместо ледяного термостата был взят термостат, снабженный электронагревом и терморегулятором, установленным на температуру  $20 \pm 0,01^\circ$ .

Для вычисления температурного коэффициента бромирования сопоставлялись опыты с одинаковыми концентрациями бромида и общей солевой концентрацией. Ввиду хода констант средние их значения выбирались, как раньше, по принципу ответственности, т. е. для одинаковых степеней превращения.

В табл. 4 вычислены значения температурного коэффициента скорости бромирования  $\varphi$ , энергии активации  $Q$  и константы действия  $\alpha$ .

Таблица 4

Опыты	(KBr) моль/л	(KNO <sub>3</sub> ) моль/л	$k_2$			$Q_{\text{кал}}$	$\alpha$
			0°	20°	$\varphi$		
26,52,56	0,2251	0,22	9,6	79	2,87	16 860	$2,5 \cdot 10^{14}$
28,55	0,1147	0,33	22	178	2,81	16 530	$5,4 \cdot 10^{14}$
6,30,57	—	—	77	600	2,79	16 430	$9,0 \cdot 10^{14}$

Как показано выше, при повышенных концентрациях брома истинный коэффициент  $k_2'$ , взятый для элементарного брома, пропорционален опытному значению  $k_2$ . Поэтому довольно естественно, что несмотря на очень значительные изменения  $k_2$  в зависимости от концентрации брома, значения  $\varphi$ ,  $Q$  и  $\alpha$  довольно постоянны.

### Обсуждение результатов

Среди других бромлирующих агентов бромноватистая кислота оказывается самым слабым, если не считать гипобромит-иона. Прямые кислоты переводят ее в различные более активные формы.

В присутствии азотной или серной кислоты реакция между бромноватистой кислотой и *m*-анизолсульфонатом подчиняется, в известном приближении, кинетическому уравнению:

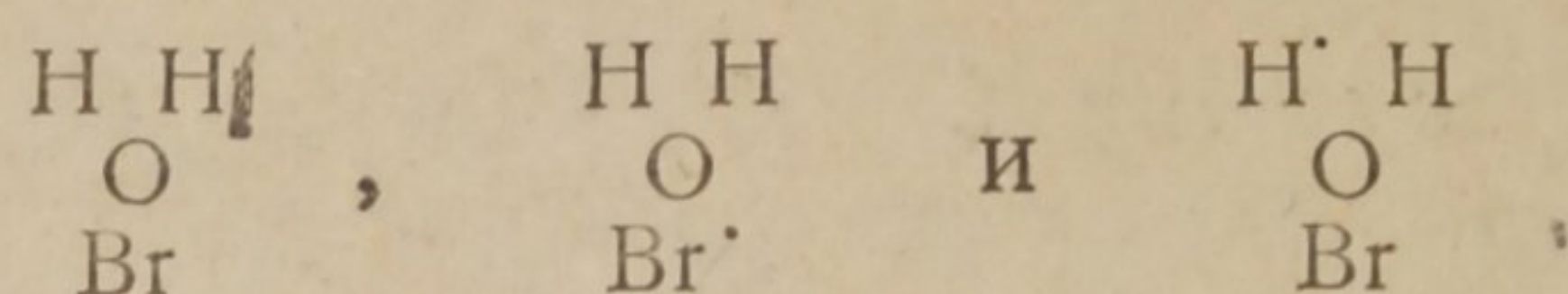
$$-\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = k' A [\text{HOBr}][\text{H}^+].$$

Таким образом, скорость реакции пропорциональна концентрации водород-иона. Отсюда возникает представление, что агентом бромирования в присутствии  $\text{H}^+$  является  $\text{Br}^+$ , в виду того, что  $K_6 [\text{HOBr}][\text{H}^+] = [\text{Br}^+]$ , и, следовательно,

$$-\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = \frac{k'}{K_6} A [\text{Br}^+].$$

Нужно иметь в виду именно  $\text{Br}^+$ , а не соединения его с анионами типа  $\text{BrONO}_2$ , потому что концентрация этих недиссоциированных молекул должна зависеть от концентрации аниона. Однако мы не наблюдаем такого эффекта, или точнее наблюдаем его лишь в очень малой степени. То, что известно о свойствах солей брома или иода, говорит о необходимости значительного гидролиза их в водных растворах<sup>18</sup>.

Надо думать, что  $\text{Br}^+$  связан в растворе с молекулой воды в гидрат  $[\text{BrOH}_2]^+$ , как в резонансную форму между:



Концентрация  $\text{Br}^+$  в смесях бромноватистой и азотной кислот остается неизвестной. Как указано выше, можно утверждать только, что величина  $K_6$  во всяком случае не более 0,063. И так как среднее  $k'$  равно 7300, то  $\frac{k'}{K_6}$  больше 110 000.

Как показано в опытной части, кинетика реакции для смесей бромноватистой кислоты и соляной кислоты получает удовлетворительное объяснение при допущении, что активным агентом бромирования действует бромхлор. Это соединение более устойчиво, чем  $\text{Br}^+$ , и его концентрация может быть вычислена с помощью констант равновесий:

$$K_8 [\text{BrCl}]^2 = [\text{Br}_2][\text{Cl}_2] \quad \text{и} \quad K_9 [\text{BrCl}] = [\text{HOBr}][\text{H}^+][\text{Cl}^-].$$

К сожалению, точное значение константы  $K_8$  известно лишь для условий, не вполне соответствующих разбавленному водному раствору. Поэтому лишь с известным приближением удастся вычислить абсолютную величину константы скорости бромирования через бромхлор. Она оказывается равной  $4,3 \cdot 10^4$  при  $0^\circ$ .

Увеличение скорости бромирования при прибавлении к бромноватистой кислоте соляной кислоты, вместо азотной, решает, нам

кажется, окончательно вопрос об одной идее, которая до последнего времени привлекала большое внимание теоретиков<sup>19</sup>. Полагали именно, что во всех случаях галогенирования механизм может быть сведен к действию одного, единственного агента в виде  $X'$  и что активность различных галогенирующих средств зависит от степени их диссоциации на  $X'$  и анион.

Совершенно очевидно, что в смеси соляной и бромноватистой кислот концентрация  $Br'$  никак не может быть больше, чем в смеси азотной и бромноватистой кислот; она должна быть даже меньше в виду реакции  $Br' + Cl' \rightleftharpoons BrCl$ . Если тем не менее скорость реакции возрастает, необходимо признать, что  $BrCl$  действует, как бромирующий агент, не распадаясь на ионы.

После этого вывода отпадает возможность допущения, что бромирование бромом или бромноватистой кислотой может идти через  $Br'$ , потому что склонность к  $Br'$ -ионизации у этих соединений конечно меньше, чем у бромхлора.

Реакция *m*-анизолсульфоната с бромом осложнена связыванием брома образующимся бромид-ионом в малоактивный трибромид-ион. Если элиминировать это влияние добавкой бромноватистой кислоты (опыты 16, 22, 23) или если вычислить концентрацию свободного брома и отнести к ней коэффициент скорости бромирования, то оказывается, что концентрация брома входит в кинетическое уравнение в степени несколько больше 1. В присутствии бромноватистой кислоты изменение начальной концентрации брома в 5,5 раза (с 0,0051 до 0,00273) коэффициент скорости увеличивается с 76,4 до 87,7. В присутствии бромид-иона изменение коэффициента, отнесенного к свободному бромю, еще значительнее.

Бартлетт и Тарбел<sup>20</sup> не наблюдали снижения коэффициента  $k_2'$  в реакции присоединения брома к стильбену в спиртовом растворе. Они могли определить поэтому и коэффициент скорости для реакции с  $Br_3'$ , оказавшийся в 99 раз меньше, чем  $k_2'$  для  $Br_2$ .

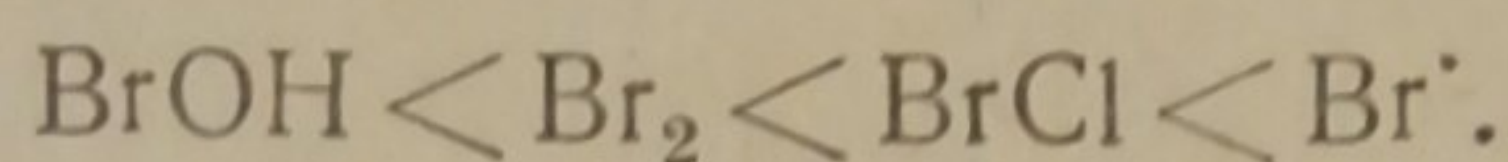
Из различных возможных причин для уменьшения  $k_2'$  с уменьшением концентрации брома отпадает диссоциация брома на  $Br'$  и  $Br'$ . Ввиду того что  $[Br'] = K_7 \frac{[Br_2]}{[Br']}$ , мы не могли бы наблюдать падения константы в опытах с большим и постоянным  $[Br']$ . Вероятнее допущение, что молекулы брома содействуют отщеплению  $Br'$  от образовавшегося сначала комплекса брома с органическим соединением, связывая его с  $Br_3'$ . Ввиду того, что реакция может идти и без участия второй молекулы брома, действующая концентрация  $Br_2$  должна появиться в кинетическом уравнении с показателем степени между 1 и 2.

Понимание солевых эффектов в наших реакциях затруднительно. И для бромноватистой кислоты, в нейтральных или кислых растворах, и для брома в отсутствии или в присутствии бромидов мы наблюдаем повышение скорости при добавке калий нитрата в концентрации до 0,44 М. Между тем по теории Брэнстеда<sup>21</sup> солевой эффект должен быть отрицательным для реакции между  $Br'$  и *m*-анизолсульфонатом, потому что это ионы разных знаков. Для реакции между бромом или бромноватистой кислотой и *m*-анизолсульфонатом солевой эффект должен быть незначительным. Более или менее значительного увеличения коэффициента скорости (процентов на 20 от добавки соли до 0,1 М) можно ожидать от реакции *m*-анизолсульфоната с  $Br_3'$ , так как это ионы одинакового знака. Однако, эта реакция не может иметь существенного значения в общем балансе бромирования. Осторожнее будет, повидимому, воздержаться предварительно от интерпретации фактора, который для наших опытов имеет все-таки второстепенное значение (ср.<sup>22</sup>).

При сопоставлении коэффициентов  $k_2$  для различных бромлирующих агентов мы получаем следующую таблицу:

Агент	BrOH	Br <sub>2</sub>	BrCl	Br
$k_2$	0,12	80	43 000	> 110 000

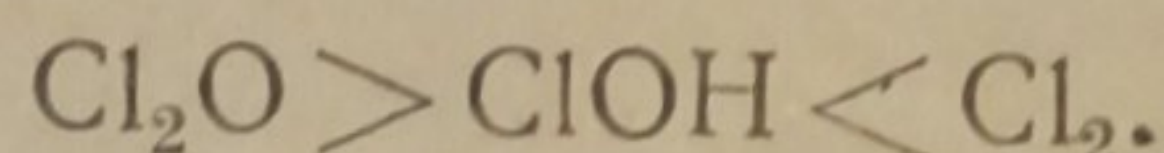
Вследствие некоторого непостоянства коэффициентов  $k_2$  приведенные значения должны считаться условными. Во всяком случае они могут служить для характеристики порядка отношений активности в ряду:



Расположение агентов в этом ряду находится в согласии с принципами электронной теории. Очевидно активность агента формы BrX тем выше, чем больше склонность его к поляризации в Br<sup>+</sup>X<sup>-</sup>. Поэтому ряд естественно заканчивается бромкатионом, у которого поляризация достигает своего возможного предела.

Любопытно отметить, что бромлирующие агенты по составу не совпадают с хлорирующими.

Для хлорирования в водном растворе установлены<sup>23</sup> агенты:



Среди бромлирующих агентов мы не находим Br<sub>2</sub>O аналогичного Cl<sub>2</sub>O. Это объясняется, надо думать, неустойчивостью Br<sub>2</sub>O<sup>24</sup>, мешающей образованию достаточной концентрации этого соединения.

Среди хлорирующих агентов нет Cl<sup>+</sup>. Это выводится из того, что сильные кислоты не оказывают каталитического действия на хлорирование хлорноватистой кислотой, если в смеси отсутствует хлорид-ион. Таким образом, основные свойства ClOH значительно слабее, чем у BrOH, хотя по константам кислотной диссоциации они отличаются незначительно ( $K_{\text{ClOH}} = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{\text{BrOH}} = 2,06 \cdot 10^{-9}$  при 20°).

#### Выводы

1. Исследована кинетика бромирования натрий-*m*-анизолсульфоната в разбавленных водных растворах, по большей части при 0°.

2. Реакция бромирования может идти с помощью различных бромлирующих агентов. Скорость реакции, с известным приближением, выражается уравнением первого порядка для *m*-анизолсульфоната и каждого отдельно взятого агента.

3. Действие бромноватистой кислоты — самого слабого из агентов бромирования — очень усиливается от прибавления кислот, в частности азотной, бромистоводородной и соляной, переводящей HOBr в более активные бромлирующие агенты. Добавка щелочи, наоборот, устраняет эти агенты. Коэффициент второго порядка  $k_2$  для реакции между *m*-анизолсульфонатом и HOBr в присутствии щелочи равен 0,12 (0°, моль/л, минута).

4. В присутствии азотной или серной кислоты коэффициент скорости возрастает приблизительно пропорционально концентрации водород-иона. Коэффициент  $\frac{k_2}{[\text{H}^+]}$  равен 7000—8000 при 0° на большом интервале концентраций H<sup>+</sup>. Отсюда сделано заключение, что в смеси HOBr и H<sup>+</sup> активным агентом является Br<sup>+</sup>, вероятно, гидратированный в [BrOH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

5. В присутствии соляной кислоты уравнение скорости реакции может быть представлено двучленом:

$$-\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = k'A[\text{HOBr}][\text{H}^+] + k''A[\text{HOBr}][\text{H}^+][\text{Cl}^-],$$

где  $A$  — концентрация  $m$ -анизолсульфоната.

Этот результат приводит к выводу, что в смеси  $\text{HOBr}$  и  $\text{HCl}$  действует, как активный агент бромирования, бромхлор. Если ввести в уравнение концентрацию этого соединения, то  $k_2$  для члена с  $[\text{BrCl}]$  составит величину 43 000 (при  $0^\circ$ ).

6. Реакция между  $\text{Br}_2$  и  $m$ -анизолсульфонатом замедляется в присутствии бромид-иона, связывающего бром в малоактивные комплексы анионы  $\text{Br}_3^-$  и  $\text{Br}_5^-$ . Если устранить появление бромид-иона добавкой  $\text{HOBr}$ , коэффициент  $k_2$  для реакции между бромом и  $m$ -анизолсульфонатом составит величину около 80, изменяясь от 76,4 до 87,7 при изменении концентрации брома от 0,00051 до 0,00273. По видимому  $[\text{Br}_2]$  входит в кинетическое уравнение с показателем несколько большим единицы.

7. Солевой эффект, изученный на растворах калий нитрата, для всех агентов оказывается положительным.

8. Температурный коэффициент скорости реакции для  $\text{Br}_2$  (в присутствии калий бромида и калий нитрата) равен 2,8 на  $10^\circ$  в интервале от 0 до  $20^\circ$ .

9. По степени активности агенты бромирования располагаются в ряд:



Иваново  
Химико-технологический институт  
Лаборатория органической химии

Поступило в редакцию  
25 июня 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Robertson, N. Clare, Mc Naught, G. Paul, J. Chem. Soc., 335, 1937.
2. A. Alexander, J. Chem. Soc., 729, 1938.
3. J. Read, M. Williams, J. Am. Chem. Soc., 111, 240, 1917; H. Balnes, ibid., 121, 2810, 1922; A. Francis, J. Am. Chem. Soc., 47, 2340, 1925; Ch. Ingold, Chem. Rev., 15, 225, 1934; русский перевод: «Электронная теория в органической химии», 195, ОНТИ, 1936.
4. G. Schultz, E. Ichenhaeuser, J. prakt. Chem., 77, 114, 1908.
5. K. Fries, E. Engelbertz, Liebig's Annalen, 407, 210, 1915.
6. Е. Шилов, Н. Каиьев, Журнал общей химии, 8, 445, 1938.
7. H. Liebhaufsky, J. Am. Chem. Soc., 56, 1500, 1934.
8. G. Jones, M. Hartmann, Trans. Am. Electrochem. Soc., 30, 295, 1916; Gmelin's Handbuch, Brom, 275—283, 1931.
9. R. Griffith, Mc Keown, Winn, Trans. Farad. Soc., 28, 101, 1932.
10. Е. Шилов, Ю. Гладчикова, Журнал общей химии, 8, 448, 1938.
11. H. Kretzschmar, Z. Electrochem., 10, 789, 1904.
12. Н. Каиьев, Е. Шилов, Труды Ивановского химико-технол. института, 3, 1940 (печ.).
13. H. Vesper, G. Rollefson, J. Am. Chem. Soc., 56, 620, 1934; G. Brauer, E. Victor, Z. Electrochem., 41, 508, 1935; K. Jellinek, H. Schütza, Z. anorg. u. allg. Chem., 52, 227, 1936.
14. G. Forbes, R. Fuoss, J. Am., Chem. Soc., 49, 142, 1927.
15. Halban, Z. physik. Chem., 67, 149, 1909.
16. H. Kretzschmar, l.c.; A. Skrabal, S. Weberitsch, Monatshefte für Chemie, 36, 237, 1915; H. Liebhaufsky, Makower, J. Phys. Chem., 37, 1037, 1933; A. Skrabal, R. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 71, 273, 1938; R. Chapin, J. Am. Chem. Soc., 56, 2211, 1934; C. Prutton, S. Maron, ibid., 57, 1053, 1935.
17. А. Яковкин, Журнал Русск. физико-химического общества, 32, 675, 1900.
18. М. Ушаков, Журнал общей химии, 4, 194, 1934; М. Ушаков, Чистов,

- там же, 5, 1387, 1906; 7, 252, 1907; L. Birkenbach, Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft, 62, 153, 2065; 2261, 1929 и след. статьи; Gmelin's Handbuch, Jod, 454, 1903.
19. A. Francis, J. Am. Chem. Soc., 47, 2340, 1925; F. Soper, G. Smith, J. Am. Chem. Soc., 1582, 1926; P. Bartlett, D. Tarbell, *ibid.*, 58, 466, 1936; Ch. Price, C. Arntzen, *ibid.*, 60, 2835, 1938.
20. P. Bartlett, D. Tarbell, J. Am. Chem. Soc., 58, 466, 1936.
21. Brønsted, Z. physik. Chem., 102, 180, 1922.
22. R. Bell, Annual Reports of Progress of Chemistry for 1934; русск. перевод, 65, 1936.
23. Е. Шилов, Н. Канев, А. Отменникова, Журнал физич. химии, 8, 909, 1936; Е. Шилов, Н. Канев, там же, 10, 131, 1937.
24. E. Zintl, G. Rienäcker, Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft, 63, 1098, 1930.

## КИНЕТИКА МЕДЛЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

*И. Е. Неймарк, Л. П. Кулешина и М. В. Поляков*

Настоящая работа представляет собой продолжение исследования природы полуострова воспламенения гремучей смеси<sup>1)</sup>. С целью изучения этого вопроса нами были в предыдущей работе исследованы области, лежащие вне пределов воспламенения: выше  $p_{\max}$  и ниже  $p_{\min}$ . Эти исследования показали, что ниже  $p_{\min}$  реакция идет с довольно заметной скоростью, которая зависит от того, какая часть сосуда заполнена катализатором — платиновой проволокой. При длине последней в 15 мм, скорость реакции достигает своего максимального значения; с дальнейшим увеличением длины проволоки скорость реакции падает. Было показано также, что твердая поверхность имеет способность не только обрывать цепи, но и посылать активные центры в объем.

Установлено, что введение в реакционный сосуд платиновой проволоки длиной в 1 мм сдвигает полуостров воспламенения вправо. Увеличение длины платиновой проволоки приводит к дальнейшему сдвигу полуострова. При длине платиновой проволоки в 15 мм происходит полное исчезновение полуострова.

Была также изучена кинетика реакции выше верхнего предела; в этой области гетерогенная реакция сопровождается более или менее заметно выраженным объемным процессом. Природа полуострова воспламенения гремучей смеси была рассмотрена с точки зрения выдвинутой одним из авторов этой статьи гипотезы о гетерогенно-гомогенном катализе, суть которой заключается в том, что наряду с гетерогенным катализом, протекает одновременно, в цепной связи с ним, объемный процесс в результате перехода начальных центров с поверхности в объем. С этой точки зрения, полуостров воспламенения является следствием преждевременного перехода реакции при низких давлениях с поверхности неактивных катализаторов (стекло, кварц и т. д.) в объем.

В настоящем исследовании была изучена кинетика тихой реакции (при различных температурах и давлениях) ниже критической температуры.

Методика, применявшаяся в настоящем исследовании, мало отличается от методики предыдущих опытов. Состав реакционной смеси — стехиометрический.

В данной статье приведена часть тех результатов, которые в достаточной степени иллюстрируют механизм реакции медленного горения  $H_2$  в области, лежащей влево от полуострова, и роль катализатора в этом механизме.

## Результаты эксперимента

Опытные данные в виде кривых зависимости скорости во времени представлены на рис. 1—5.

<sup>1)</sup> М. Поляков и И. Неймарк, Журнал физической химии, 11, 555 1938.

На рис. 1—3 представлены кривые, полученные при 320, 360 и 405° и  $p = 12$  мм Hg в пустом сосуде, в сосуде, заполненном осколками кварца, и с платиновой проволокой длиной в 1, 15 и 30 мм<sup>2</sup>.

На рис. 4 и 5 представлены кинетические кривые, полученные при тех же температурах, но при  $p = 92$  мм Hg.

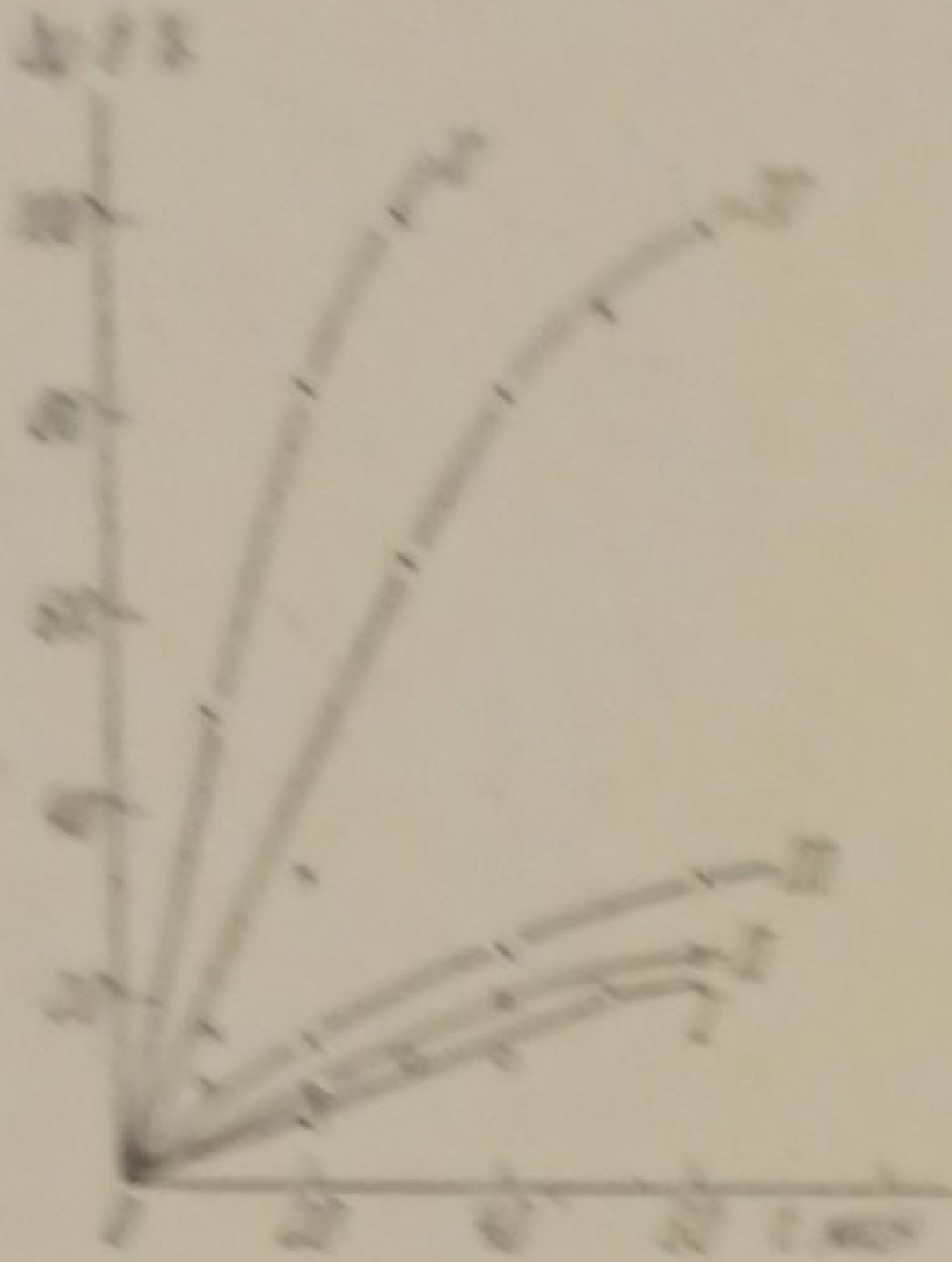


Рис. 1. Кинетика реакции  $2H_2 + O_2$  при  $p = 12$  мм Hg,  $t = 320^\circ C$ . I — в пустом сосуде; II — в сосуде, заполненном осколками кварца; III — в сосуде с 1 мм платиновой проволокой; IV — в сосуде с 15 мм платиновой проволокой; V — в сосуде с 30 мм платиновой проволокой

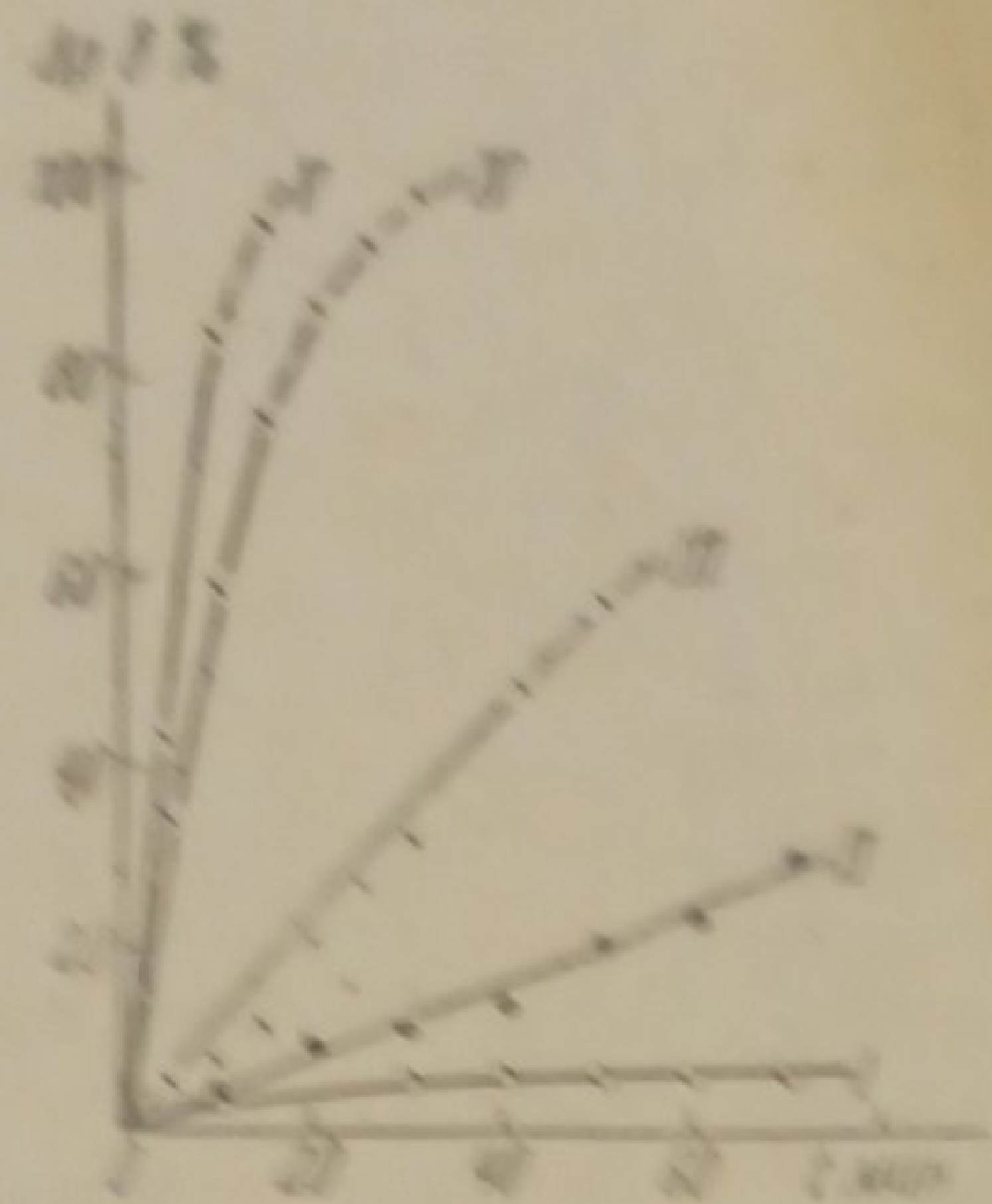


Рис. 2. Кинетика реакции  $2H_2 + O_2$  при  $p = 12$  мм Hg,  $t = 360^\circ C$ . I, II, III, IV и V — то же, что на рис. 1

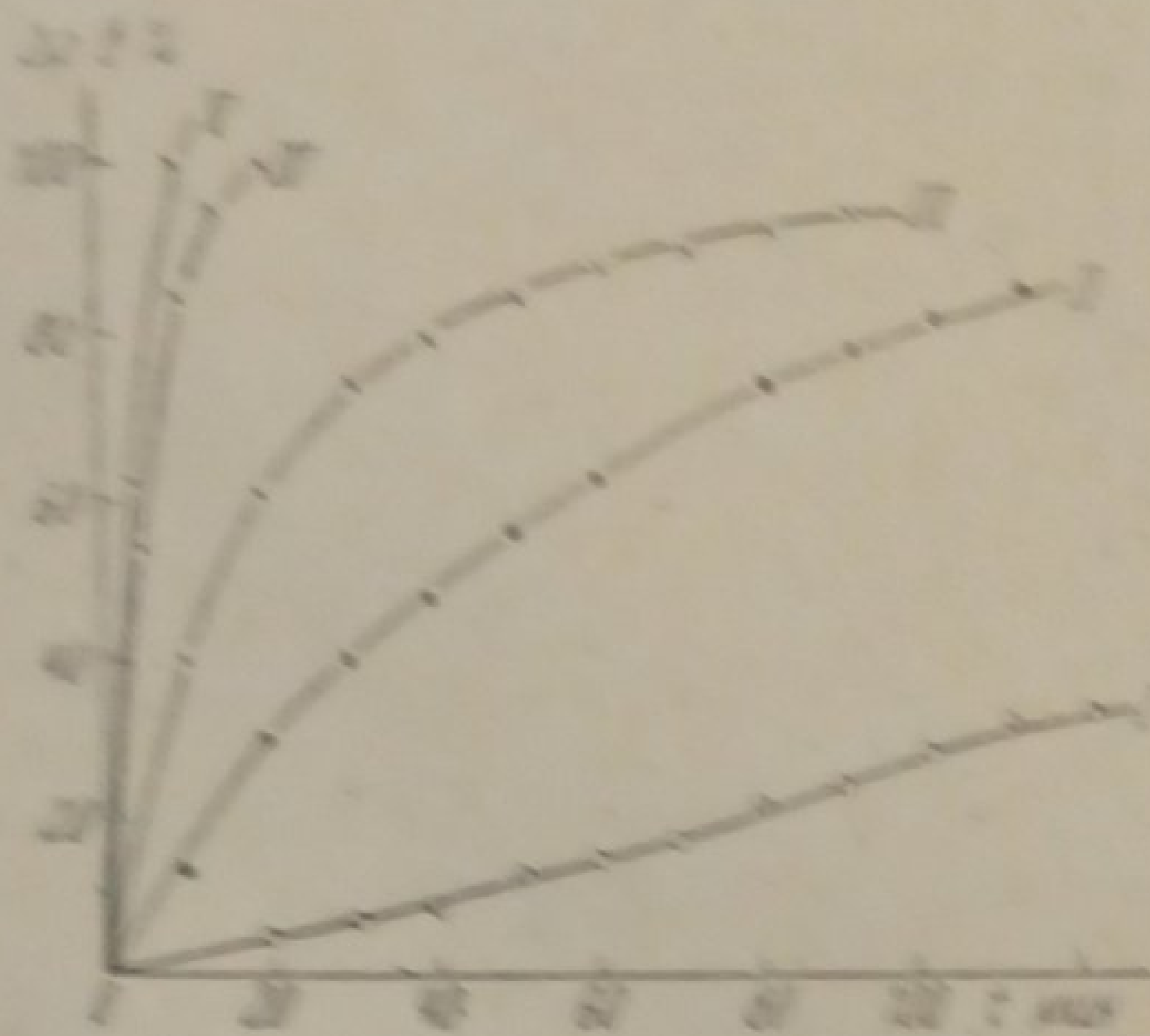


Рис. 3. Кинетика реакции  $2H_2 + O_2$  при  $p = 12$  мм Hg,  $t = 405^\circ C$ . I, II, III, IV и V — то же, что на рис. 1

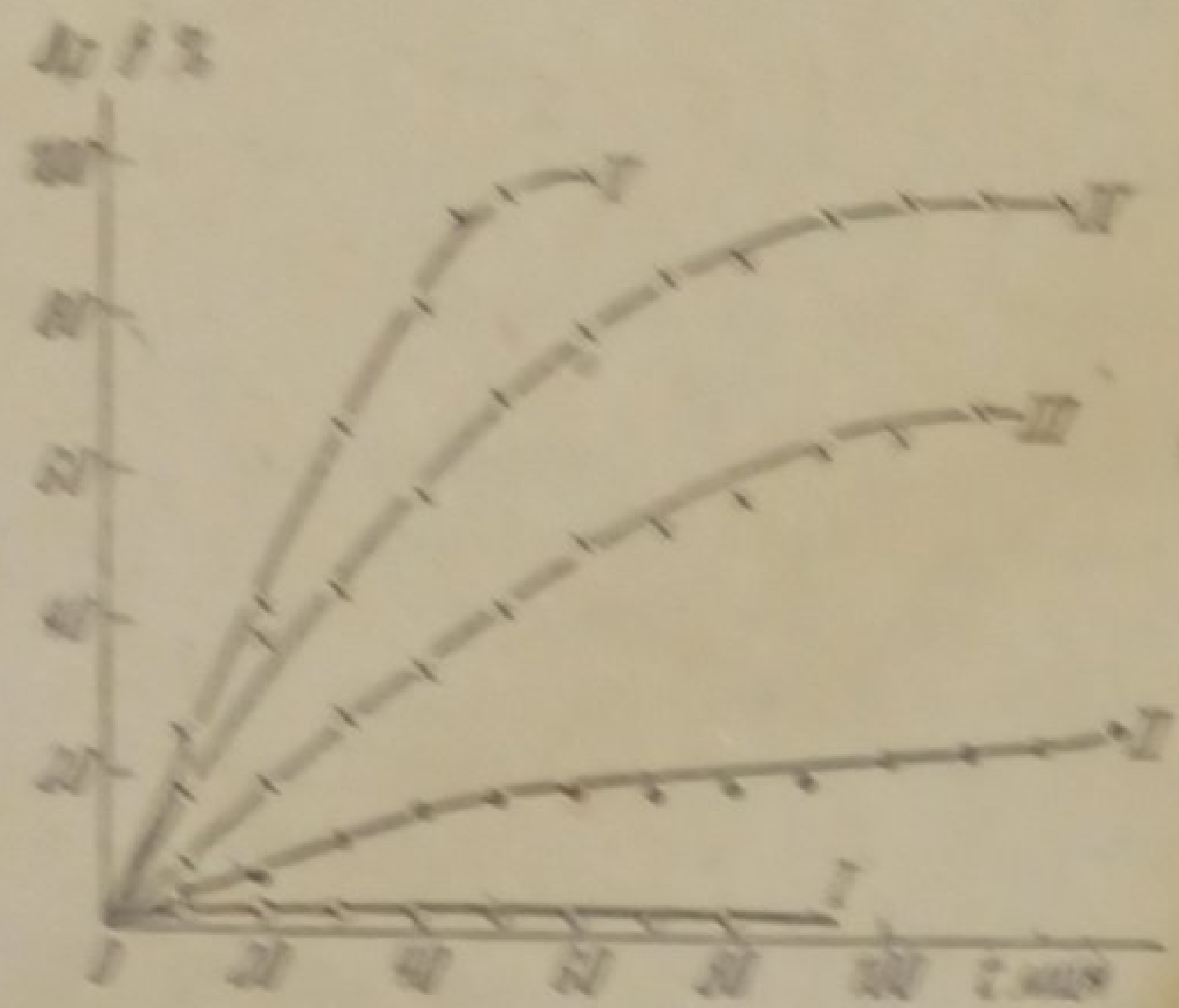


Рис. 4. Кинетика реакции  $2H_2 + O_2$  при  $p = 92$  мм Hg,  $t = 360^\circ C$ . I, II, III, IV и V — то же, что на рис. 1

Для проверки идентичности характера кривых, полученных при различных температурах, эти кривые приведены к одной температуре, путем соответствующего изменения масштаба оси абсцисс. На рис. 6 и 7 представлены такие трансформированные кривые для опытов (средние кривые на обоих рисунках для 360°) с 1 и 15 мм платиновой проволоки.

\*) Каждая серия кривых получена в течение одного дня с одной и той же смесью, так как результаты, полученные в разные дни с новыми смесями, несколько отличаются, что можно видеть из сопоставления опытов в пустом сосуде для разных серий кривых.



Обсуждение результатов

Из рис. 1—3 хорошо видно, что при начальном давлении в 12 мм Hg скорость реакции возрастает по мере увеличения длины платиновой проволоки. Особенно заметна роль катализирующей поверхности Pt при сравнительно низкой температуре (320°): здесь мы имеем возрастание скорости, пропорциональное росту поверхности Pt; следовательно, в области низких давлений и температур реакция является преимущественно поверхностной, гетерогенной, что видно также из того факта, что при заполнении сосуда осколками кварца скорость реакции при всех температурах возрастает, несмотря на общее уменьшение количества реагирующих газов (рис. 1—3).

При температурах 360 и 405° мы уже не имеем роста скорости пропорционально длине платиновой проволоки: кривые, относящиеся к платиновым проволокам в 15 и 50 мм длины, лежат в одной области.

Этот факт указывает, повидимому, на наличие при температурах 360 и 405° объемной реакции, скорость которой определяется некоторой предельной длиной платиновой проволоки. Любопытно, что именно при длине проволоки в 15 мм исчезает полуостров воспламенения при температурах выше критической и наблюдается максимальная скорость в области, лежащей ниже  $p_{min}$ . Повидимому, и в условиях, соответствующих данным рис. 1—3, происходит максимальное ускорение реакции уже при длине проволоки в 15 мм потому, что эта проволока обеспечивает достаточно хорошее протекание объемной реакции. Дальнейшее увеличение длины проволоки дает незначительный рост скорости, вероятно, потому, что наряду с возрастанием удельного веса гетерогенной реакции растет и вероятность обрыва при низких давлениях объемных цепей на поверхности платиновой проволоки и, следовательно, имеет место снижение удельного веса объемной реакции.

На объемный характер реакции в присутствии Pt и без нее особенно убедительно указывает непостоянство константы скорости, рассчитанной по первому порядку, и наличие максимума в кривой  $\frac{dx}{dt} - t$  (для опыта с проволокой в 15 мм), характерного для

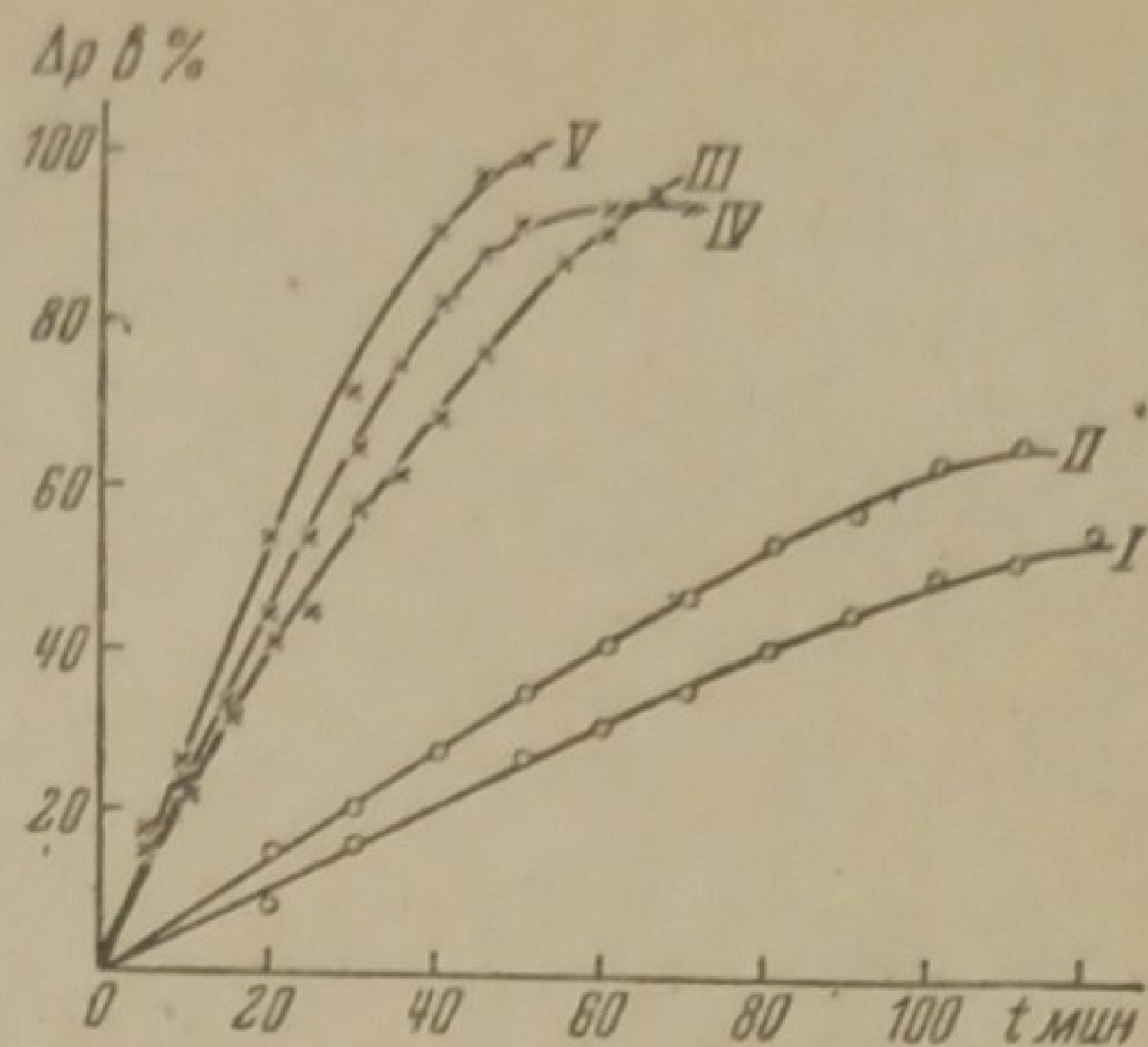


Рис. 5. Кинетика реакции  $2H_2 + O_2$  при  $p = 92$  мм Hg,  $t = 405^\circ$  C. I—в сосуде, заполненном осколками кварца; II—в пустом сосуде; III—в сосуде с 1 мм платиновой проволоки; IV—в сосуде с 7 мм платиновой проволоки; V—в сосуде с 15 мм платиновой проволоки

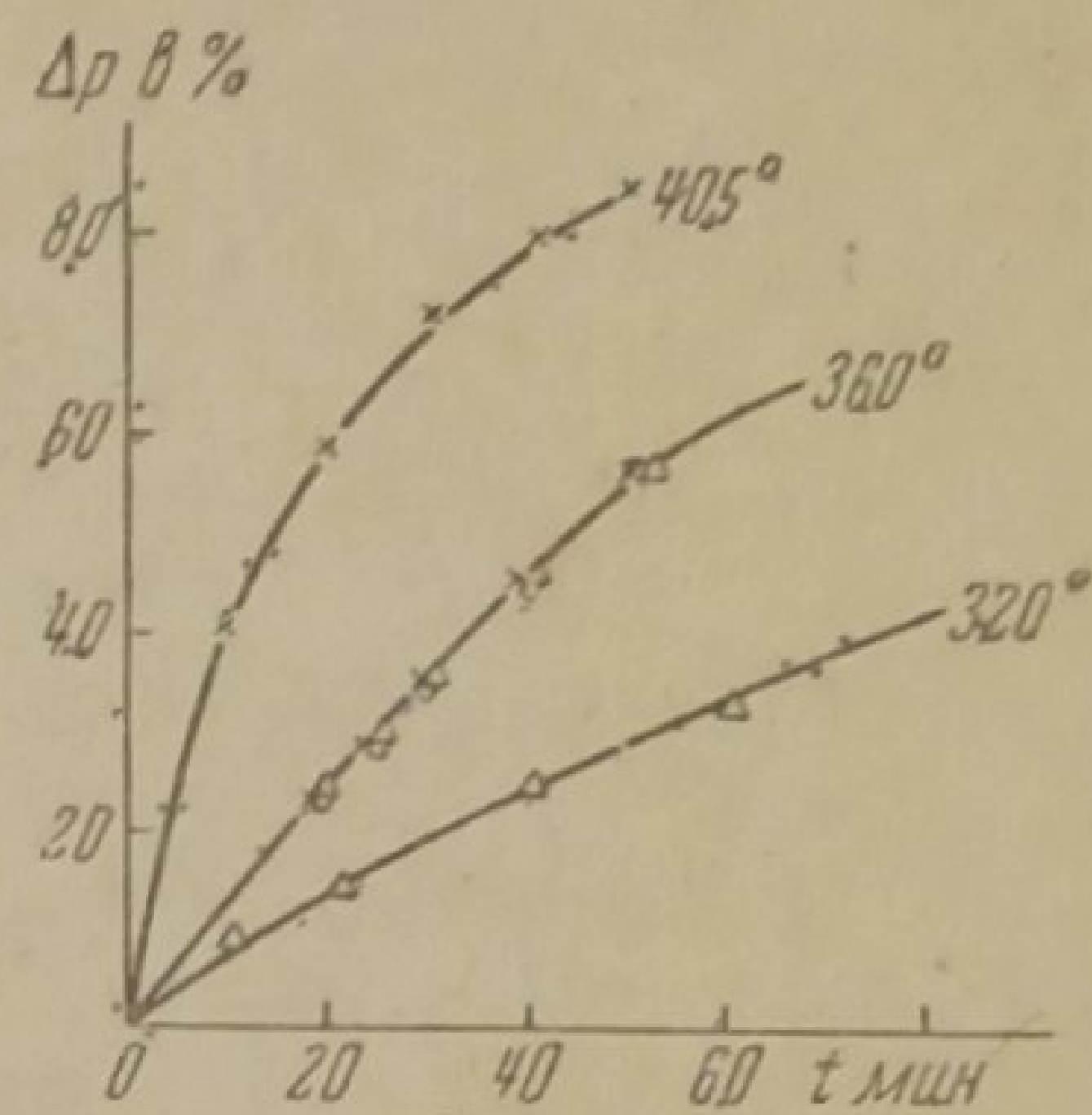


Рис. 6.  $p = 12$  мм Hg, 1 мм Pt

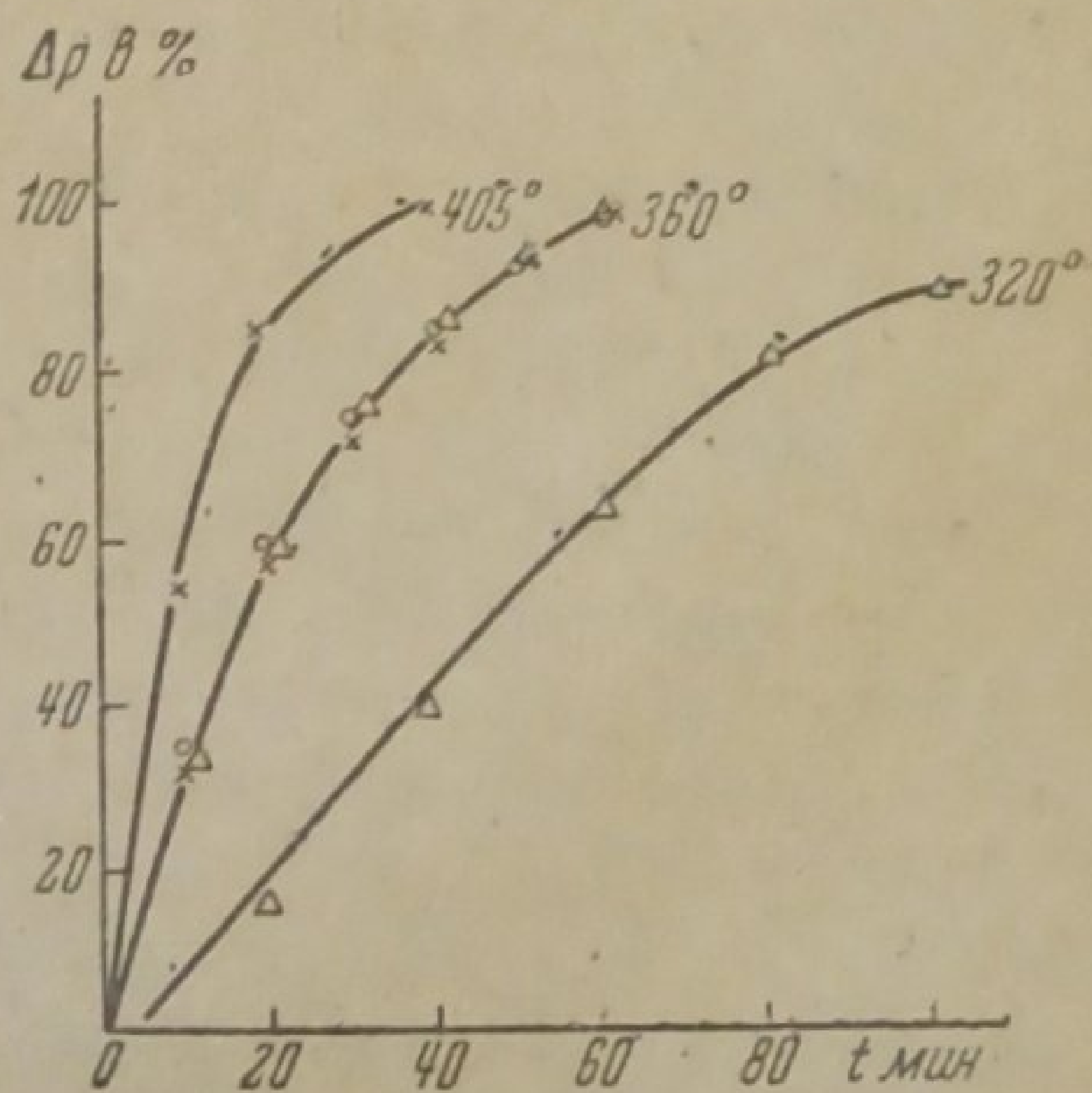


Рис. 7.  $p = 12$  мм Hg, 15 мм Pt

автокаталитических цепных реакций; в первый порядок хорошо укладывается кинетика, относящаяся к сосуду, заполненному кварцевыми осколками, что видно из табл. 1; следовательно, в присутствии кварца реакция имеет поверхностный характер даже при температуре  $405^\circ$ .

Из рис. 4 видно, что при давлении в 92 мм Hg и температуре  $360^\circ$  превалирует поверхностная реакция. Этот вывод

Таблица 1

Константы скоростей тихой реакции при температуре  $405^\circ\text{C}$  и  $p = 12$  мм Hg

Для сосуда, заполненного осколками кварца	Для пустого сосуда	Для сосуда с платиновой проволокой в 15 мм
0,0168	0,00184	0,156
0,0166	0,00252	0,165
0,0165	0,00266	0,184
0,0167	0,00264	0,198
0,0168	0,00302	0,178
0,0168	0,00322	—
0,0170	0,00346	—
—	0,00334	—
—	0,00316	—

вытекает и из ускоряющего действия кварцевых осколков, и из наличия очень медленной реакции в пустом сосуде, что, между прочим, характерно для кварца при низких температурах и повышенных давлениях и, наконец, из пропорциональности между скоростью реакции и длиной платиновой проволоки.

Картина довольно резко меняется в опытах при  $405^\circ$  (рис. 5). Кривая, характеризующая кинетику в пустом сосуде, лежит выше кривой, относящейся к сосуду, заполненному кварцевыми осколками, а кривые для проволоки длиной в 1,7 и 15 мм лежат в

одной области; оба эти факта указывают на превалирование объемной реакции над поверхностной. То обстоятельство, что скорость реакции при  $405^\circ$  и 92 мм Hg в начальной стадии мало зависит от длины платиновой проволоки связано, по видимому, с тем, что при сравнительно высоких давлениях разветвляемость цепей лимитируется, главным образом, обрывом в объеме вследствие тройных столкновений, а не обрывом на поверхности; при указанных условиях, независимо от того, какова длина проволоки, и от того, каков механизм зарождения цепей, разветвляемость последних связана с пределом, определяемым обрывом в объеме.

Следовательно, в присутствии Pt при  $405^\circ$  и  $p = 92$  мм Hg реакция, по видимому, главным образом, идет в объеме по цепному механизму: иначе трудно объяснить малую зависимость скорости реакции от длины платиновой проволоки.

В связи с этим естественно возникает вопрос о том, какова роль платины в развитии объемного цепного механизма.

Очевидно, что на поверхности платины цепи зарождаются и переходят в объем, иницируя цепную реакцию, которая, ввиду большого сравнительно давления, развивается одинаково и независимо от длины платиновой проволоки.

Переход реакции с поверхности Pt в объем осуществляется неодинаково, при разных условиях; чем выше, например, температура опыта, тем лучше поверхностная реакция переходит в объемную; можно, следовательно, ожидать, что при температуре выше  $405^\circ$  тихая реакция вообще перейдет во взрывную. Это, как известно, действительно имеет место при критической температуре порядка  $430^\circ$ .

Таким образом, очевидно, что реакция окисления водорода прежде всего зарождается на поверхности и в зависимости от температурных и других условий более или менее полно переходит в объем по механизму разветвляющихся цепей; ведущей стадией про-

цесса является, следовательно, гетерогенно-гомогенный катализ в той трактовке, какая ранее давалась в работах нашей лаборатории.

Трансформируемость кривых (рис. 6 и 7) независимо от температуры опыта и, следовательно, независимо от того, имеем ли мы чисто гетерогенную реакцию или же гетерогенно-гомогенную, указывает на одинаковость механизма при всех температурах, т. е. что не только объемный процесс, но, вероятно, и поверхностный имеет цепной характер.

#### Выводы

1. Изучена кинетика медленного горения водорода при температурах ниже критической.
2. Показано, что в области, лежащей близко к полуострову воспламенения, кинетика укладывается в рамки теории разветвляющихся цепей Семенова.
3. Показано, что при всех условиях реакция прежде всего зарождается на поверхности в виде гетерогенно-гомогенного катализа, а затем, в зависимости от температуры и давления, более или менее полно переходит в объем по механизму разветвляющихся цепей.
4. Высказано предположение о цепном механизме гетерогенного катализа.

Днепропетровск  
Институт физической химии  
им. акад. Л. В. Писаржевского  
Академии Наук УССР  
Отделение взрывных процессов

Поступило в редакцию  
13 июня 1938 г.