

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ ЗАМЕЩЕННОГО АММОНИЯ
АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА В СВЯЗИ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ
ХАРАКТЕРОМ И ПОЛОЖЕНИЕМ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Ф. Н. Березовская и Е. К. Варфоломеева

Проблема связи кинетики реакций со строением молекул является в настоящее время в высшей степени актуальной. Сама постановка этого вопроса заставляет с новых точек зрения пересмотреть как основы кинетики химического процесса, так и основы структуры сложных молекул.

Введенное в классической кинетической теории понятие «пространственных препятствий» формально сводит всю проблему к чисто геометрическим затруднениям и совершенно игнорирует природу сил химического сродства.

Всестороннее изучение поставленной проблемы возможно лишь при изучении кинетики реакций сложных органических молекул.

Исследованием этого вопроса на различных типах реакций занимается коллектив кафедры органической химии Днепропетровского университета.

Реакции образования четвертичных аммониевых солей изучались уже много раз в различных направлениях¹⁾. Целью данной работы было систематическое изучение реакций анилина и его производных с C_2H_5Br в связи с полярным характером заместителя и его положением в ароматическом ядре. Хорошо известно, что введение полярных заместителей в реагирующие молекулы вызывает громадное изменение в скоростях реакций. Для выяснения сущности этого явления Гиншельвудом¹ проведено обширное исследование реакций взаимодействия между хлористым бензоилом и анилином. Вводя заместителя то в бензольное ядро хлористого бензоила, то в ядро анилина, автор наблюдал изменение скорости реакции более, чем в 10 раз. На основании этого исследования Гиншельвудом^{2,3} был сделан вывод, что изменение скорости реакции почти исключительно зависит от величины энергии активации. Изменение фактора вероятности играет здесь второстепенную роль. Нам казалось, что влияние полярного характера заместителя, введенного в молекулу, должно хотя бы частично сказаться также и на величине фактора B .

Обычно термин «стерическое препятствие» употребляется, когда хотят подчеркнуть геометрическое влияние структуры молекул, в противоположность полярному влиянию. Гиншельвуд указывает на то, что экспериментальные результаты делают очевидной тесную связь между «стерическим препятствием» и энергией активации. Если сохранить представление о чисто пространственном препятствии, выражающемся в том, что заместители, заполняя пространство, препятствуют реагирующим молекулам удобно сближать взаимодействующие группы, то это вынуждает нас сделать следующие заключения: 1) «ортоэффект» должен проявляться независимо от полярного

¹⁾ Подробный литературный обзор сделан в кандидатской диссертации Е. К. Варфоломеевой.

характера групп; 2) влияние на скорость реакции отдаленных групп (мета- и пара-заместители) плохо объяснимо и 3) наблюдаемое явление пространственного содействия реакции, т. е. ускорение реакции некоторыми орто-заместителями, с этой точки зрения объяснить нельзя.

Специфическое влияние полярных групп тесно связано с их положением в ароматическом ядре. Принимая за основу рассуждений понятие об индуцированной полярности, можно а priori предположить, что влияние полярного заместителя на распределение зарядов в молекуле будет меняться в зависимости от того, при каком угле (положительном или отрицательном) данный заместитель располагается. Если заряд углерода одного знака с заместителем, то влияние складывается, если противоположного — оно равно разности.

Нами изучалась кинетика образования солей четвертичных аммониев ароматического ряда с C_2H_5Br в бензоле и ацетоне. Исследовано 14 объектов: 1) анилин, 2) орто-, мета-, пара-нитроанилины, 3) орто-, мета- и пара-хлоранилины, 4) орто- и пара-броманилины, 5) орто- и мета-аминобензойные кислоты, 6) орто-, мета- и паратолуидины. Подобный подбор заместителей представлял интерес с точки зрения выяснения влияния на кинетику процесса противоположных по заряду групп: NO_2 , Cl , Br , $COOH$, CH_3 .

Целью данного исследования было изучить следующие вопросы:

1. Изучить влияние полярного характера замещающих групп и их положения в бензольном ядре на кинетику образования аммонийных солей ароматического ряда.

2. Выяснить, какой из членов уравнения Аррениуса определяет, главным образом, скорость данного процесса — энергия активации или предэкспоненциальный член (константа действия) и

3. Установить, имеется ли в данном случае линейная зависимость между величинами E (энергия активации) и $\lg B$, которую некоторые авторы^{4, 5, 6, 7, 8} констатировали для другого типа реакций.

Экспериментальная часть

Очистка препаратов

Бензол очищался от тиофена взбалтыванием с концентрированной серной кислотой (проба с изатином) и четырехкратной перегонкой при температуре кипения $80,4^\circ$.

Ацетон очищался от примесей кислоты, метилового спирта и воды встряхиванием с прокаленным поташом; высушивался затем над хлористым кальцием и последние следы влаги удалялись прокаленным медным купоросом. Перегонялся при 56° .

Бромистый этил промывался несколько раз водой; свободная бромистоводородная кислота нейтрализовалась раствором соды, после чего препарат снова промывался водой, сушился хлористым кальцием, а затем несколько раз перегонялся. Температура кипения 38° .

Нитранилины продажные перекристаллизовывались из воды, а затем дважды из этилового спирта. Чистота препарата определялась по температуре плавления.

Толуидины продажные: паратолуидин очищался перекристаллизацией из петролейного эфира. Орто- и мета-толуидины — трехкратной перегонкой.

Аминобензойные кислоты. Мета-аминобензойная кислота фирмы Кальбаум проверялась по температуре плавления. Орто-аминобензойная кислота очищалась двухкратной перекристаллизацией из этилового спирта. От синтеза пара-аминдобензойной кислоты мы отказались ввиду его трудности.

Анилин очищался едким кали и перегонялся до постоянной температуры кипения.

Хлоранилины синтезированы в лаборатории из нитроанилинов. Пара-хлоранилин очищался повторной перекристаллизацией из бензола. Температура плавления 70° . Мета-хлоранилин перегонялся несколько раз в пределах $211-212^\circ$.

Броманилины синтезированы в лаборатории, кроме мета-изомера, который не удалось синтезировать из-за отсутствия исходных веществ. Пара-броманилин перекристаллизовывался из бензола. Орто-броманилин очищался перегонкой.

Методика работы

Экспериментальный метод, по существу, был подобен методу Меншуткина*. Реагенты отвешивались, запаивались в стеклянные ампулы и нагревались в течение определенного промежутка времени в термостате, температура в котором поддерживалась с точностью до $0,1^\circ\text{C}$; затем ампулы вынимались из термостата, охлаждались ледяной водой для прекращения реакции и сейчас же определялось количество образовавшегося бромида аммониевого основанием титрованием по методу Фольгарда в присутствии железоаммиачных квасцов.

Реакция проводилась при трех температурах: 100°C , 90°C и 80°C . Вначале в качестве растворителя применялся бензол. Когда же выяснилось, что из 14 объектов только 4 вступали в реакцию с бромистым этилом, а именно, анилин и три толуидина, остальные же или не растворялись в бензоле совершенно или растворялись, но не реагировали с бромистым этилом при этих условиях, растворитель пришлось заменить другим. В качестве такого был избран ацетон. Методика эксперимента оставалась та же.

Расчет констант производился по формуле для бимолекулярных реакций при неравных начальных концентрациях:

$$K = \frac{2,303}{t} \cdot \frac{1}{C_A \cdot C_B} \cdot \lg \frac{(C_A - C_X) \cdot C_B}{(C_B - C_X) \cdot C_A},$$

где C_A и C_B — начальные концентрации исходных веществ и C_X — концентрация образующегося продукта. Во всех исследованных нами реакциях начальная концентрация бромистого этила была равна $0,8503$ моль/л. Концентрация же соответствующих аминов была равна во всех исследованных нами реакциях $0,3634$ моль/л.

Энергия активации рассчитывалась аналитическим методом из температурного коэффициента по формуле:

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1 \lg \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1} \text{ б. кал/г. моль}$$

$\lg B$ вычислялся по формуле:

$$\lg B = \lg K + \frac{E}{2,303 \cdot RT}.$$

Во всех таблицах взяты средние значения для энергии активации и $\lg B$.

Экспериментальные результаты

Данные для толуидинов и анилина в бензоле сведены в табл. 1.

Таблица 1
Растворитель бензол

Название вещества	K_{100°	E	$\lg B$	B	$P^1)$
Анилин	0,00060	13,7	4,8	$3,1 \cdot 10^4$	10^{-7}
<i>m</i> -толуидин	0,00960	15,0	6,8	$6,3 \cdot 10^6$	10^{-5}
<i>p</i> -толуидин	0,00900	18,3	8,7	$5,0 \cdot 10^8$	10^{-3}
<i>o</i> -толуидин	0,00240	22,4	10,8	$6,3 \cdot 10^{10}$	10^{-1}

Из таблицы видно, что повышению E соответствует возрастание фактора B . Установлена линейная зависимость между величиной E и $\lg B$, что видно из рис. 1.

Особенно интересно значительное возрастание фактора вероятности (P) для орто-толуидина. В то время как для мета-толуидина фактор вероятности P порядка 10^{-5} , а для пара-толуидина 10^{-3} , для орто-толуидина он порядка 10^{-1} , что по сравнению с анилином, где

¹⁾ В этих и последующих таблицах введена величина P , рассчитанная из $B = Pz$, принимая всюду с некоторыми приближением $z = 10^{11}$.

P порядка 10^{-7} , дает возрастание вероятности реакции в 10^6 раз. С этой точки зрения понятие орто-эффекта требует детального пересмотра.

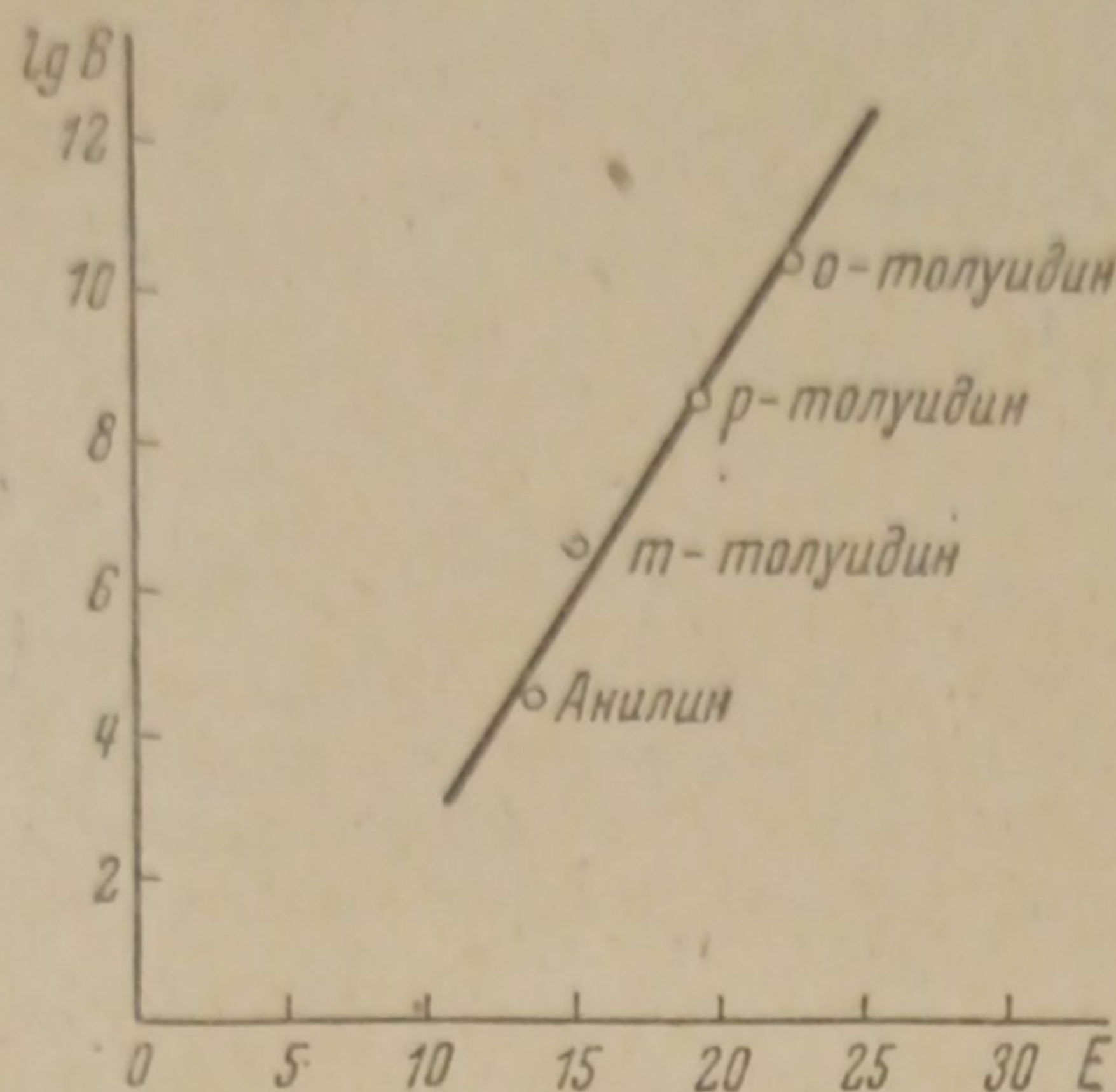


Рис. 1

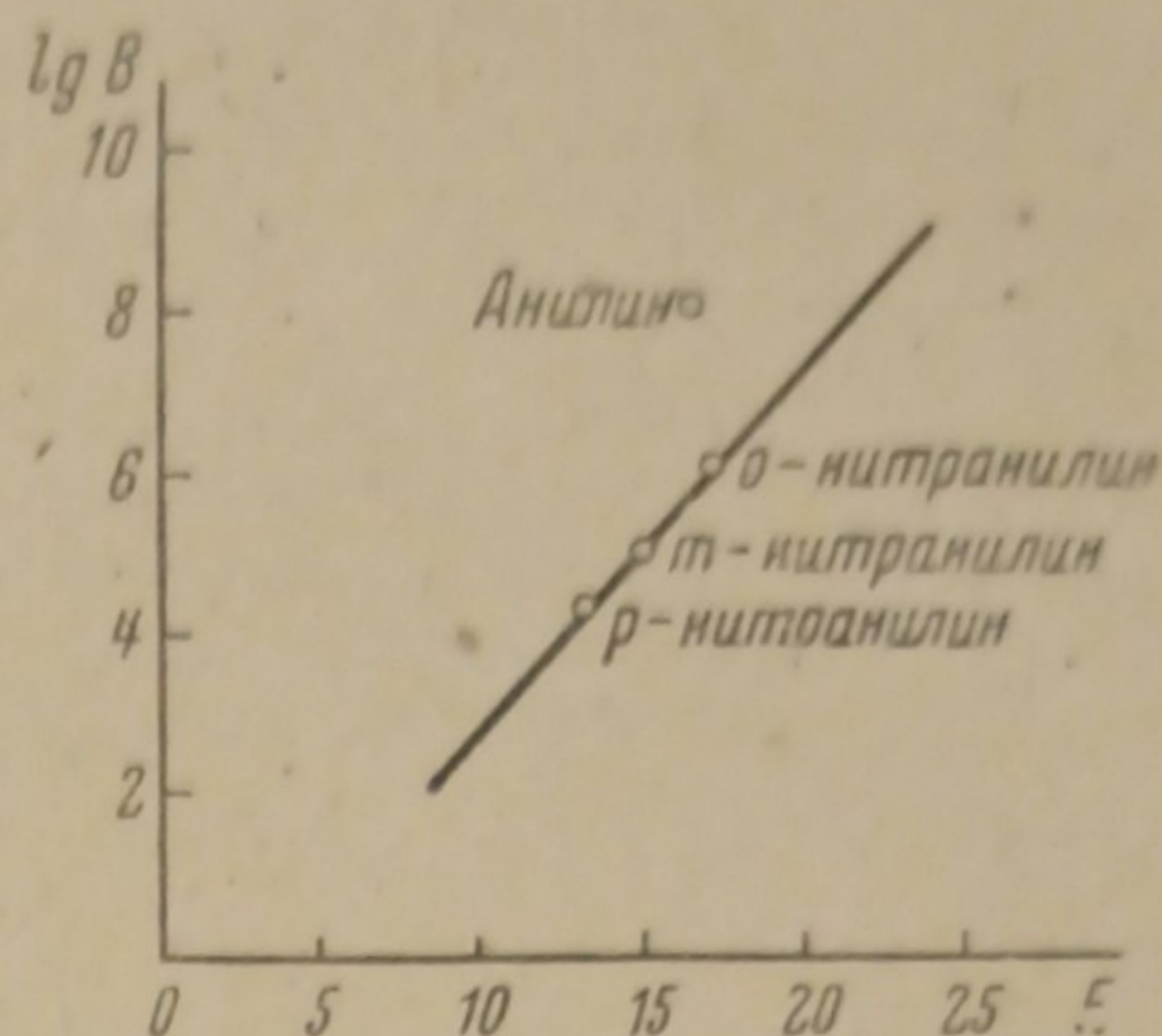


Рис. 2

Из остальных 10 объектов в бензоле растворялись только мета- и орто-нитранилин. Но, очевидно, нитрогруппа настолько замедляла реакцию, что практически ее нельзя было наблюдать.

В ацетоне исследовано 14 объектов при 100, 90 и 80°С. При каждой температуре проведено 5—6 серий опытов¹.

Т а б л и ц а 2

Растворитель ацетон

Название соединения	K_{100°	K_{90°	K_{80°	E	$\lg B$	P
Анилин	0,00680	0,00349	0,00196	16,3	8,0	$\sim 10^{-3}$
Заместители:						
NO_2 { орто-	0,00007	0,00003	0,000020	17,4	6,0	$\sim 10^{-5}$
{ пара-	0,00017	0,00010	0,000065	13,7	4,2	$\sim 10^{-7}$
{ мета-	0,00077	0,00045	0,000250	15,0	5,0	$\sim 10^{-6}$
Cl { орто-	0,00053	0,00027	0,00014	17,3	7,0	$\sim 10^{-4}$
{ пара-	0,00068	0,00032	0,00016	19,9	8,0	$\sim 10^{-3}$
{ мета-	0,00126	0,00080	0,00050	12,5	4,6	$\sim 10^{-7}$
Br { орто-	0,00065	0,00032	0,00016	18,4	7,5	$\sim 10^{-4}$
{ пара-	0,00465	0,00277	0,00155	14,7	5,2	$\sim 10^{-6}$
{ мета-	—	—	—	—	—	—
COOH { орто-	0,00077	0,00037	0,00018	19,2	8,0	$\sim 10^{-3}$
{ пара-	—	—	—	—	—	—
{ мета-	0,00452	0,00273	0,00159	13,9	5,1	$\sim 10^{-6}$
CH_3 { орто-	0,01149	0,00665	0,00390	14,1	6,0	$\sim 10^{-5}$
{ пара-	0,01640	0,00978	0,00543	14,6	6,5	$\sim 10^{-5}$
{ мета-	0,02523	0,01558	0,01024	11,9	5,5	$\sim 10^{-6}$

Как видно из табл. 2, заместители, вводимые в ядро анилина, в зависимости от их положения в ядре и полярного характера, имеют большое влияние на кинетику образования солей замещенных аминов в ароматическом ряду.

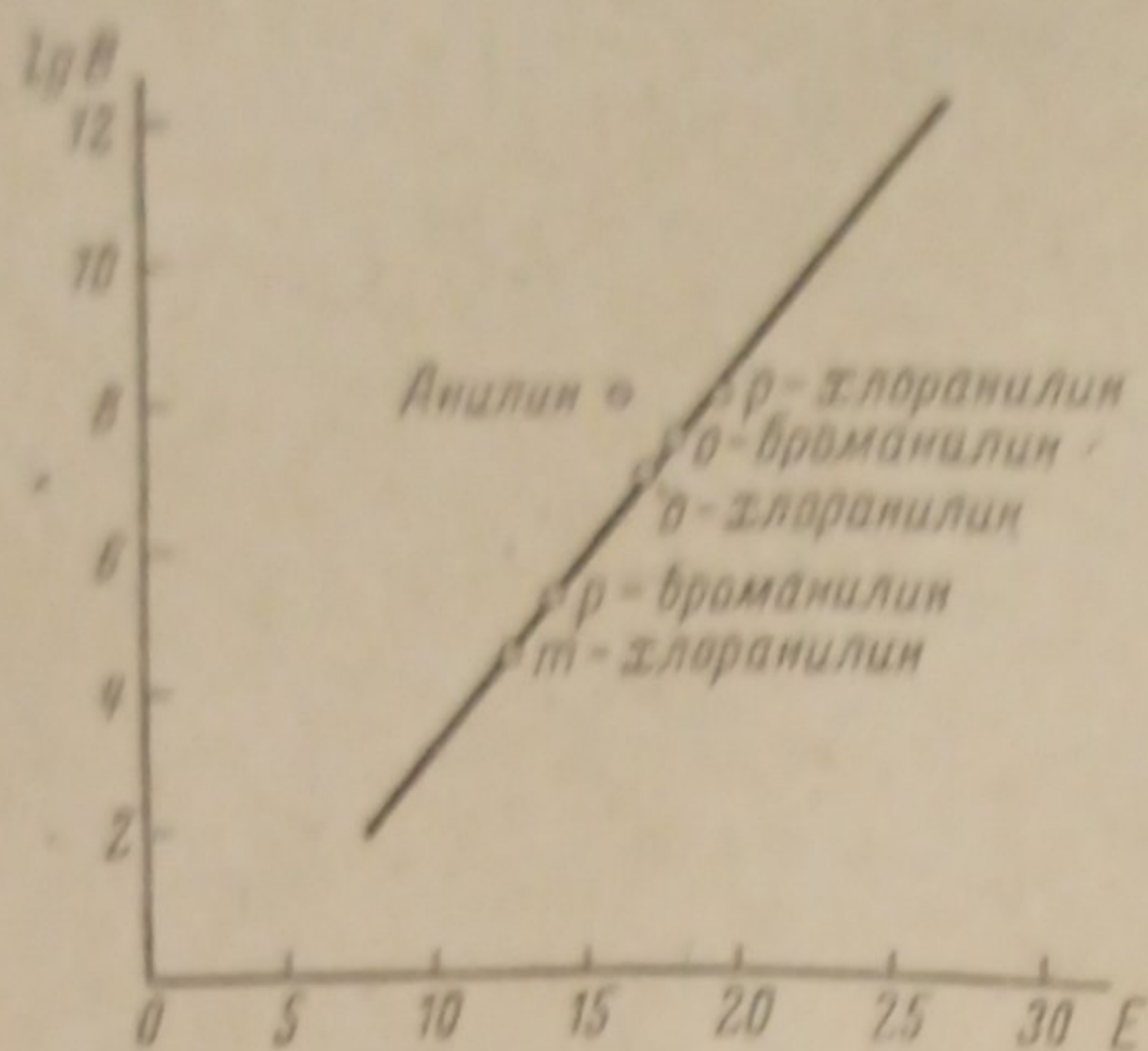


Рис. 3

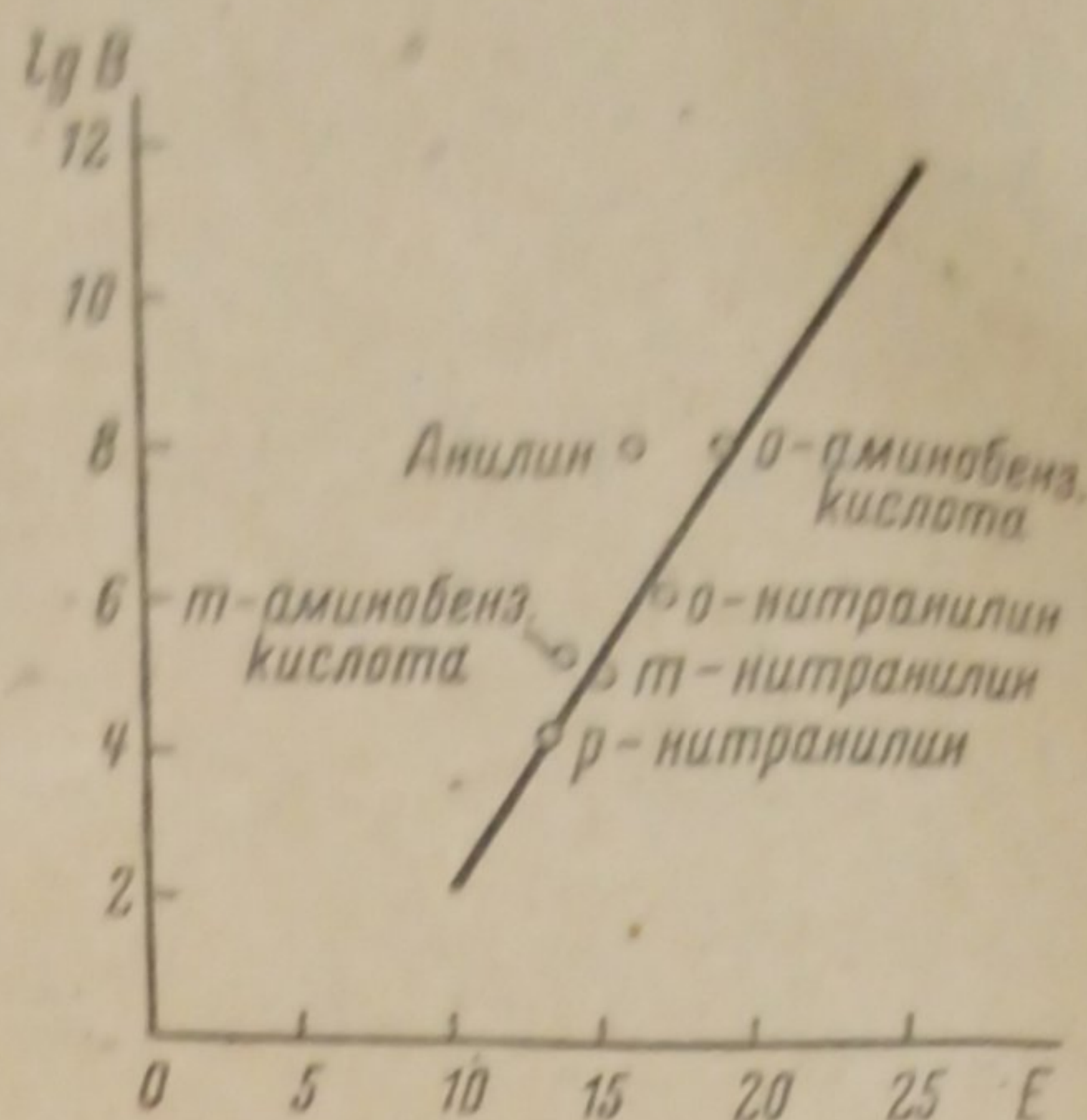


Рис. 4

Нитрогруппа во всех положениях очень сильно уменьшает константу скорости; особенно это проявляется в орто-положении. Здесь также наблюдается линейная зависимость между величиной энергии активации и $\lg B$, что иллюстрируется рис. 2.

Таблица 3
Анилин в ацетоне

Температура	Время в мин.	C_x моль/л	Константа K
100°C	1	0,002242	0,006010
	2	0,004481	6628
	3	0,006721	6771
	4	0,008900	6751
	5	0,011650	7081
90°C	1	0,001344	0,003490
	2	0,002242	3881
	3	0,003585	3512
	4	0,004481	3420
	5	0,006273	3440
80°C	1	—	—
	2	0,00083	0,001941
	3	0,00181	1990
	4	0,00256	1953
	5	0,00438	2000

Необходимо отметить, что влияние галоидов (хлора и брома) очень напоминает влияние нитрогруппы.

Галоиды аналогично нитрогруппе во всех положениях замедляют реакцию. Наиболее резко выражено это в орто- и пара-положении. Линейная зависимость между константами уравнения Аррениуса также характерна для данного случая, как для двух предыдущих, что видно из рис. 3.

Карбоксильная группа в аминокислотах очень сильно понижает константу скорости в орто-положении, в мета-положении ее влияние не столь значительно. Уменьшение константы скорости в орто-положении определяется повышением энергии активации. Следует отметить, что величина «константы действия» B остается без изменения. Таким образом, «ортоэффект» в смысле «пространственного затруднения» реакции здесь не проявляется. Данные для аминокислот укладываются на одну прямую с нитропроизводными, что видно из рис. 4.

Группа CH_3 во всех положениях повышает константу скорости, однако это повышение зависит от положения ее в ядре анилина. Здесь также наблюдается линейная зависимость между E и $\lg B$, что видно на рис. 5.

Следует отметить, что CH_3 -группа — единственный из изученных нами заместитель, очень сильно повышающий константу скорости в орто-положении. Все остальные, как NO_2 , Cl , Br и COOH , понижают ее.

В пара-положении сильное замедляющее действие на скорость реакции оказывает нитрогруппа и хлор. Бром хотя и понижает константу скорости, но в незначительной степени. Метильная группа в пара-положении оказывает большое ускоряющее действие на скорость процесса.

Что касается мета-положения, то здесь CH_3 -группа опять-таки оказывает наибольшее ускоряющее влияние на скорость образования аммониевых солей.

Карбоксильная группа несколько снижает константу скорости, хлор ее понижает еще больше, а NO_2 -группа — еще больше, чем все предыдущие.

Нужно еще раз подчеркнуть, что во всех изученных случаях наблюдается линейная зависимость $\lg B$ от E . Однако нужно отметить, что зависимость эта имеет какой-то специфический характер: на одну прямую укладываются все толуидины с анилином (рис. 1 и 5), все галоидопроизводные (рис. 3) и нитропроизводные — с аминокислотами (рис. 4), причем с последними двумя группами анилин не ложится на одну прямую. Это наводит на мысль, что на фактор P влияет специфичность химической связи.

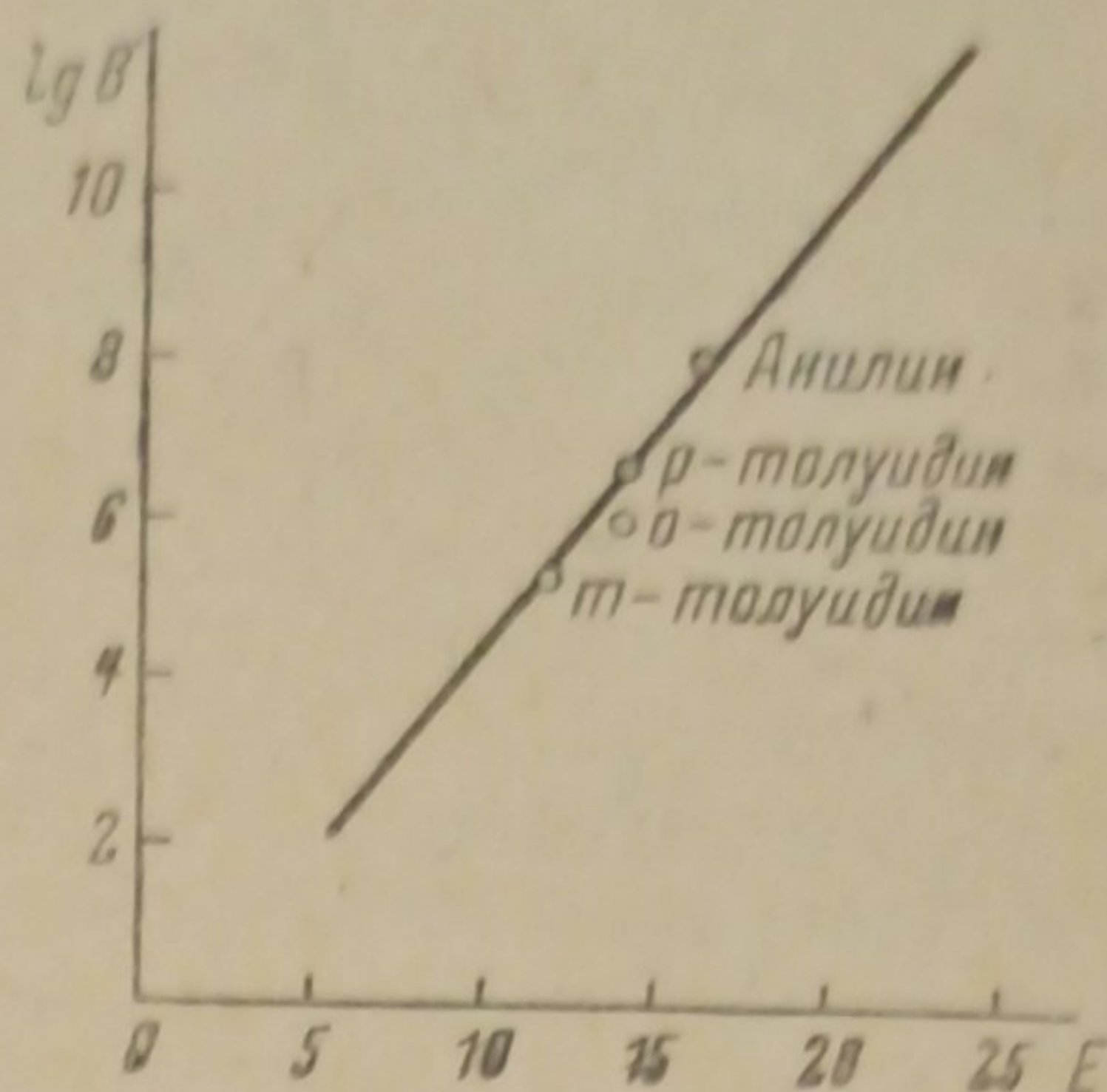
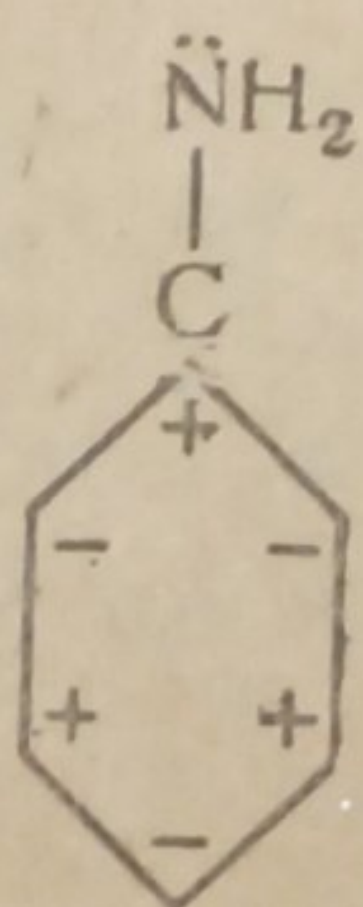


Рис. 5

Обсуждение результатов

Развитая Робинсоном¹⁰, Ингольдом¹¹ и другими теория внутреннего индуктивного смещения электронов дает нам представление о распределении зарядов в ароматическом ядре под влиянием отрицательной группы NH_2 . Исходя из этого, мы анилин изображаем так:



Таким образом, здесь углероды орто- и пара-положения несут отрицательный заряд, а углероды мета-положения — положительный. Для понимания хода дальнейшего рассуждения нужно подчеркнуть, что реакция образования четвертичных аммониев идет в первую очередь за счет свободной пары электронов у азота, которая по Гиншельвуду¹² обозначается как эффективный отрицательный заряд e_N . Все условия, увеличивающие этот эффективный заряд, способствуют образованию аммонийных солей, а условия, его понижающие, препятствуют этой реакции.

Итак, с этой точки зрения, введение отрицательного радикала в ядро (CH_3 , NH_2 , OCH_3 , OH) во всех положениях должно ускорять реакцию образования аммонийной соли, но особенно это влияние должно сказываться в мета-положении, так как здесь отрицательный радикал нейтрализует замедляющее влияние положительного углерода. Заместитель положительного характера должен во всех положениях замедлять реакцию образования соли замещенного аммония, но наименьшее его влияние должно сказаться в мета-положении. Эти рассуждения подтверждаются экспериментальными данными нашего исследования. Из экспериментальных данных видно, что группы NO_2 , COOH , Br и Cl во всех положениях понижают константу скорости образования аммонийных солей, но наименьшее понижение наблюдается в мета-положении. Ускоряющее же влияние группы CH_3 больше всего сказывается в мета-положении.

Этот тип реакции характеризуется малой величиной фактора P . Интересно отметить, что фактор вероятности, вопреки наблюдениям Гиншельвуда, меняется здесь значительно в связи с характером и положением заместителя. В среднем изменения фактора P проходят в пределах от 10^{-3} до 10^{-7} . Наибольший фактор вероятности наблюдается для анилина (10^{-3}). Все заместители, во всех положениях, понижают фактор вероятности реакции. Исключение составляют лишь орто- COOH и пара- Cl , которые имеют фактор вероятности такого же порядка, как и анилин (10^{-3}).

Выводы

1. Исследована кинетика образования аммонийных солей анилина и его 13 замещенных с бромистым этилом в ацетоне при температурах 100, 90 и 80°С.
2. Измерены константы скорости взаимодействия анилина и трех толуидинов с бромистым этилом в бензоле при температурах 100, 90 и 80°С.
3. Показано, что полярный характер замещающих групп оказывает большое влияние на кинетику образования аммонийных солей ароматического ряда. Влияние это сказывается как на изменении энергии активации, так и на изменении $\lg B$.
4. Применяя теорию Ингольда — Робинсона к объяснению влияния заместителей на кинетику образования солей замещенных аммониев, можно показать, что все заместители, притягивающие электроны (NO_2 -группа, COOH , Br , Cl) во всех положениях замедляют реакцию образования аммонийных солей. Группы же, отталкивающие электроны по направлению к ядру, во всех положениях ускоряют процесс.
5. Сделана попытка объяснить влияние орто-, мета- и пара-положений заместителя на основе теории электронных смещений.
6. Показано, что малая величина фактора вероятности не является специфической для «ортоэффекта», так как наименьшие величины фактора вероятности приходятся на мета- и пара-положения. На этом

основании мы должны предположить, что величина фактора вероятности не определяется чисто пространственной структурой молекулы, а включает в себя более сложные энергетические соотношения, закономерности, природа которых в настоящее время нам еще не достаточно известна.

7. Как указывают рис. 1, 2, 3, 4 и 5, существует линейная зависимость между E и $\lg B$. Однако, эта зависимость специфического характера: на одну прямую укладываются лишь данные для однородных заместителей. Этот факт наводит на мысль, что величина фактора P связана со специфичностью химической связи¹⁾.

Днепропетровск
Государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило в редакцию
29 июня 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1079, 1934.
2. C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1147, 1935.
3. C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 587, 1935.
4. W. Huckell, Z. physik. Chem., 180, 139, 1937.
5. W. Brenschede, Z. physik. Chem., 5, 403, 1937.
6. Е. Гапон, Укр. хем. журнал, 5, 169, 1930.
7. Гольдшмидт и Воробьев, Журнал общей химии, 7, 582, 1937.
8. Гольдшмидт, Воробьев и Потапов, Журнал общей химии, 6, 757, 1936.
9. Н. Меншуткин, Z. f. physik. chem., 5, 41, 1890.
10. Robinson a. Smith, J. Am. Chem. Soc., 402, 1926.
11. Ingold, Chem. Rev., 15, 225, 1934.
12. C. N. Hinshelwood, J. Am. Chem. Soc., June, 848, 1938.

¹⁾ Подробно этот вопрос разобран в докторской диссертации Ф. И. Березовской (материал готовится к печати).

ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

II. ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ДЛЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

О. М. Годес и П. В. Мелентьев

В предыдущей статье¹ одним из нас были подробно разобраны кинетика и тепловой взрыв для реакций «нулевого» порядка. Принятое в этой работе пренебрежение выгоранием до момента воспламенения оказалось вполне допустимым для реакций с не слишком малым тепловым эффектом. Это предположение позволило сравнительно просто и не очень грубо определить границу воспламенения и период индукции при тепловом взрыве. Однако, пренебрежение выгоранием совершенно искажает кинетику ниже границы воспламенения и дает неправильную картину явления при очень малых тепловых эффектах. В настоящей работе нами подробно произведен учет выгорания для мономолекулярных реакций.

Основные уравнения

Пользуясь введенными в предыдущей статье обозначениями: относительное количество невыгоревшего вещества $\xi = \frac{x}{a}$, относительная температура $\Theta = \frac{T}{T_0}$ и безразмерное время $\tau = kt$ ¹⁾, мы составим основные два уравнения процесса: уравнение химической кинетики

$$W = -\frac{d\xi}{d\tau} = F(\xi) \cdot e^{-\frac{\alpha}{\Theta}} \quad (I)$$

и уравнение баланса тепла для реагирующего объема:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \lambda F(\xi) \cdot e^{-\frac{\alpha}{\Theta}} - \mu(\Theta - 1). \quad (II)$$

Здесь $\alpha = \frac{E}{RT_0}$ — относительная энергия активации, $\lambda = \frac{q}{cT_0}$ — относительный тепловой эффект и $\mu = \frac{\kappa S}{caV} \sim \frac{1}{p}$ — относительная теплоотдача через стенки сосуда с реагирующим веществом.

Для мономолекулярных реакций $F(\xi) = \xi$, для бимолекулярных реакций $F(\xi) = \xi^2$ и т. д.

В начальный момент времени при $\tau = 0$: $\xi(0) = 1$ и $\Theta(0) = 1$. $\frac{d\xi}{d\tau}$ всегда отрицательно, и, следовательно, с течением времени ξ монотонно уменьшается от 1 до 0. $\frac{d\Theta}{d\tau}$ положительно лишь в начальный период процесса. С течением времени теплоприход $\lambda \cdot F(\xi) e^{-\frac{\alpha}{\Theta}}$

¹⁾ $k \sim p^{n-1}$ — константа скорости реакции, обратная времени полного выгорания при постоянной бесконечно большой температуре. Для мономолекулярных реакций константа k порядка собственной частоты колебаний распадающейся молекулы.

уменьшается¹⁾ из-за выгорания, сравнивается с теплоотдачей $\mu(\Theta - 1)$, и температура, достигнув некоторого максимального значения $\Theta_{\max}$, начинает уменьшаться, стремясь опять к первоначальному значению $\Theta_0 = 1$. Таким образом, при $\tau \rightarrow \infty$: $\xi(\infty) = 0$, $\Theta(\infty) = 1$.

Исследование основных уравнений (I) и (II) мы разобьем на два этапа. Деля второе из этих уравнений на первое, мы получим дифференциальное уравнение:

$$\frac{d\Theta}{d\xi} = -\lambda + \frac{\mu(\Theta - 1)e^{\frac{\alpha}{\Theta}}}{F(\xi)}, \quad (III)$$

связывающее переменные Θ и ξ . Проинтегрировав уравнение (III) тем или иным способом, полученную зависимость Θ от ξ надо подставить в уравнение (I) и интегрировать его, определяя окончательно зависимость ξ от τ .

Ниже мы сначала исследуем уравнение (III), не интегрируя его, и покажем, что при некоторых критических значениях параметров μ , λ и α тип интегральных кривых очень резко меняется, от кривых почти изотермических с малым $\Theta_{\max}$ к кривым с очень большим разогревом, характерным для теплового взрыва. Здесь мы определим более точно, чем в предыдущей работе, критические условия для мономолекулярных реакций. Применяемый здесь метод легко обобщается на случай реакций высших порядков.

Граница воспламенения

Для исследования уравнения (III) мы изобразим в $\Theta\xi$ -плоскости кривые равных значений скорости $\frac{d\Theta}{d\xi} = \text{const}$. На некоторых из этих кривых у нас будет $\frac{d\Theta}{d\xi} > 0$, а на других $\frac{d\Theta}{d\xi} < 0$. Обе группы кривых будут разделяться демаркационной линией $\frac{d\Theta}{d\xi} = 0$. Характер интегральных кривых при заданном начальном условии

$$\xi_0 = 1, \quad \Theta_0 = 1, \quad (1)$$

будет определяться тогда положением демаркационной линии

$$\frac{d\Theta}{d\xi} = -\lambda + \mu \cdot \frac{(\Theta - 1)e^{\frac{\alpha}{\Theta}}}{F(\xi)} = 0. \quad (2)$$

На рис. 1 (a, b, c) изображены различные возможные расположения демаркационной линии при разных значениях параметра μ и постоянных значениях параметров λ и α . Пунктиром на этих же рисунках изображены соответственные интегральные кривые. При больших значениях параметра μ (малое давление, большой относительный теплоотвод и малая скорость реакции) демаркационная линия пересекает начальное направление интегральной кривой.

Это последнее направление определяет прямую,

$$\Theta = 1 + \lambda(1 - \xi), \quad (3)$$

соответствующую адиабатической реакции (см. ниже).

¹⁾ Вследствие разогрева теплоприход может вначале повышаться. При малых μ и больших λ это приводит к взрыву.

Для мономолекулярной реакции $F(1) = 1$, и демаркационная линия

$$\xi = \frac{\mu}{\lambda} (\Theta - 1) e^{\frac{\lambda}{\mu} \Theta} \quad (2')$$

имеет максимум при

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

Если этот максимум

$$\xi_m \approx \frac{\mu}{\alpha \lambda e} e^{\alpha} \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{\alpha} + \dots \right\} \quad (5)$$

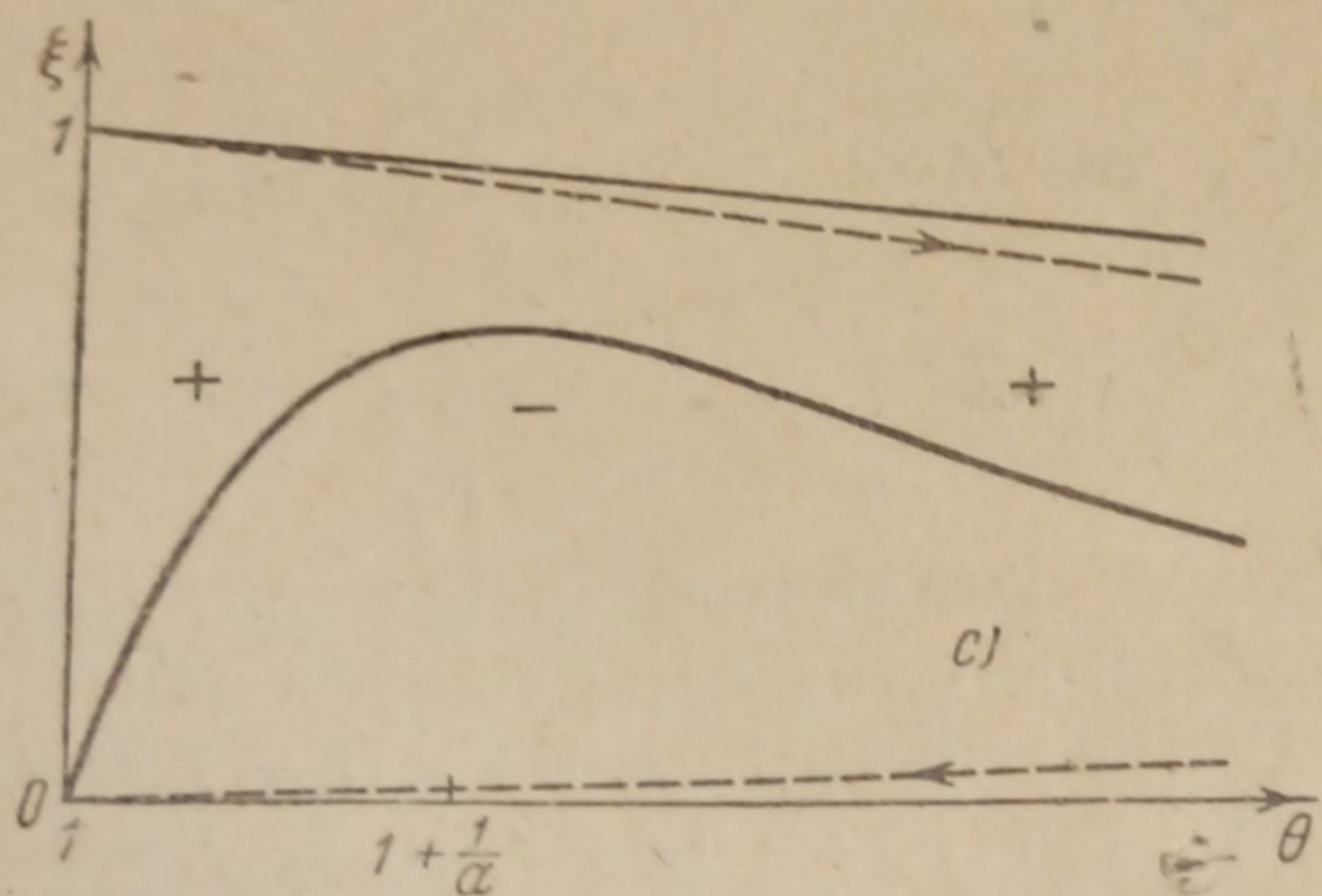
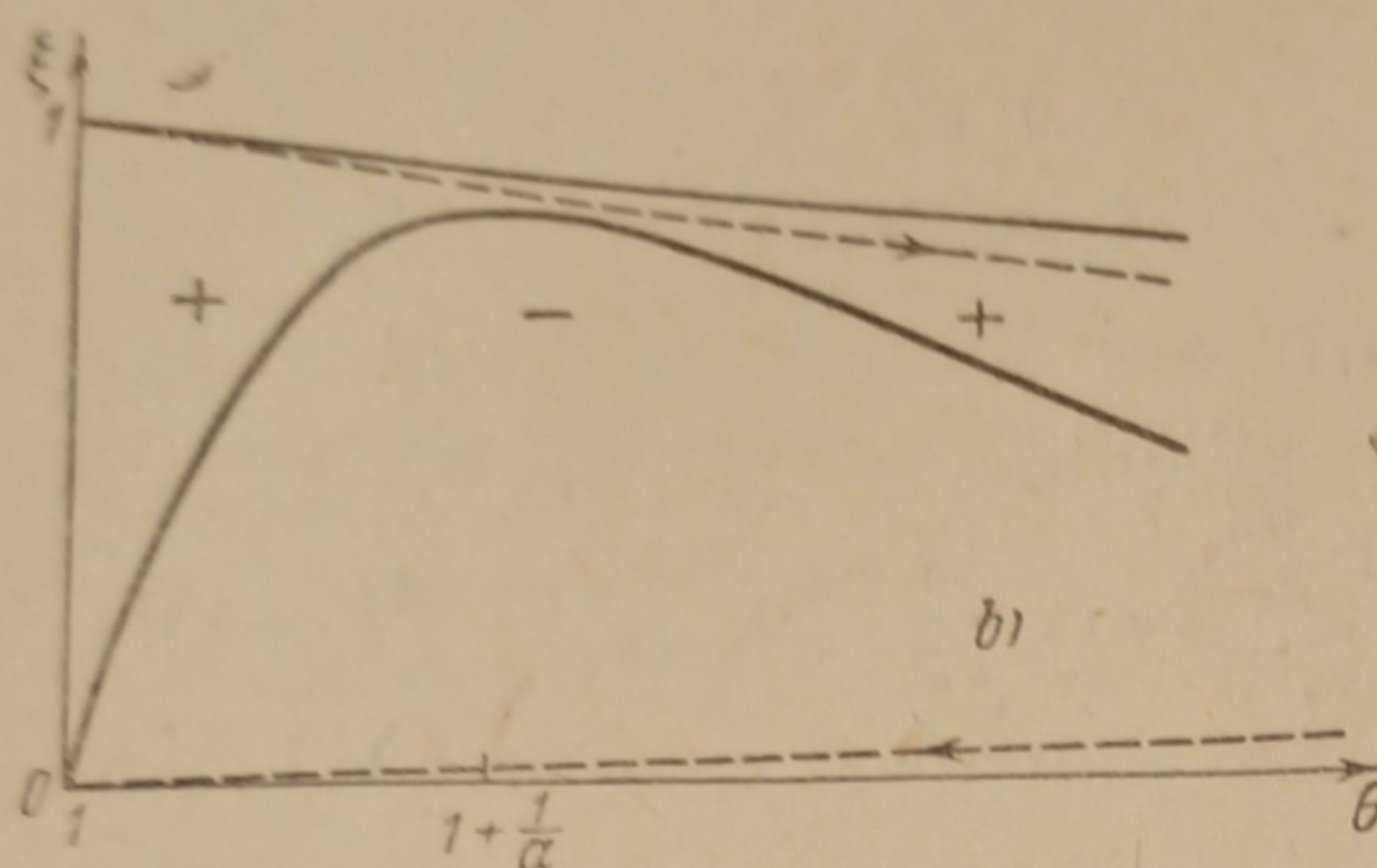
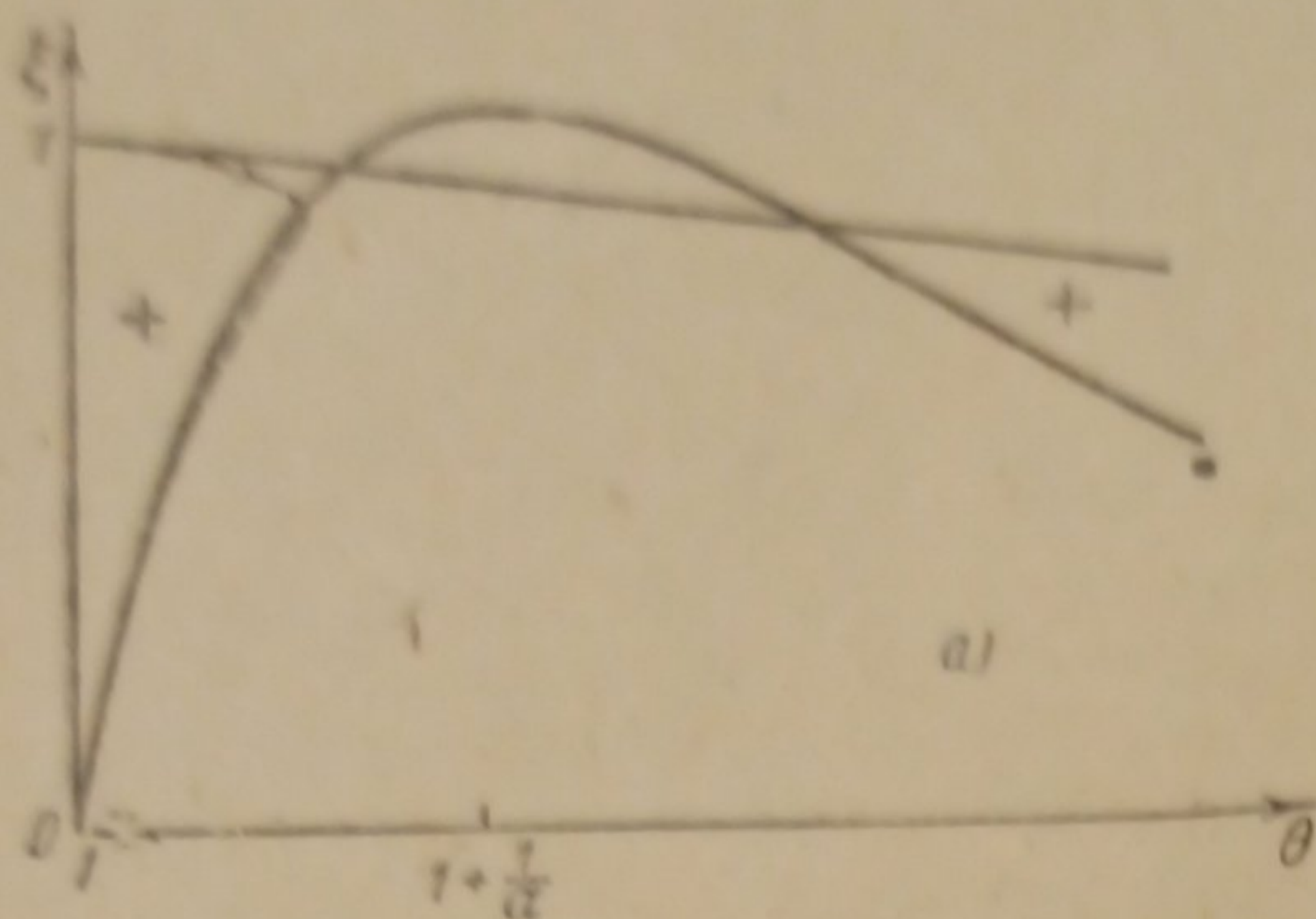


Рис. 1

кационной линии (2') лежит много ниже адиабатической прямой (3), и их пересечение, а следовательно, и место поворота интегральных кривых находится при больших Θ порядка $1 + \lambda$ и при малых ξ . Интегральная кривая (пунктир), выходящая из начальной точки

выше, чем $1 - \frac{1}{\alpha \lambda}$, то демаркационная линия (2') пересекает адиабатическую прямую (3) при $\Theta < 1 + \frac{1}{\alpha}$ тем ближе к оси ординат, чем больше теплоотвод μ . При этих условиях интегральная кривая (пунктир) на рис. 1(a), выходящая из начальной точки $\xi_0 = 1$, $\Theta_0 = 1$ и идущая вдоль прямой (3), пересекает демаркационную линию (2'), и переходит в область положительных значений $\frac{d\Theta}{d\xi}$, т. е. поворачивает обратно и идет почти вдоль демаркационной кривой к конечной точке $\xi_\infty = 0$, $\Theta_\infty = 1$.

Получающаяся интегральная кривая характерна для небольшого разогрева:

$$\Theta_{\max} \approx 1 + \frac{\lambda}{\mu e^{\alpha}} + \dots \quad (6)$$

и окончательное значение $\xi = \xi(\tau)$ мало отличается от изотермической кривой (см. ниже):

$$\xi = e^{-e^{-\alpha \tau}} \quad (7)$$

При малых значениях параметра μ (большое давление, малый относительный теплоотвод и большая скорость реакции) мы имеем совершенно иную картину. В этом случае [рис. 1 (c)] максимум демар-

1) Так как параметр α обычно порядка 20—50, то допустимо разлагать по степеням $\frac{1}{\alpha}$.

$\xi_0 = 1$, $\Theta_0 = 1$, в этом случае несколько отходит от адиабатической прямой (3), но затем при $\Theta > 1 + \frac{1}{\alpha}$ она выравнивается и становится почти параллельной этой прямой. Далее при подходе к точке пересечения с демаркационной линией интегральная кривая начинает загибаться книзу, пересекает демаркационную линию, заворачивает обратно и идет к своей конечной точке $\xi_\infty = 0$, $\Theta_\infty = 1$. Подобные интегральные кривые с очень большим разогревом являются характерными взрывными кривыми. Переход от интегральных кривых рис. 1 (а) к интегральным кривым рис. 1 (с) происходит в очень узком интервале значений μ . Действительно, как только максимум демаркационной линии станет несколько ниже адиабатической кривой, интегральные кривые могут проникнуть в образующийся между ними зазор [см. рис. 1 (b)] и дают разогрев значительно больший, чем $\frac{1}{\alpha}$. Для определения критического значения μ_k , при котором происходит подобный срыв режима и переход от кривых одного типа к другим, мы должны приравнять максимальное значение ординаты кривой (2') высоте адиабатической кривой в этой точке Θ_m минус понижение интегральной кривой в этой точке, вследствие теплоотвода

$$\frac{\mu_k}{\lambda} \left[(\Theta - 1) e^{\frac{\alpha}{\Theta}} \right]_{\max} \cong 1 - \frac{\Theta_m - 1}{\lambda} - \mu_k \frac{e^\alpha}{\alpha^2 \lambda^3} \quad (8)$$

и окончательно

$$\mu_k \cong \frac{\alpha \lambda e}{e^\alpha} \left\{ 1 - \frac{1}{\alpha} \left(1 + \frac{1}{\lambda} + \frac{e^2}{\lambda^3} \right) \right\} \cong \frac{\alpha \lambda e}{e^\alpha}. \quad (9)$$

Как мы видим, полученное выражение для μ_k в основном при больших λ совпадает с формулой (11) нашей предыдущей статьи.

При малых значениях параметра λ наблюдается, однако, несколько иная картина. В этом случае максимум демаркационной кривой ($\Theta_m \cong 1 + \frac{1}{\alpha}$) лежит почти в самом конце адиабатической линии ($\Theta_{ad} = 1 + \lambda$) и интегральные кривые обоих типов (проходящие и непроходящие мимо этого максимума направо) практически очень мало отличаются друг от друга. Практически это будет означать также, что невзрывные кривые будут переходить во взрывные сравнительно постепенно, на большом интервале изменения μ (см. табл. 1).

При

$$1 + \frac{1}{\alpha} > 1 + \lambda \quad (10)$$

вообще взрывных кривых не будет (точнее при $\frac{1}{\alpha} > \frac{\lambda}{1.7}$, как видно будет ниже).

Формула (9) приводит нас к обычной зависимости давления воспламенения от температуры

$$\lg \frac{p_k}{T_0^3} = \frac{E}{RT_0} + \text{const}, \quad (11)$$

введенной нами в предыдущей статье.

Изотермическая и почти изотермическая реакция

Как видно из предыдущих рассуждений, при $\mu \gg \mu_k$ максимальная температура $\Theta_{\max}$ мало отличается от единицы. Поэтому для реше-

ния уравнений (I) и (II) мы разложим $e^{\frac{\tau}{\tau_e}}$ в ряд и оставим в уравнениях члены, содержащие $\Theta - 1$ в наивысшей степени:

$$\begin{aligned} -\frac{d\lambda}{d\tau} &= \lambda e^{-\alpha} + \lambda e^{-\alpha} (\Theta - 1) + \dots \\ \frac{d\Theta}{d\tau} &= \lambda e^{-\alpha} - \mu (\Theta - 1) + \lambda e^{-\alpha} (\Theta - 1) + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Отбрасывая зачеркнутые нами члены ¹⁾ и интегрируя систему (12), имеем:

$$\xi = e^{-e^{-\alpha} \tau} = e^{-\frac{\tau}{\tau_e}} \quad (13)$$

и

$$\Theta \cong 1 + \frac{\lambda e^{-\alpha}}{\mu} \left\{ e^{-\frac{\tau}{\tau_e}} - e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \right\}. \quad (14)$$

Здесь, как и в предыдущей работе, $\tau_c = \frac{1}{\mu}$ есть время тепловой релаксации, а $\tau_e = e^{\alpha} \gg \tau_c$ — время выгорания исходного вещества в e раз.

Согласно формуле (14) температура со временем сначала растет, достигает некоторого небольшого максимума $\Theta_{\max}$, а затем (в противоположность реакции «нулевого» порядка) обратно стремится к 1.

$$\Theta_{\max} \cong 1 + \frac{\lambda e^{-\alpha}}{\mu} \left(1 - \frac{e^{\alpha}}{\mu} \lg \frac{\mu}{e^{\alpha}} \right). \quad (15)$$

Время достижения максимума:

$$\tau_{\max} \cong \tau_c \lg \frac{\tau_e}{\tau_c} \gg \tau_c. \quad (16)$$

Адиабатическая реакция и взрыв. Период индукции

В другом предельном случае, при относительно очень малом теплоотводе ($\mu \ll \mu_k$), мы можем пренебречь последним и рассчитывать реакцию почти до самого конца как адиабатическую, полагая $\mu = 0$. Интегрирование уравнения (III) дает нам в этом случае

$$\Theta = 1 + \lambda - \lambda \xi. \quad (17)$$

Подставляя это в уравнение (I) при $F(\xi) = \xi$ и интегрируя, получаем ²⁾:

$$\tau = \text{Ei} \left(\frac{\alpha}{1 + \lambda - \lambda \xi} \right) - \text{Ei}(\alpha) + e^{\frac{\alpha}{1 + \lambda}} \left\{ \text{Ei} \left(\frac{\alpha \lambda}{1 + \lambda} \right) - \text{Ei} \left(\frac{\alpha \lambda}{1 + \lambda} \cdot \frac{\xi}{1 + \lambda - \lambda \xi} \right) \right\}. \quad (18)$$

Характер интегральной кривой (18) зависит от значений параметров α и λ , входящих в это выражение. Например, при исчезающе малом тепловом эффекте реакции $\lambda = 0$, раскрывая получающуюся в правой части выражения (18) неопределенность $\infty - \infty$, имеем:

$$\Theta = 1; \quad \tau = -e^{\alpha} \lg \xi \quad \text{или} \quad \xi = e^{-e^{-\alpha} \tau}, \quad (19)$$

¹⁾ Следующих приближений мы в данной статье не приводим.

²⁾ См. работу одного из нас в Журнале физической химии, 4, 71, 1933; $\text{Ei}(x)$ есть так называемая интегральная показательная функция.

т. е. обычную изотермическую реакцию (кривая 0, рис. 2). Наоборот при больших λ и α интегральные кривые будут иметь очень резкий ход. В этом случае после некоторого периода индукции, в течение которого реакция постепенно ускоряется, скорость реакции очень быстро возрастает до очень больших значений — происходит адиабатический тепловой взрыв (кривая 4, рис. 2).

На рис. 2 изображены различные возможные случаи зависимости скорости реакции W от времени τ . Подставляя выражение (17) для Θ в основную формулу (I) для мономолекулярной реакции [при $F(\xi) = \xi$], имеем

$$W = -\frac{d\xi}{d\tau} = \xi \cdot e^{-\frac{\alpha}{1+\lambda-\lambda\xi}}. \quad (20)$$

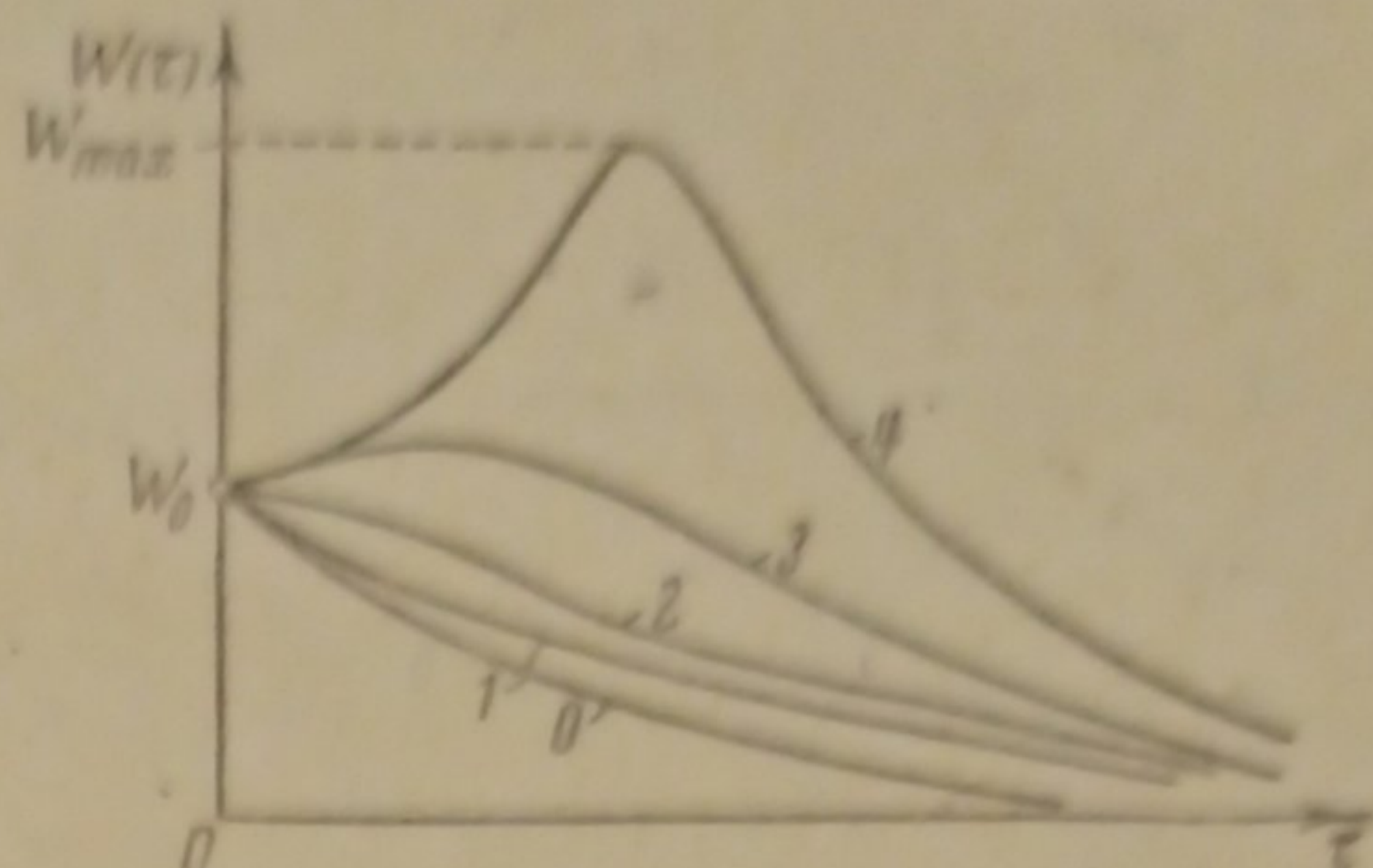


Рис. 2

Дифференцируя, имеем

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{dW}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{d\tau} = -W \frac{dW}{d\xi} = \xi \left[\frac{\alpha\lambda\xi}{(1+\lambda-\lambda\xi)^2} - 1 \right] \cdot e^{-\frac{2\alpha}{1+\lambda-\lambda\xi}} \quad (21)$$

и при $\tau = 0$:

$$\left(\frac{dW}{d\tau} \right)_0 = (\alpha\lambda - 1) \cdot e^{-2\alpha}. \quad (21')$$

Дифференцируя (21) еще раз, получим

$$\begin{aligned} \frac{d^2W}{d\tau^2} &= -W \frac{d}{d\xi} \left(\frac{dW}{d\tau} \right) = \\ &= \xi \cdot e^{-\frac{3\alpha}{1+\lambda-\lambda\xi}} \cdot \left\{ \frac{2(\alpha\lambda)^2\xi^2}{(1+\lambda-\lambda\xi)^4} - \frac{2\alpha\lambda^2\xi^2}{(1+\lambda-\lambda\xi)^3} - \frac{4\alpha\lambda\xi}{(1+\lambda-\lambda\xi)^2} + 1 \right\} \end{aligned} \quad (22)$$

и при $\tau = 0$:

$$\left(\frac{d^2W}{d\tau^2} \right)_0 = \left\{ 2(\alpha\lambda)^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right) - 4\alpha\lambda + 1 \right\} \cdot e^{-3\alpha}. \quad (22')$$

В зависимости от величины параметров α и λ , начальные значения $\left(\frac{dW}{d\tau} \right)_0$ и $\left(\frac{d^2W}{d\tau^2} \right)_0$ могут быть положительными или отрицательными. Соответственно этому мы можем иметь четыре различных типа кривых:

$$1. \text{ Пока } \alpha\lambda < \frac{1 - \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2\alpha}}}{1 - \frac{1}{\alpha}} < 1^{1)} \quad (23)$$

у нас $\left(\frac{d^2W}{d\tau^2} \right)_0 > 0$, и $\left(\frac{dW}{d\tau} \right)_0 < 0$, скорость W со временем падает, и

¹⁾ При $\alpha > 0$ функция $\frac{1 - \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2\alpha}}}{1 - \frac{1}{\alpha}}$ имеет максимум, равный 1, при значении

$\alpha = 1$, никогда не осуществляющемся на практике.

кривая $W = W(\tau)$ обращена выпуклостью книзу (кривая 1, рис. 2). При больших α условие (23) приближенно имеет вид

$$\alpha\lambda < 0,293. \quad (23')$$

2. При

$$\frac{1 - \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2\alpha}}}{1 - \frac{1}{\alpha}} < \alpha\lambda < 1 \quad (24)$$

у нас $\left(\frac{dW}{d\tau}\right)_0 < 0$, но $\left(\frac{d^2W}{d\tau^2}\right)_0 < 0$. Спадающая кривая $W = W(\tau)$ вначале обращена выпуклостью вверх, а затем имеет точку перегиба (кривая 2, рис. 2).

3. При

$$1 < \alpha\lambda < \frac{1 + \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2\alpha}}}{1 - \frac{1}{\alpha}} \quad (25)$$

уже $\left(\frac{dW}{d\tau}\right)_0 > 0$, скорость реакции вначале растет, но ускорение $\left(\frac{d^2W}{d\tau^2}\right)_0$ отрицательно. Через некоторое время скорость достигает максимума и начинает снова убывать (кривая 3, рис. 2).

4. Наконец, при $\alpha\lambda > \frac{1 + \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2\alpha}}}{1 - \frac{1}{\alpha}} (\cong 1,71 \text{ для } \alpha \gg 1)$ (26)

мы имеем типичную взрывную кривую (рис 2, 4), для которой и скорость и ускорение вначале с течением времени нарастают. При этом максимальная скорость $W_m \cong \frac{(1+\lambda)^2}{\alpha\lambda} e^{-\frac{\alpha}{1+\lambda}}$ много больше начальной $W_0 = e^{-\alpha}$.

Таким образом, мы видим, что учет выгорания [множитель ξ в уравнении (20)] устанавливает ограничение $\alpha\lambda \gg 1,7$, при котором адиабатическая реакция ($\mu = 0$) резко отличается от изотермической ($\mu = \infty$). Переход от одного из этих режимов к другому совершается довольно резко при $\mu = \mu_k$. При $\alpha\lambda < 1,7$ разница между изотермическим и адиабатическим режимом невелика и один плавно переходит в другой при постепенном изменении $\mu \sim \frac{1}{p}$.

Для определения периода индукции мы перепишем уравнение интегральной кривой (18) в виде

$$\tau = e^{\frac{\alpha}{1+\lambda}} \cdot \text{Ei}\left(\frac{\alpha\lambda}{1+\lambda}\right) - \text{Ei}(\alpha) - \left[e^{\frac{\alpha}{1+\lambda}} \cdot \text{Ei}\left(\frac{\alpha\lambda}{1+\lambda} \cdot \frac{\xi}{1+\lambda-\lambda\xi}\right) - \text{Ei}\left(\frac{\alpha}{1+\lambda-\lambda\xi}\right) \right]. \quad 27$$

Величины α и $\frac{\alpha\lambda}{1+\lambda}$ обычно велики (> 17) и поэтому функции $\text{Ei}\left(\frac{\alpha\lambda}{1+\lambda} \cdot \frac{\xi}{1+\lambda-\lambda\xi}\right)$ и $\text{Ei}\left(\frac{\alpha}{1+\lambda-\lambda\xi}\right)$ очень резко убывают уже при незначительных отклонениях ξ от 1. При уменьшении аргумента $\frac{\alpha}{1+\lambda-\lambda\xi}$ на 1 (т. е. при уменьшении ξ от 1 до $1 - \frac{1}{\lambda(\alpha-1)}$) последними членами в уравнении (27), заключенными в квадратные скобки, уже можно практически пренебречь. Следовательно, при дальнейшем

выгорания τ будет возрастать очень незначительно по сравнению с достигнутой величиной

$$\tau \cong e^{\frac{\alpha}{1+\lambda}} \text{Ei} \left(\frac{\alpha\lambda}{1+\lambda} \right) - \text{Ei}(\alpha) \cong \frac{e^{\alpha}}{\alpha\lambda} \left(1 + \frac{1+2\lambda}{\alpha\lambda} + \dots \right). \quad (28)$$

В дальнейшем, однако, при $\frac{\alpha\lambda}{1+\lambda} \cdot \frac{\xi}{1+\lambda-\lambda\xi} \cong 0,45$ функция

$$\text{Ei} \left(\frac{\alpha\lambda}{1+\lambda} \cdot \frac{\xi}{1+\lambda-\lambda\xi} \right)$$

изменит знак и будет стремиться к $-\infty$. Таким образом, окончательное полное выгорание $\xi=0$ будет достигнуто лишь через бесконечно большой промежуток времени. Получающую зависимость τ от ξ , а следовательно, и ξ от τ можно видеть в табл. 1(c). В табл. 1(d) изображены соответствующие зависимости Θ от времени.

Величину τ_i из формулы (28) мы можем отождествить с периодом индукции до вспышки ввиду очень короткого промежутка времени, в течение которого происходит основное сгорание.

Как видно из формулы (28), этот период индукции не зависит от давления:

$$t_i \sim T_0^2 \cdot e^{\frac{E}{RT_0}}. \quad (29)$$

Учет охлаждения при $\mu \ll \mu_k$ несколько изменяет формулу (28), удлиняя период индукции. Однако, при увеличении μ этот период индукции заметно удлиняется лишь при приближении к границе воспламенения μ_k .

На рис. 3а изображена зависимость периода индукции от давления $\left(p \sim \frac{1}{\mu} \right)$, вычисленная Мелентьевым при $\alpha=35$. Для сравнения на рис. 3б приведены данные опытов Аппина при тепловом самовоспламенении мономолекулярной реакции распада метилнитрата.

Выражения (28) и (29) при больших λ с точностью до членов второго порядка относительно $\frac{1}{\alpha}$ совпадают с выражениями (25) и (28) предыдущей статьи.

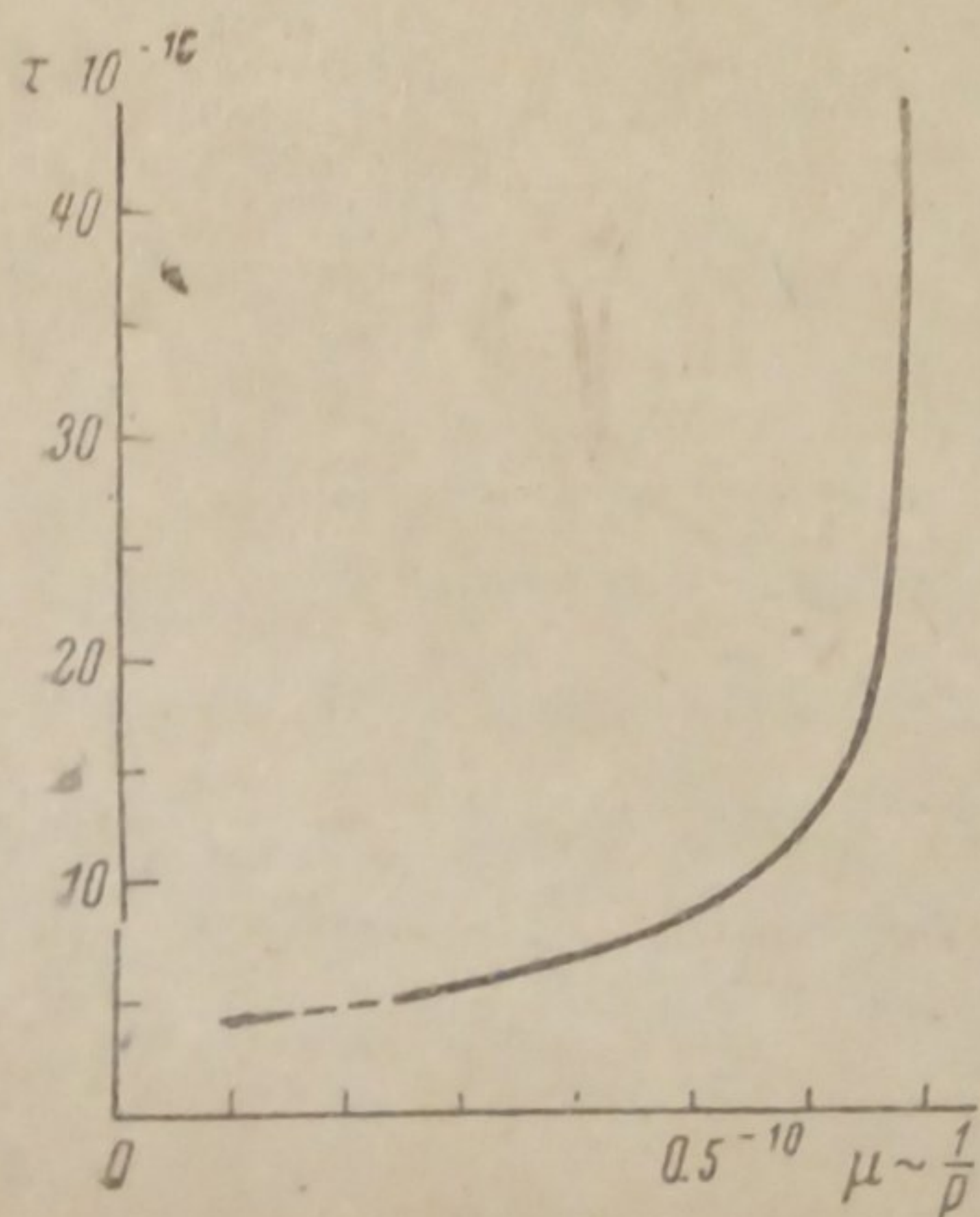


Рис. 3а

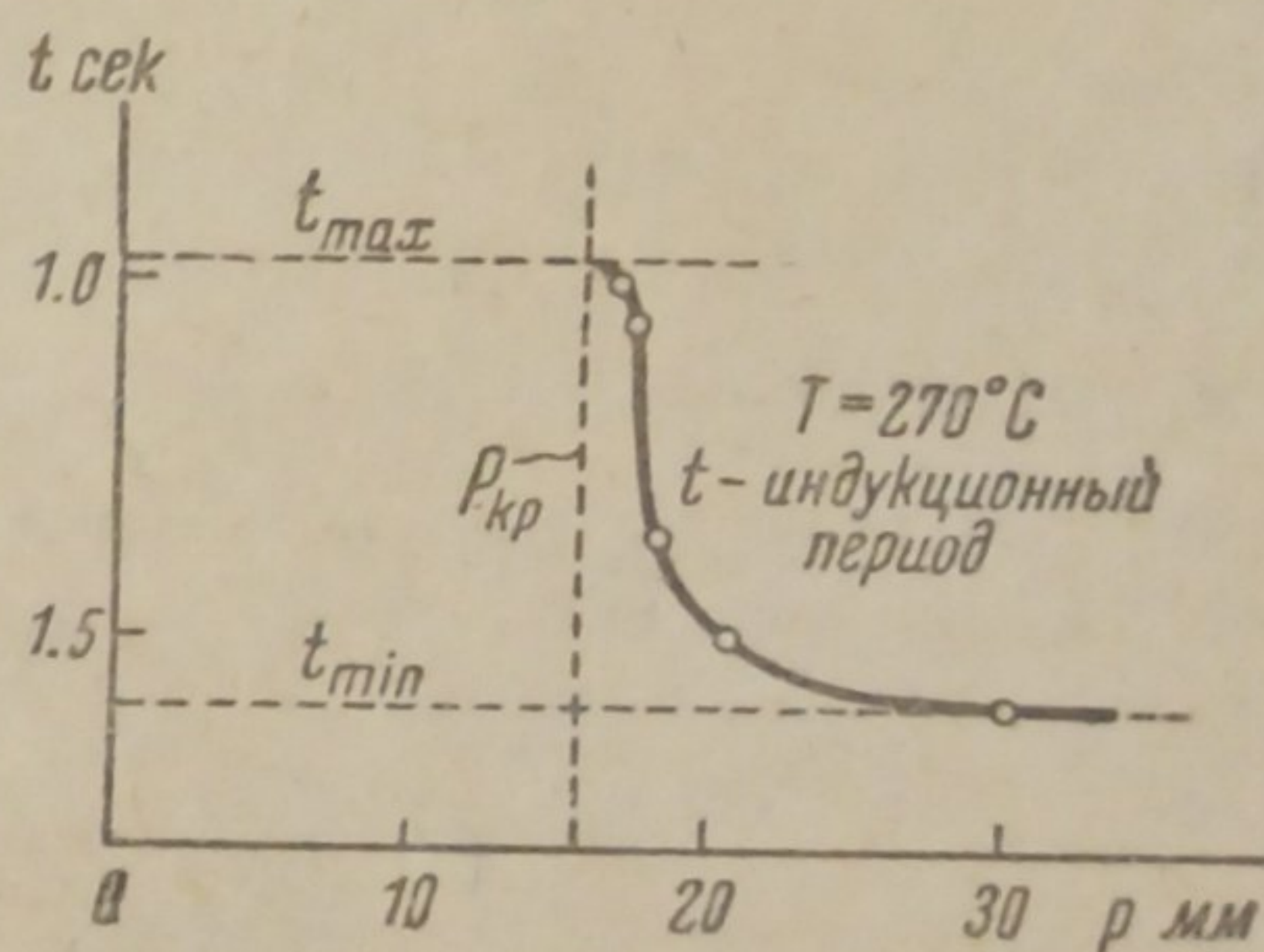


Рис. 3б

Численное интегрирование основной системы уравнений (I) и (II)

В этом параграфе мы введем новую переменную $\zeta = 1 - \xi$, представляющую собой относительное количество выгоревшего вещества. Тогда уравнения (I) и (II) примут вид:

$$\frac{d\zeta}{d\tau} = f(\zeta) \cdot e^{-\frac{\alpha}{\Theta}}, \quad (30)$$

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \lambda \cdot f(\zeta) - \mu \cdot (\Theta - 1), \quad (31)$$

где:

- I. В реакциях нулевого порядка $f(\zeta) = 1$.
- II. » » мономолекулярных $f(\zeta) = 1 - \zeta$.
- III. » » автокаталитических $f(\zeta) = \zeta(1 - \zeta)$.

Для нахождения $\zeta(\tau)$ и $\Theta(\tau)$ сперва установим связь между ζ и Θ , даваемую уравнением:

$$\frac{d\Theta}{d\zeta} = \lambda - \frac{\mu \cdot (\Theta - 1) e^{\frac{\alpha}{\Theta}}}{f(\zeta)}. \quad (32)$$

Для удобства решения произведем замену переменной ζ на σ , взяв σ таким образом, чтобы в первой части уравнения (32) получились два члена — один, зависящий лишь от переменной σ , а другой лишь от Θ . Это можно сделать, полагая:

$$d\sigma = \frac{d\zeta}{f(\zeta)}, \quad (33)$$

откуда

$$\sigma = \int \frac{d\zeta}{f(\zeta)} + c, \quad (34)$$

c — возьмем равным нулю.

Тогда

$$\frac{d\Theta}{d\sigma} = \lambda \cdot f(\zeta) - \mu \cdot (\Theta - 1) e^{\frac{\alpha}{\Theta}}. \quad (35)$$

Здесь $f(\zeta)$ можно выразить через σ .

Для реакций типов I, II, III имеем:

- I. $\sigma = \zeta$; $\zeta = \sigma$; $f(\zeta) = 1$.
- II. $\sigma = -\lg(1 - \zeta)$; $\zeta = 1 - e^{-\sigma}$; $f(\zeta) = e^{-\sigma}$.
- III. $\sigma = -\lg \frac{1 - \zeta}{\zeta}$; $\zeta = \frac{1}{1 + e^{-\sigma}}$; $f(\zeta) = \frac{e^{\sigma}}{(1 + e^{\sigma})^2}$.

При решении конкретной задачи, λ и α — суть величины постоянные, характерные для данного реагирующего вещества (при $T = \text{const}$), μ — переменная ($\sim \frac{1}{p}$), критические значения которой (определяющие границу между областями спокойных реакций и реакций взрывных) мы должны отыскать путем подбора и построения нескольких интегральных кривых.

Обозначим поэтому:

$$\lambda \cdot f(\zeta) = F(\sigma), \quad (37)$$

$$(\Theta - 1) e^{\frac{\alpha}{\Theta}} = \Phi(\Theta). \quad (38)$$

Уравнение (35) примет вид (39):

$$\frac{d\Theta}{d\sigma} = F(\sigma) - \mu \cdot \Phi(\Theta), \quad (39)$$

который мы и будем рассматривать при вычислениях. После того, как кривые $\Theta(\sigma, \mu)$ построены, ими можно будет воспользоваться для нахождения τ .

Перестроим уравнение (30):

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{d\sigma}{d\zeta} \cdot \frac{d\zeta}{d\tau} = \frac{d\sigma}{d\zeta} \cdot f(\zeta) \cdot e^{-\frac{\sigma}{\Theta}}, \quad (40)$$

но на основании (4) имеем

$$\frac{d\sigma}{d\zeta} \cdot f(\zeta) = 1, \quad (41)$$

откуда

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = e^{-\frac{\sigma}{\Theta}} = \Phi_1(\Theta). \quad (42)$$

Итак, от уравнений (30) и (31) мы перешли к уравнениям (39) и (42), которые и будем решать.

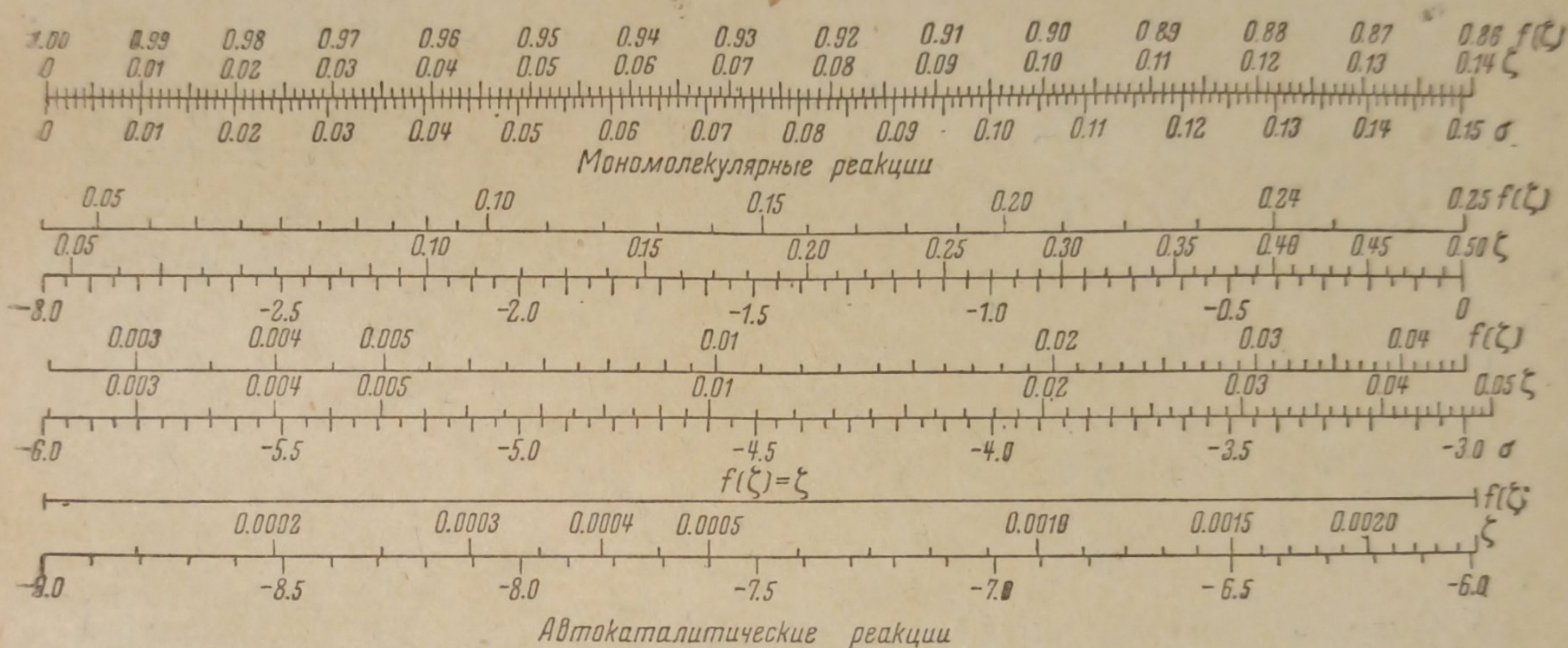


Рис. 4

Сперва для заданных — типа реакции (I, II или III) и значений α и λ составляем таблицы соответствия (графически — в виде сдвоенных шкал):

а) $\sigma, \zeta, F(\sigma)$, [на рис. 4 дано соответствие σ, ζ и $f(\zeta)$. Для получения $F(\sigma)$ нужно $f(\zeta)$ помножить на λ].

б) $\Theta, \Phi(\Theta), \Phi_1(\Theta)$.

После того как построены шкалы (см. рис. 4 и 5), начинают интегрирование по способу средних значений, состоящему в следующем.

Пусть мы довели интегральную кривую до точки (σ_n, Θ_n) и хотим найти Θ_{n+1} , соответствующее абсциссе $\sigma = \sigma_{n+1} = \sigma_n + h$, где h — интервал интегрирования. Для этого на-глаз проводим кривую на полиинтервала вперед и для полученной точки $\left(\sigma_{n+\frac{1}{2}}, \Theta_{n+\frac{1}{2}}\right)$ вычисляем

$$\left(\frac{d\Theta}{d\sigma}\right)_{n+\frac{1}{2}} = F\left(\sigma_{n+\frac{1}{2}}\right) - \mu \cdot \Phi\left(\Theta_{n+\frac{1}{2}}\right). \quad (43)$$

После этого полагаем

$$\Theta_{n+1} = \Theta_n + h \cdot \left(\frac{d\Theta}{d\sigma}\right)_{n+\frac{1}{2}}. \quad (44)$$

Если, после того, как интегральная кривая проведена через точку $(\sigma_{n+1}, \Theta_{n+1})$, она не проходит через точку $(\sigma_n + \frac{1}{2}, \Theta_n + \frac{1}{2})$ или весьма близко от нее, то берут новую точку, на кривой, в середине интервала и перевычисляют значение Θ_{n+1} . Чем быстрее меняется $\frac{d\Theta}{d\sigma}$, тем меньше нужно брать интервалы.

После того, как интегральная кривая построена, остается вычислить зависимость Θ и σ от времени τ .

Для этого воспользуемся уравнением (32), переписав его в конечных разностях:

$$\Delta\tau = \frac{\Delta\sigma}{\Phi_1(\Theta)}. \quad (45)$$

Задавая интервалом абсцисс $\Delta\sigma$ и снимая со шкалы Φ_1 отсчет для Θ , соответствующего середине рассматриваемого отрезка, мы получаем $\Delta\tau$, которое и приписываем у данного отрезка. Сумма всех $\Delta\tau$ от начала реакции до данной точки даст общее время хода реакции.

Для иллюстрации сказанного приведем примеры расчета для $\alpha = 30$ и $\lambda = 10$, для мономолекулярной реакции.

В этом случае критическое значение μ определяется весьма рано, при $\sigma = 0,05 - 0,10$, и при исследовании температур, не превышающих $1,10$, поэтому в чертежах мы даем лишь участок $0 < \zeta < 0,1$ и $1 < \Theta < 1,10$.

По составлении таблицы наносим на чертеж (рис. 5) кривые Φ и Φ_1 , по которым и строим шкалы. Что касается шкал ζ и F , то их наносим непосредственно.

Для того чтобы определить критическое значение

μ точно, не делая при этом слишком много расчетов, нужно его знать сперва хотя бы приближенно. Для этого можно воспользоваться составленной на основе около 100 исследованных кривых эмпирической формулой:

$$\mu_{кр} \cong \frac{\lambda(\alpha - e)}{e^\alpha - 1} = e\lambda(\alpha - e) \cdot e^{-\alpha} \quad (46)$$

или из очень близкой к ней формулы 2-го приближения (9). $e^{-\alpha}$ мы имеем из таблицы¹⁾. Вычисляем:

$$\mu_k \cong 2,72 \cdot 10^{-10} (30 - 2,72) \cdot 9,35 \cdot 10^{-14} \cong 0,70 \cdot 10^{-10}.$$

Вначале имеем $\Theta_0 = 1$, $\sigma_0 = 0$, $\left(\frac{d\Theta}{d\sigma}\right)_0 = 10$. Возьмем интервал $h = 0,001$, так как здесь быстро меняются значения $\Phi(\Theta)$. Проведя из начала координат прямую над углом, tg которого равен 10 , мы получим первое значение $\Phi(\Theta)$, примерно, равное $4,5 \cdot 10^{10}$; отсюда $\frac{d\Theta}{d\sigma} = 6,8$; $\Theta_1 = 1,0068$. Повторим этот участок расчета для проверки точности, положив $\Theta_{\frac{1}{2}} = 1,0034$, получим $\Theta_1 = 1,0076$. Этим удовлетворимся и пойдем дальше (см. таблицу).

Полученная кривая, как мы видим, дает спад температуры при увеличении σ , начиная от $\sigma = 0,06$, и, следовательно, реакция к взрыву не приведет.

¹⁾ В статье мы ее не приводим.

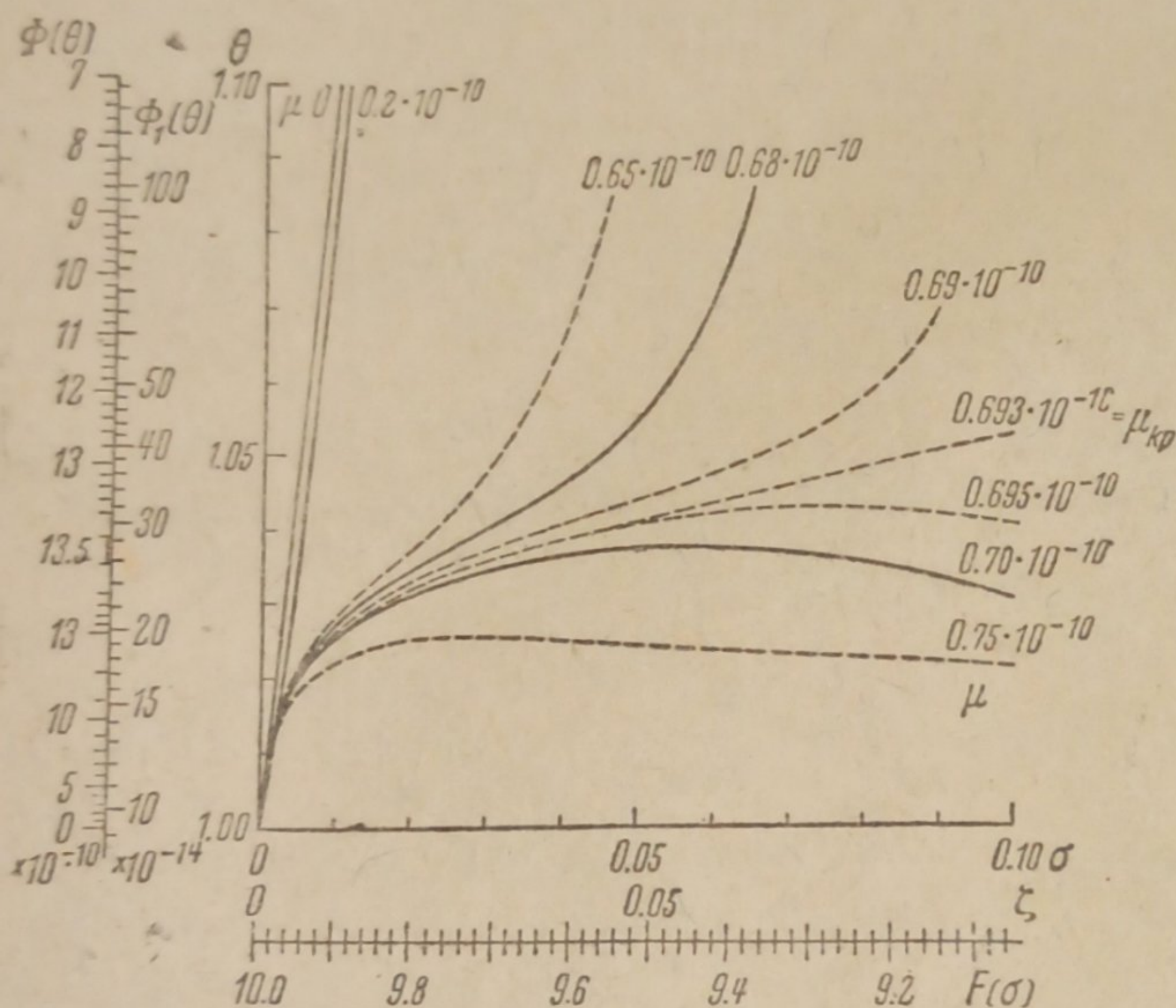


Рис. 5

Возьмем теперь $\mu = 0,68 \cdot 10^{-10}$, отличающимся от прежнего лишь на 3% и выведем новую кривую (рис. 5). Эта кривая дает ярко выраженную картину резкого подъема температуры, а следовательно, указывает на неизбежность взрыва.

Для большей наглядности приведем на чертеже еще кривые для $\mu = 0$; $0,2 \cdot 10^{-10}$; $0,65 \cdot 10^{-10}$; $0,695 \cdot 10^{-10}$ и $0,75 \cdot 10^{-10}$.

Критическая кривая будет, очевидно, при $\mu_k = 0,693 \cdot 10^{-10}$, т. е. отличается лишь на 1% от эмпирически выведенного значения.

Имея эти кривые, мы можем перейти к определению затраты времени τ . Чтобы не затемнять этот чертеж, перенесем кривые $\Theta(\sigma)$ и шкалы ξ и $\Phi_1(\Theta)$ на чертеж (рис. 6), на котором и запишем τ .

Приписав при значениях τ соответствующие данным σ значения Θ и ξ , мы получим возможность построить кривые $\Theta(\tau)$ и $\xi(\tau)$.

Однако, если записывать все $\Delta\tau$ и τ при кривых, то чертеж будет слишком стеснен записями, поэтому воспользуемся шкалой $\Phi_1(\Theta)$ для вычисления приращений $\Delta\sigma$, соответствующих некоторым определенным приращениям $\Delta\tau$, имеем $\Delta\sigma_{n+1} = \Delta\tau \cdot \Phi_1(\Theta_{n+\frac{1}{2}})$. Зададимся, например, $\Delta\tau = 1,0 \cdot 10^{10}$, тогда

$$\Delta\sigma_{n+1} = 1,0 \cdot 10^{10} \cdot \Phi_1(\Theta_{n+\frac{1}{2}}).$$

мечать все σ точками на самой кривой. Так для кривой $\mu = 0,69 \cdot 10^{-10}$ имеем $\sigma_0 = 0$; $\Phi_1(\Theta_{0,5}) = 10,6 \cdot 10^{-14}$; $\Delta\sigma_1 = 10,6 \cdot 10^{-4} \cong 0,0011$; $\sigma_1 = 0,0011$; $\Phi_1(\Theta_{1,5}) = 13,0 \cdot 10^{-14}$; $\Delta\sigma_2 \cong 0,0013$; $\sigma_2 = 0,0024$ и т. д.

Таким образом, точка за точкой мы разметим τ на кривых — $\mu = 0$; $0,2 \cdot 10^{-10}$; $0,65 \cdot 10^{-10}$; $0,69 \cdot 10^{-10}$ и $0,75 \cdot 10^{-10}$; чтобы разметить прочие кривые, мы проведем сперва пунктирные линии, соединяющие 5-е, 10-е и 15-е точки на трех различных кривых. Это избавит нас от необходимости размечать начальные участки промежуточных кривых, что стеснило бы опять-таки чертеж излишним обилием точек.

Имея в полученных на кривых точках значения ξ и Θ , можем строить окончательные кривые рис. 7 и 8.

Из полученной серии взрывных кривых при различных $\mu < \mu_k$ мы можем определить и построить период индукции τ_i в функции от μ . Эта зависимость изображена на рис. 5.

На табл. 1 помещено три серии интегральных кривых, вычисленных при различных α и λ . Первые две серии вычислены при малых $\lambda = 0,25$ и $0,30$ и при $\alpha = 100\lambda$. Даже при этих сравнительно небольших тепловых эффектах взрывные кривые очень резко отличаются от невзрывных. Однако, переход от одного типа кривых к другому не резок и растягивается

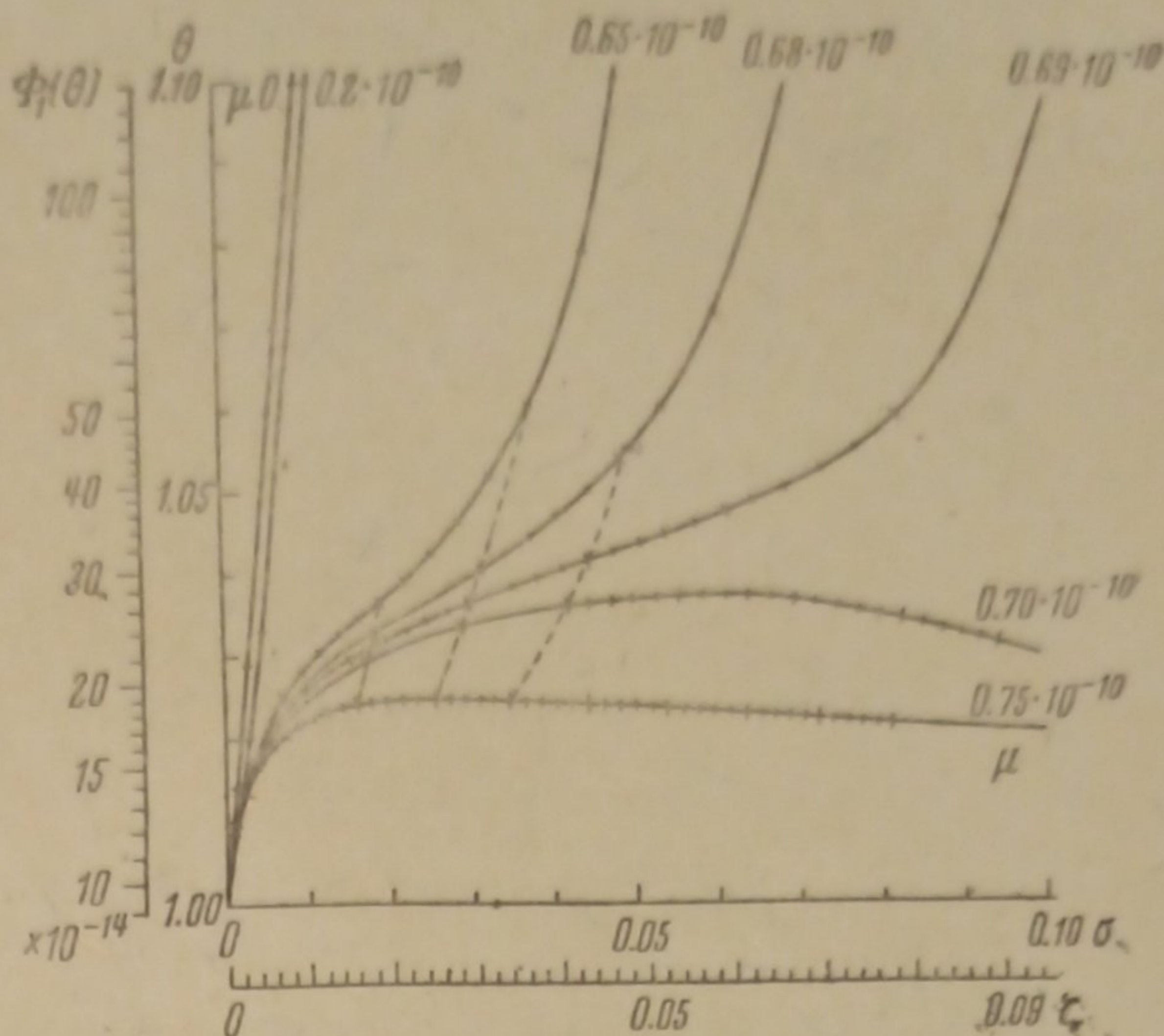


Рис. 6

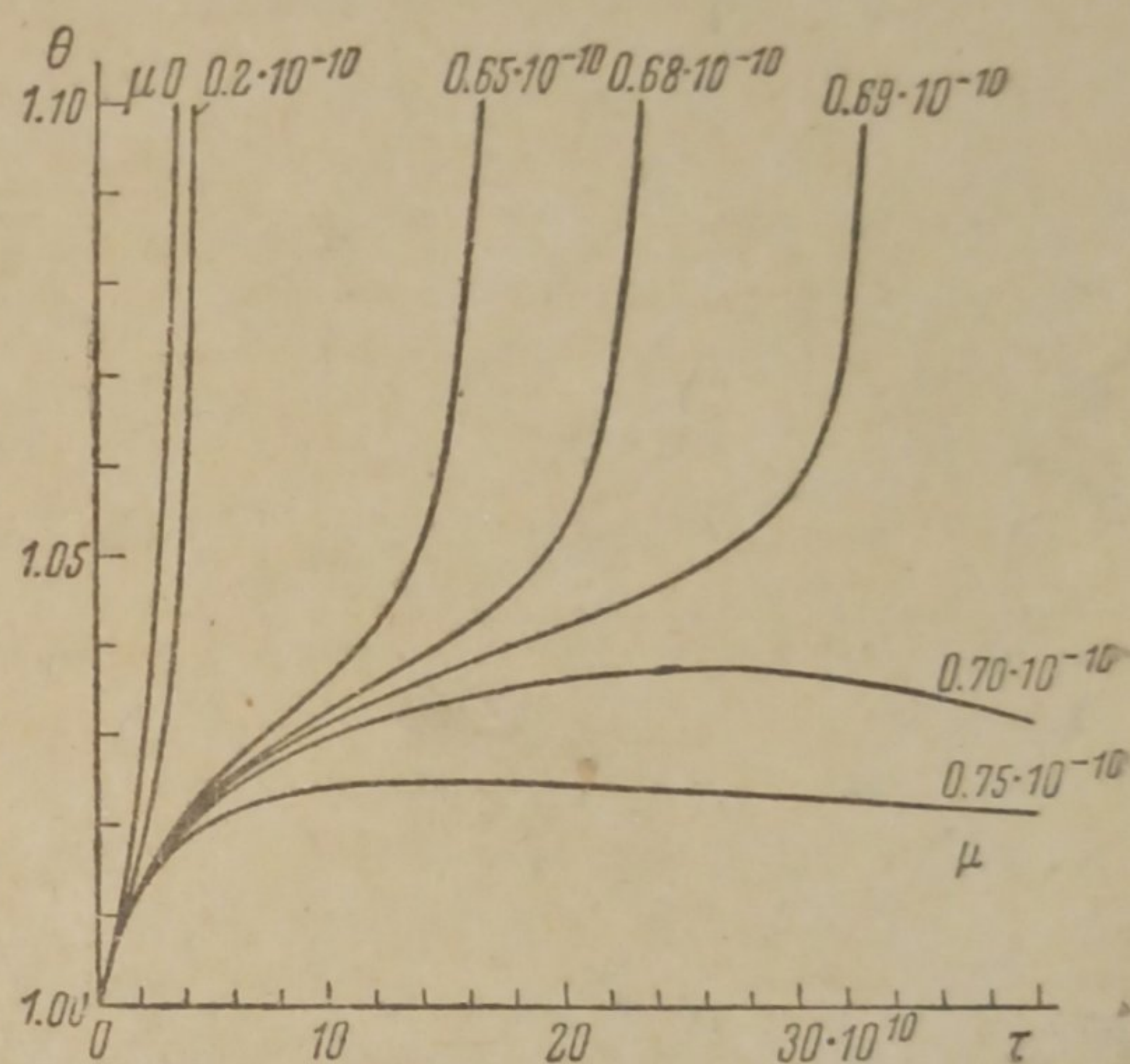


Рис. 7

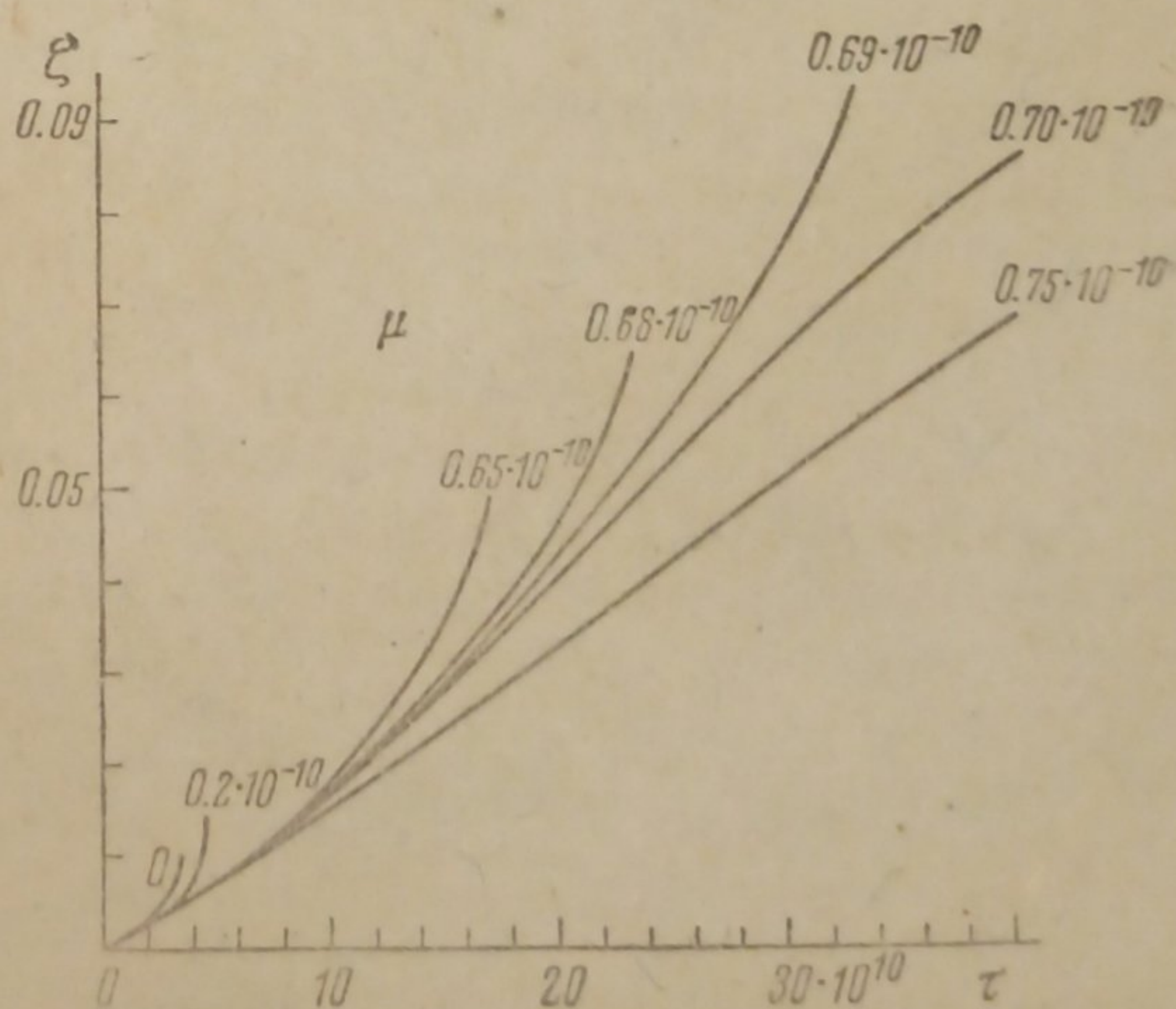


Рис. 8

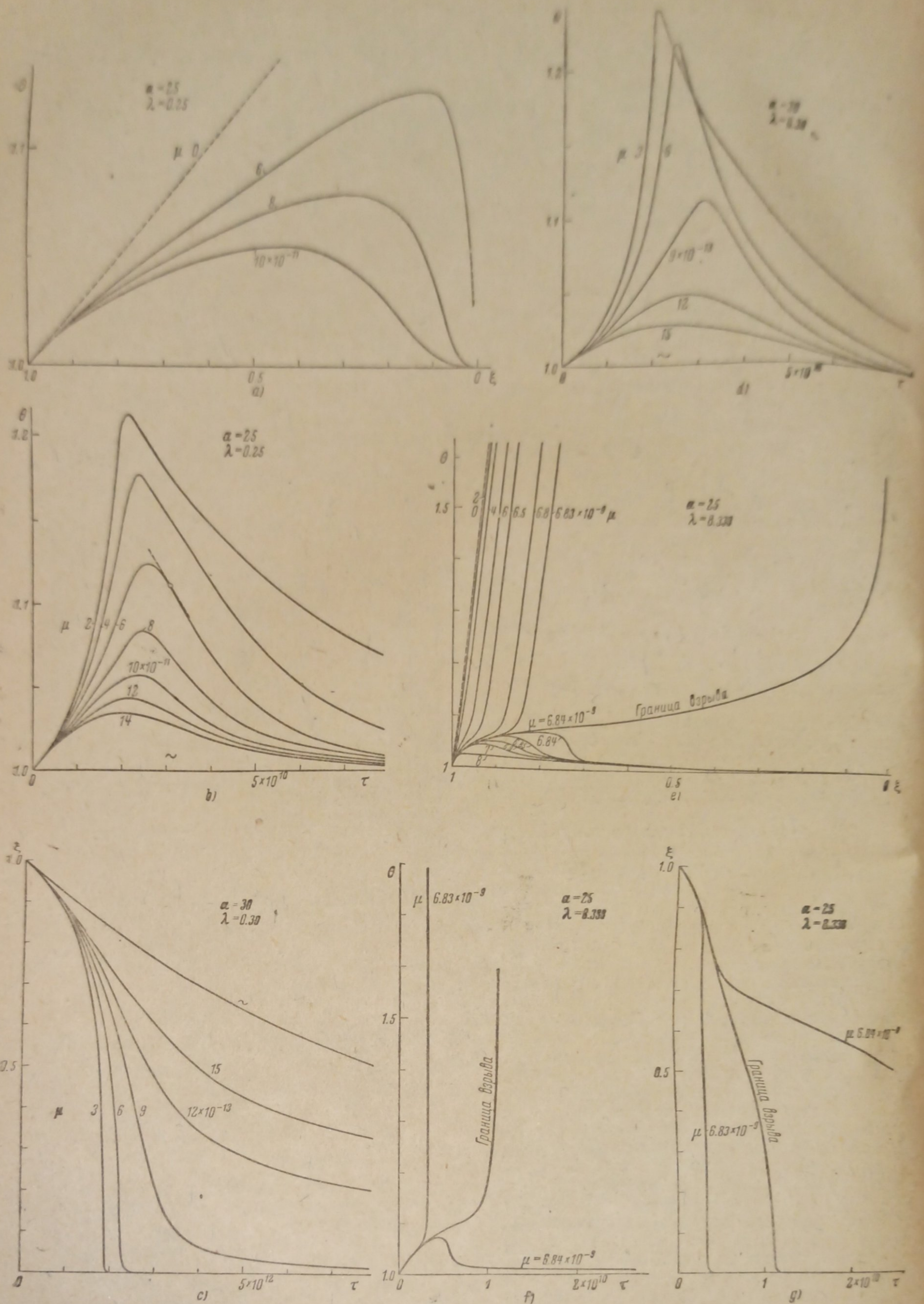


Таблица 1

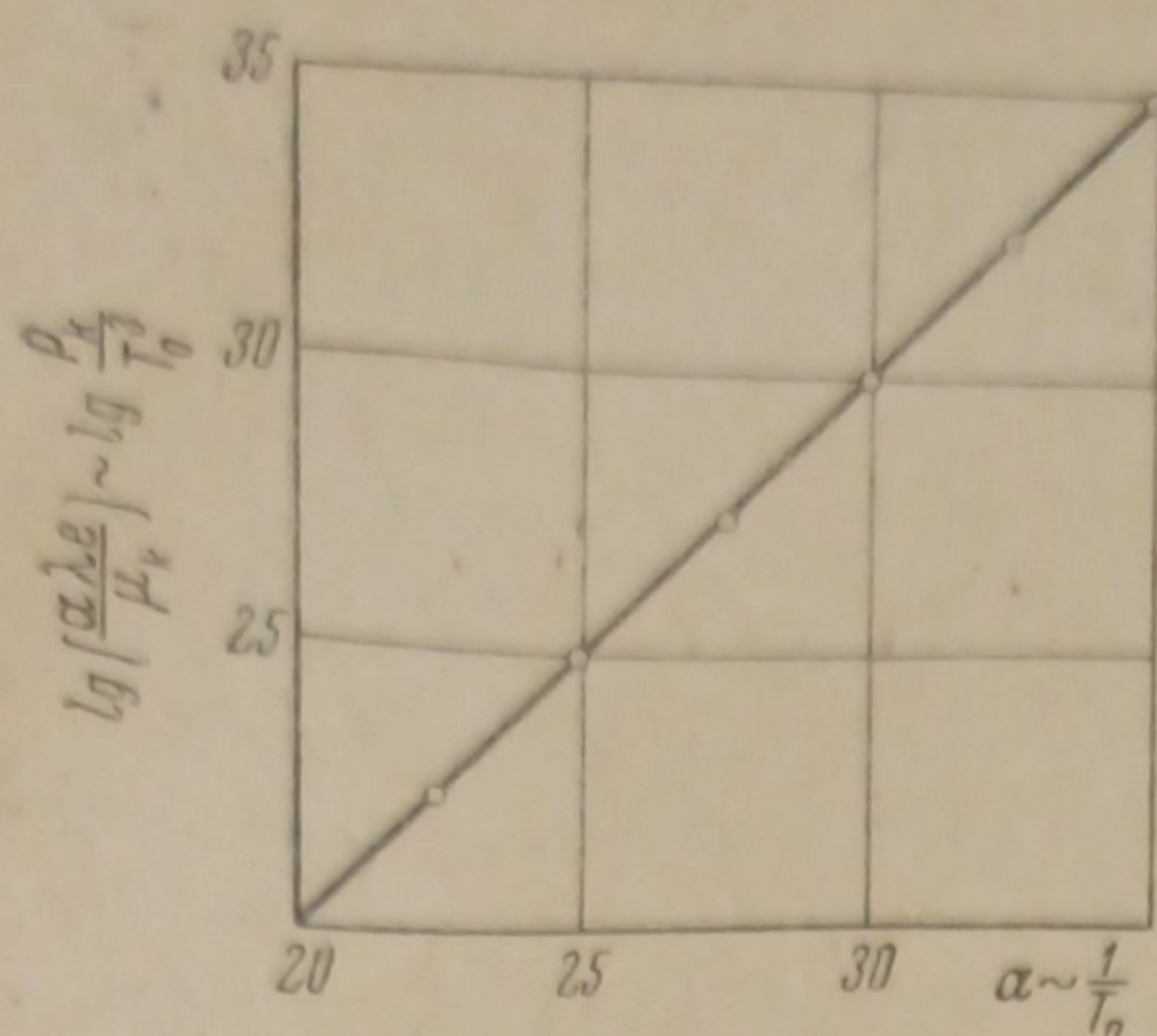


Рис. 9

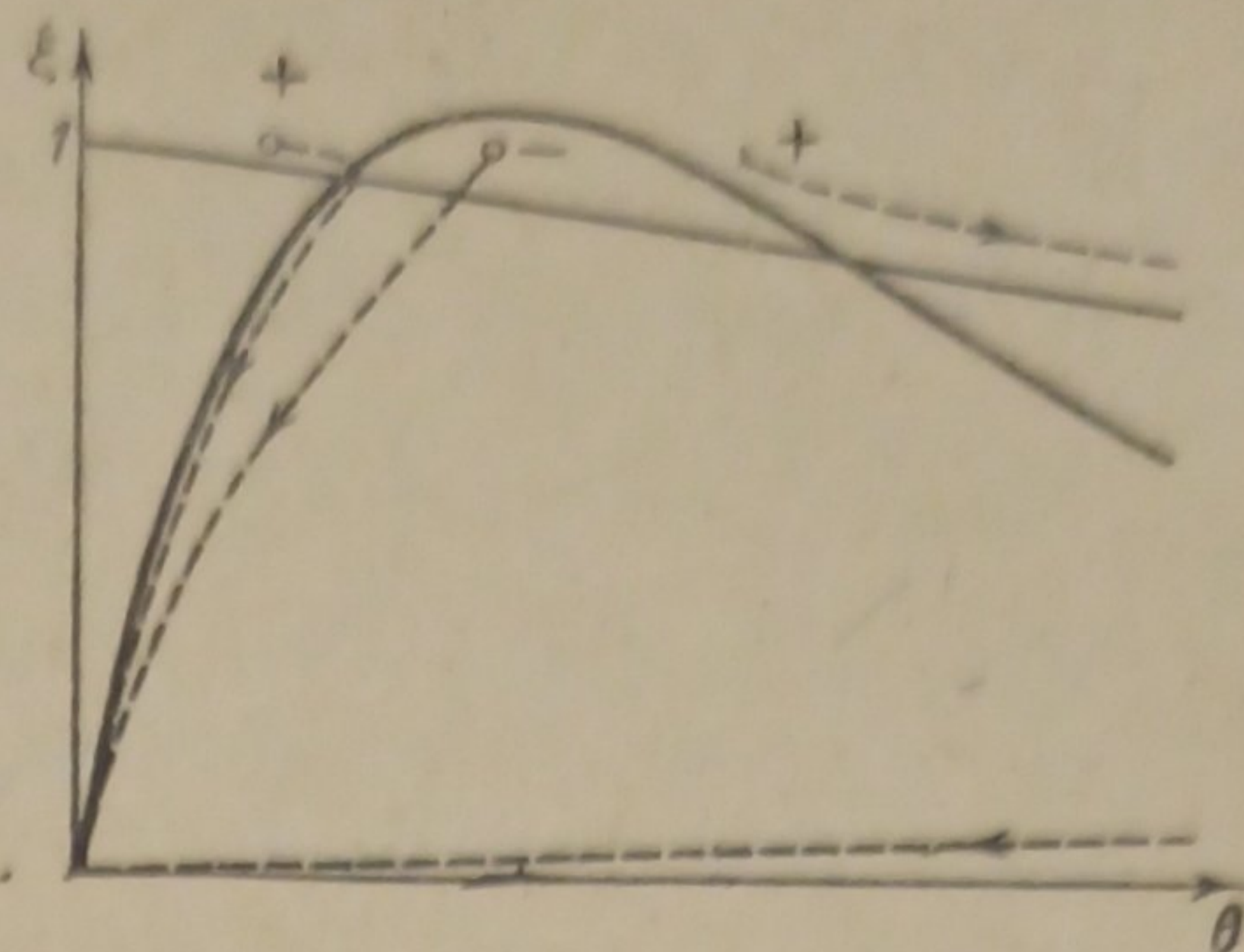


Рис. 10

на большой интервал значений $\mu \sim \frac{1}{p}$. В противоположность этому для 3-й серии при $\lambda = 8,333$ и $\alpha = 3\lambda$ мы имеем очень резкий переход при незначительном изменении μ (на 0,1 — 0,2%).

Нами были вычислены шесть серий кривых, определяющих критическое значение μ для отношения $\frac{\alpha}{\lambda} = 3$, при различных значениях α от 22,5 до 35 более точно и в большем масштабе. Это соответствует изменению начальной температуры в $\frac{35}{22,5} = 1,56$ раза для некоторой реакции с определенной энергией активации и теплотой реакции. Откладывая по оси ординат полученные значения $\lg \frac{\alpha\lambda e}{\mu_k}$, а по оси абсцисс α , мы получили прямую (рис. 9) под углом в 45° , подтверждающую логарифмические формулы (9) и (11).

Воспламенение адиабатическим сжатием

При исследовании воспламенения адиабатическим сжатием мы должны сохранить наши основные уравнения (I) и (II) и лишь изменить начальные условия. Считая, что само сжатие происходит в течение очень короткого промежутка времени, мы пренебрежем выгоранием за время сжатия. Отсчет времени мы будем производить с момента окончания сжатия. Тогда при $\tau = 0: \xi(0) = 1$, а $\Theta(0) = \Theta_0 > 1$. Разогрев при сжатии может достигнуть нескольких сот градусов и величина Θ_0 может стать равной 1,5 — 2. Изобразим попрежнему в $\Theta\xi$ плоскости демаркационную кривую (2') при $\mu > \mu_k$ (рис. 10). Характер интегральных кривых (изображенных на этом рисунке жирным пунктиром) будет зависеть от того, в какой области лежит начальная точка. Для точек, лежащих слева и справа от демаркационной линии, Θ со временем растет, а для точек, лежащих внутри этой линии, Θ со временем убывает. Поэтому, если начальная точка $\xi = 1$, $\Theta = \Theta_0$ расположена левее демаркационной линии¹⁾, то температура со временем сначала растет, интегральная кривая доходит до демаркационной линии, перерезает ее и резко поворачивает обратно. Если начальная точка лежит внутри демаркационной линии, то нет даже начального разогрева, и выгорание идет при все падающей температуре. Однако, как только Θ_0 станет больше чем Θ_A картина сразу резко меняется. Мы при этом попадаем в область положительных $\frac{d\Theta}{d\tau}$, и температура со временем рас-

¹⁾ Что соответствует очень незначительному сжатию $1 < \Theta_0 < 1 + \frac{1}{\alpha}$.

тет почти по адиабатической кривой (правая пунктирная прямая, рис. 10) до очень больших значений — происходит тепловой взрыв.

Произведенные рассуждения показывают нам, что при $\Theta_0 \gg 1 + \frac{1}{\alpha}$ условие воспламенения имеет вид:

$$\Theta_0 = \Theta(\mu), \quad (47)$$

в точности совпадающий с условием воспламенения адиабатическим сжатием без учета выгорания, установленным нами в предыдущей статье¹ [см. формулы (38) и (39)].

При $\Theta_0 < 1 + \frac{1}{\alpha}$ воспламенение возможно, если демаркационная линия лежит ниже адиабатической прямой:

$$\Theta = \Theta_0 + \lambda(1 - \xi), \quad (48)$$

и условие воспламенения примет вид:

$$\mu_k \cong \alpha[\lambda + \Theta_0 - 1]e^{1-\alpha}. \quad (49)$$

Сравнение с экспериментом

Для сравнения развитой нами здесь теории с экспериментом надо уметь найти для каждой исследуемой реакции численные значения введенных нами параметров α , λ и μ .

Измерение скорости реакции при разных температурах и при давлениях много ниже взрывного (когда реакция идет практически изотермически) позволяют определить энергию активации E и константу k мономолекулярного распада.

Тем самым определяется численное значение параметра $\alpha = \frac{E}{RT_0}$.

Для определения параметра $\lambda = \frac{q}{cT_0}$ необходимо измерить теплоемкость c и тепловой эффект q реакции. Последнее, однако, зачастую весьма затруднительно, так как при воспламенении в адиабатической бомбе могут из-за высокой температуры на основной процесс наложиться различные вторичные реакции. Для определения μ достаточно измерить время тепловой релаксации $t_c = \frac{1}{k\mu}$, введенное нами в предыдущей статье.

Измерение последнего, однако, связано с большими принципиальными затруднениями. По самому смыслу величины t_c мы должны измерять время релаксации для охлаждения спокойного, не реагирующего нагретого исходного продукта реакции, помещенного в более холодный сосуд, стенки которого поддерживаются при температуре T_0 . Неверно было бы измерять время охлаждения после вспышки, так как после воспламенения мы имеем продукт с иной удельной теплоемкостью, чем исходный. Неверно также определять время прогрева холодного газа, впущенного в сосуд, стенки которого нагреты до температуры T_0 , так как при впуске газ интенсивно движется и перемешивается, что сильно улучшает теплообмен. Методика измерения величины t_c и вопросы о зависимости t_c от температуры, давления, формы и размеров сосуда разработаны в нашем Институте.

Не зная точных значений λ и μ , мы будем лишены возможности проверки численных закономерностей (8), (15) и (29) и вынуждены ограничиться лишь качественными их формулировками, как например, формула (11).

Для полного сравнения теории с опытом мы должны измерить следующие зависимости.

1. Зависимость границы воспламенения от температуры, давления и условий теплоотдачи (формы и размеров сосуда). Проверить формулы (8) — (11) работы.

2. Зависимость периода индукции при постоянной температуре от давления ($p > p_k$) и предельного периода индукции ($p \gg p_k$) от температуры. Проверить формулы (29) и (28) работы.

3. Влияние инертных примесей на границу воспламенения и параллельно на период индукции. Проверить высказанные в предыдущей статье утверждения о практической независимости парциального давления реагирующего вещества при взрыве и о линейной зависимости периода индукции от количества инертной примеси.

4. Кинетику реакции и разогрева при давлениях несколько ниже взрывного. Измерить максимальную температуру Θ_m , ее зависимость от давления и сравнить полученные результаты с формулой (15) статьи.

5. Произвести воспламенение адиабатическим сжатием, измерить границу воспламенения и период индукции и сравнить их с нашими формулами (39), (40) и (44), (46) предыдущей работы и формулой (49) этой статьи.

Только в 1935/36 г. появились первые исчерпывающие экспериментальные исследования, посвященные тепловому взрыву мономолекулярных реакций. Это три статьи Райса с сотрудниками² и работы А. Я. Аппина³ и В. Боболева. К сожалению, однако, ни в одной из работ не была выполнена полностью намеченная выше подробная программа исследований.

Заключение

В развитие предыдущей работы нами произведен учет выгорания и уточнены зависимости для границы воспламенения и периода индукции у мономолекулярных реакций. Полученные результаты сравнены с экспериментом.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить нашу благодарность Н. Н. Семенову и Ю. Б. Харитону, ценными советами которых мы имели возможность пользоваться при выполнении этой работы.

Ленинград
Институт химической физики
1936 г.

Поступило в редакцию
19 января 1939 г.

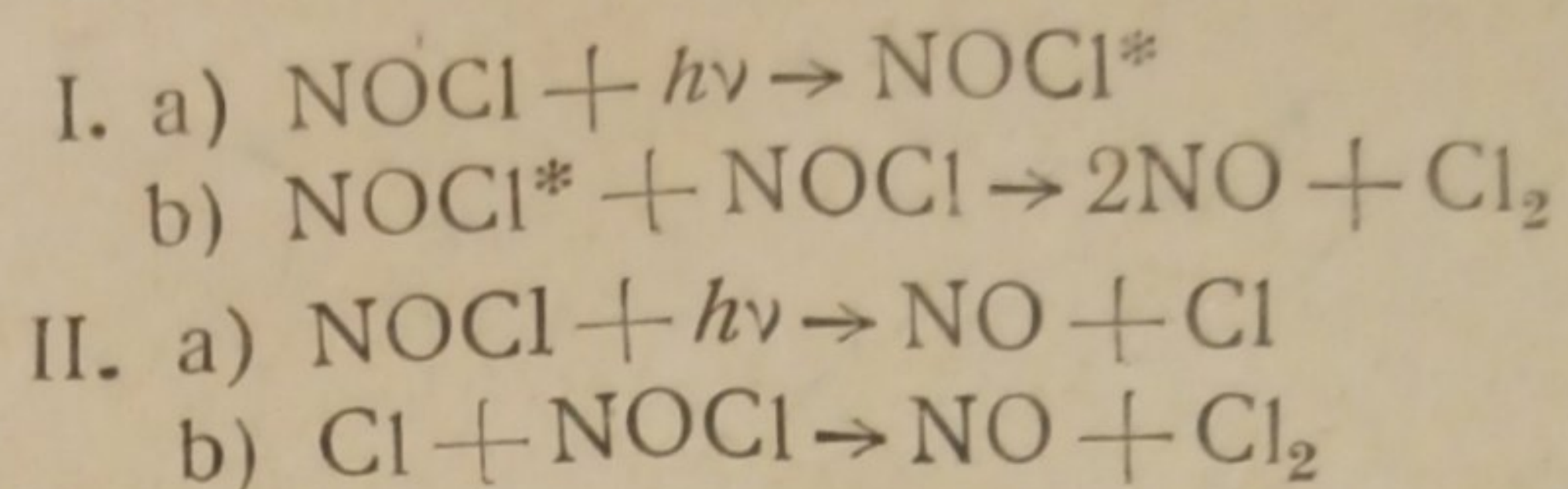
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Тодес, Журнал физич. химии, 13, 868, 1939.
2. А. О. Allen а. О. К. Rice, J. Am. Chem. Soc., 57, 310, 1935; Н. С. Campbell а. О. К. Rice, J. Am. Chem. Soc., 57, 1044, 1935; О. К. Rice, А. О. Allen а. Н. С. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 57, 2212, 1935.
3. А. Аппин, О. Тодес, Ю. Харитон, Журнал физич. химии, 8, 866, 1936.

О МЕХАНИЗМЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ХЛОРИСТОГО НИТРОЗИЛА

Г. Л. Натансон

Фотохимическое разложение хлористого нитрозила было наиболее подробно изучено Кистяковским¹. Последний нашел, что квантовый выход разложения в области длин волн от 635 до 365 $m\mu$ равен 2 и остается постоянным при изменении давления NOCl от 685 до 87 mm , а также при прибавлении семикратного избытка азота. Найденная величина квантового выхода могла быть объяснена следующими двумя механизмами:



При исследовании спектра поглощения NOCl Кистяковский нашел, что он состоит из многочисленных полос с неотчетливой линейчатой структурой. Это заставило его прийти к заключению, что разложение NOCl идет по I механизму¹). Однако независимость квантового выхода от давления NOCl и особенно от присутствия постороннего газа, как это уже было указано некоторыми авторами^{2, 3}, плохо согласуется с этим заключением.

В связи с этим представляло интерес расширить данные Кистяковского и измерить квантовый выход фотохимического разложения NOCl при большем избытке посторонних газов и при более низких давлениях NOCl , а также проверить его спектроскопические данные, чтобы, таким образом, прийти к более ясному представлению о механизме реакции.

Разложение NOCl проводилось, главным образом, в параллельном пучке монохроматического света ртутно-кварцевой дуги Негеaus, горящей в положении «end on». Постоянство источника света контролировалось при помощи амперметра и реостата. Линии Hg-спектра выделялись при помощи жидкостных фильтров.

В некоторых опытах источником света служила газополная кинолампа с вольфрамовой нитью мощностью 1 kW. В этих случаях употреблялись фильтры из растворов патентблау, нафтолгельб и CuSO_4 , выделявшие область спектра между 460 и 535 $m\mu$.

¹) Вторым аргументом Кистяковского в пользу механизма I заключался в том, что энергия наименьшего кванта света, вызывавшего в его опытах фоторазложение, была меньше 46,4 Kal , значения, соответствующего по его вычислению теплоте диссоциации NOCl на NO и Cl . Однако, как это уже отметили Бэйли и Касси², Кистяковский ошибочно принял, что теплота образования NOCl из NO и Cl в 18 Kal относится к одной молекуле NOCl , в то время как эта величина в действительности относится к образованию двух молекул NOCl . Поэтому истинная теплота диссоциации NOCl на NO и Cl равна 38 Kal , т. е. меньше энергии кванта в 635 $m\mu$ (44,7 kal).

Реакционный сосуд представлял собой стеклянную трубку длиной 137 мм и диаметром 20 мм с впаянными плоскими стеклянными окошками. Реакционный сосуд помещался в водяной термостат, поддерживавшийся при температуре 25°C , и соединялся через один кран с резервуаром хлористого нитрозила, а через другой со стеклянным мембранным манометром. Для вымораживания NOCl , необходимого при измерении поглощения, служил выведенный наружу термостата узкий отросток. Все краны, подвергавшиеся действию NOCl , смазывались смазкой Вурцеля⁴, приготовленной обработкой хлором и хлористым нитрозилем смеси стеарина с парафином при $150\text{--}180^{\circ}\text{C}$.

Хлористый нитрозил готовился прямым синтезом из чистых NO и Cl_2 путем многократного замораживания смеси, содержащей избыток NO , и последующего откачивания непрореагировавшей NO при вымораживании NOCl смесью углекислоты с ацетоном. Хлор брался из бомбы (электролитический), конденсировался в ловушке, охлаждаемой смесью углекислоты с ацетоном, и перегонялся в вакууме. NO получалась по Нойесу⁵ действием H_2SO_4 на NaNO_2 и очищалась пропусканием через конц. H_2SO_4 и через ловушку, охлаждаемую смесью углекислоты с ацетоном.

Азот для опытов в присутствии постороннего газа готовился из азидов натрия, углекислота бралась из бомбы и очищалась пропусканием над P_2O_5 и перегонкой в вакууме.

Изменение давления в ходе реакции прослеживалось при помощи стеклянного мембранного манометра по Гладышеву и Сыркину⁶ с налитым поверх мембраны монобромнафталином. Положение мениска последнего в капилляре контролировалось отсчетным микроскопом с окулярным микрометром с делениями через 0,1 мм. Мембранный манометр служил в качестве нуль-инструмента и помещался в одном термостате с реакционным сосудом. Компенсирующее давление измерялось при помощи закрытого Hg -манометра, а небольшие изменения давления во время реакции измерялись при помощи дифференциального U-образного монобромнафталинового манометра, одно колено которого было соединено с баллоном, объемом 1000 см^3 , помещенным в том же термостате, что и реакционный сосуд, чем достигалось компенсирование возможных температурных колебаний. Отсчет по дифференциальному манометру делался при помощи лупы. Точность отсчета манометрической системы достигала 0,01 мм Hg .

Поправки на обратную темновую реакцию определялись эмпирически и были малы по величине потому, что система находилась всегда вблизи от равновесия.

При низких давлениях вводилась поправка на изменение поглощения во время реакции. Так как процент поглощения при этом был мал, то поглощенная энергия и, следовательно, скорость изменялись пропорционально концентрации NOCl . Поэтому скорость, соответствующую измеренному начальному поглощению, можно было вычислить из убыли NOCl за время опыта по уравнению для скорости мономолекулярной реакции.

Измерения лучистой энергии производились при помощи термостолбика ВЭИ, воспринимающая поверхность которого состояла из 9 расположенных в горизонтальный ряд листочков, шириной 2 мм и высотой 3 мм каждый, с расстояниями между ними в 0,25 мм. При помощи диафрагмы, укрепленной непосредственно на окошке термостолбика, только 5 листочков из 9 были выделены для измерений, так как проверка показала, что 1 листочек с одного края и 3 с другого оказались сильно отличающимися по своей чувствительности от остальных. Таким образом, использовавшаяся воспринимающая поверхность термостолбика представляла собой полосу высотой 3 мм и шириной 11 мм, колебания чувствительности вдоль которой не превышали 10%.

Термостолбик был соединен с чувствительным зеркальным гальванометром, отсчет показаний которого производился объективным методом. Калибровка термостолбика производилась при помощи свечи Гефнера (амил-ацетат фирмы А. Krauss «für photometrische Zwecke») с соблюдением предосторожностей, указанных Герлахом⁷. Энергии в 1 свечу на расстоянии 1 м ($900\text{ эрг/сек}\cdot\text{см}^2$) соответствовало отклонение гальванометра в 65 делений шкалы.

Вследствие неравномерности распределения энергии вдоль сечения пучка света и малой величины воспринимающей поверхности термостолбика, по сравнению с сечением пучка, измерение энергии производилось путем интегрирования отсчетов, получаемых при передвижении термостолбика вдоль сечения пучка. Для этого термостолбик укреплялся на штативе, при помощи которого можно было производить его микрометрическое передвижение в вертикальном и горизонтальном направлении. Сечение пучка разбивалось в вертикальном направлении на три части, соответствующие длине, воспринимающей полосы термостолбика. Каждая часть интегрировалась отдельно, путем вертикального перемещения термостолбика, причем отсчет брался через каждые 2,5 мм. Сумма трех отсчетов, соответствовавших одина-

ковому вертикальному перемещению термостолбика (эти три положения представлены на рис. 1) откладывалась на график, как функция вертикального перемещения термостолбика. Затем определялась планиметрически площадь S полученной кривой.

Обозначим теперь через l ширину воспринимающей полоски термостолбика, а через Δx ее высоту. Пусть A будет отклонение гальванометра, соответствующее определенному положению термостолбика. Нетрудно видеть, что для любого положения термостолбика, в том числе и для тех, при которых освещается лишь часть поверхности листочков, количество энергии, падающей на термостолбик в 1 сек.,

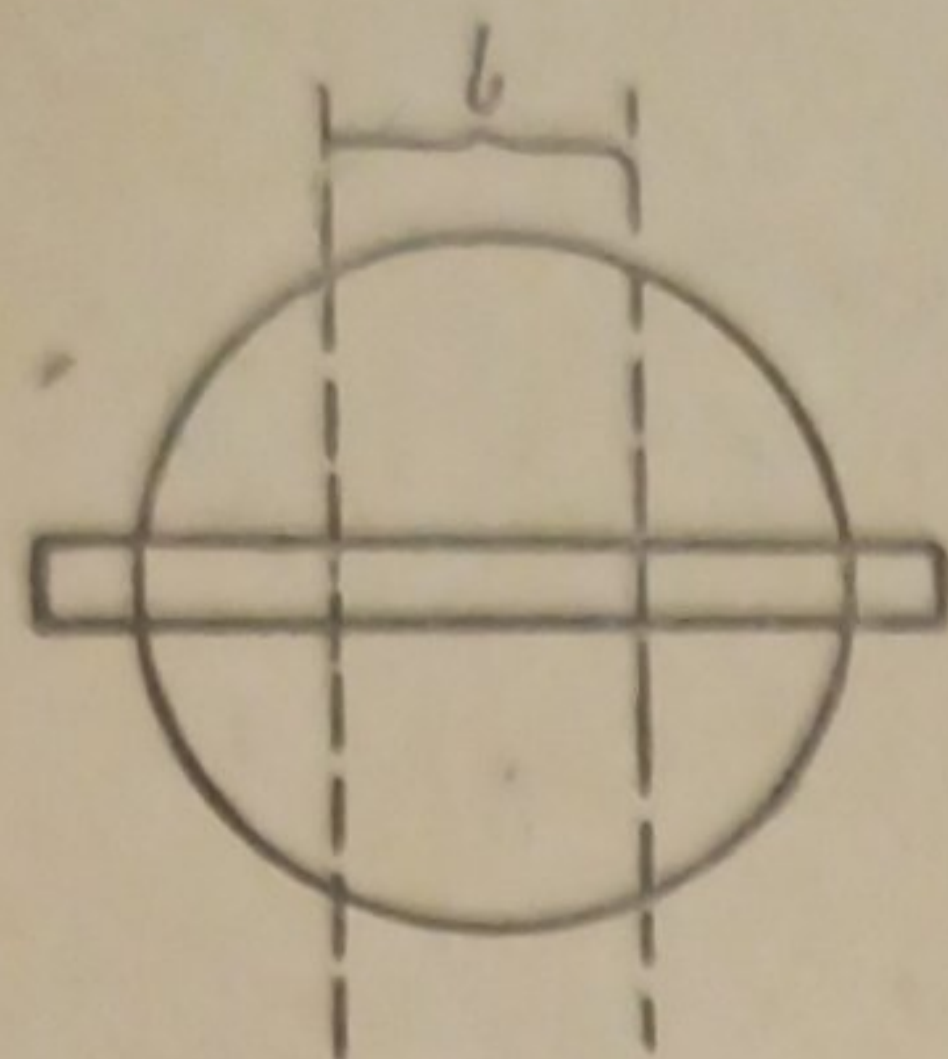


Рис. 1

равно $900 \frac{A}{65} l \Delta x$. Передвигая последовательно термостолбик по всему сечению пучка, мы получим, что общая энергия пучка E равна $\sum 900 \frac{A}{65} l \Delta x$. Заменяя теперь сумму $\sum A \Delta x$ через интеграл $\int A dx$ и замечая, что $\int A dx$ есть как раз найденная нами экспериментально площадь кривой S , получим окончательно $E = \frac{900}{65} l S$ эрг.

В опытах с немонахроматическим излучением количество поглощенных квантов

$$E = \frac{\int_0^{\infty} J_{\nu} d\nu}{h\nu}$$

вычислялось, как $\frac{\int_0^{\infty} J_{\nu} d\nu}{\int_0^{\infty} J_{\nu} d\nu}$, где E — общее количество поглощенной энергии, а J_{ν} ,

есть относительная интенсивность поглощенного света частоты ν . Значения J_{ν} определялись из кривой распределения интенсивности источника по спектру, вычисленной в предположении, что его цветная температура равна 2900°K , и из кривых поглощения фильтров и хлористого нитрозила, измеренных на спектрофотометре Кениг — Мартенса. Величины интегралов определялись графически.

Таблица 1

Длина волны в μ	Давление NOCl в мм Hg	Скорость разложения NOCl		Количество поглощенной энергии $N/h\nu$ в $\text{час} \cdot 10^6$	Квантовый выход
		Увелич. давления в мм^2 бром- нафталина в час	Убыль NOCl, мо- лей в $\text{ч} \cdot 10^6$		
405	103	5,05	7,47	3,49	2,14
405	103	4,95	7,34	3,48	2,11
405	103	5,05	7,47	3,57	2,09
436	103	14,3	22,2	9,95	2,13
436	103	14,5	21,5	9,95	2,16
436	103	14,9	22,0	10,37	2,12
546	103	3,50	5,21	2,27	2,30
546	103	3,35	4,94	2,30	2,15
546	103	3,35	4,94	2,22	2,22
436	25,0	4,60	6,80	3,07	2,21
436	25,0	4,50	6,67	2,99	2,23
436	25,0	4,40	6,54	2,86	2,28
436	7,2	1,49	2,20	1,02	2,16
436	7,2	1,13	1,67	0,82	2,05
436	7,2	1,22	1,80	0,84	2,14
460—535	7,2	0,95	1,40	0,67	2,08
460—535	7,2	0,81	1,20	0,58	2,09
460—535	9,4 NOCl + 515 N_2	1,40	2,03	0,94	2,16
460—535	9,4 NOCl + 515 N_2	1,53	2,23	1,07	2,08
436	9,4 NOCl + 515 N_2	1,85	2,74	1,34	2,05
436	9,4 NOCl + 515 N_2	2,25	3,34	1,58	2,11
436	9,4 NOCl + 515 N_2	1,67	2,47	1,10	2,25
436	13,0 NOCl + 643 CO_2	2,88	4,27	2,10	2,04
436	13,0 NOCl + 643 CO_2	2,03	3,00	1,42	2,11
436	13,0 NOCl + 643 CO_2	2,39	3,54	1,70	2,08

Поправки на отражение от задних стенок реакционного сосуда и термостата принимались в 10%.

Полученные результаты опытов собраны в табл. 1.

Средняя величина квантового выхода из всех опытов равна 2,14, т. е. на 7% отличается от теоретической величины 2,00, что указывает на наличие некоторой систематической ошибки опыта. Существенно, что величина квантового выхода не изменяется в пределах ошибок опыта при разбавлении NOCl 50-кратным избытком N_2 или CO_2 , а также при понижении давления NOCl до 7,2 мм. Независимость квантового выхода от столь большого избытка постороннего газа очень трудно согласовать со схемой реакции, идущей через возбуждение молекулы, принятой Кистяковским. Что же касается неизменяемости квантового выхода при понижении давления, то полученные экспериментальные результаты можно согласовать с данной схемой, только приняв достаточно большую продолжительность жизни возбужденной молекулы NOCl. Действительно в случае механизма I

$$-\frac{d(NOCl)}{dt} = J_{abs} \cdot \gamma = k(NOCl^*)(NOCl),$$

где γ —квантовый выход.

При стационарном состоянии:

$$(NOCl^*) = \frac{2J_{abs}}{k(NOCl) + 2k'},$$

где $k' = \frac{1}{\tau}$, а τ есть средняя продолжительность жизни возбужденной молекулы NOCl*. Отсюда квантовый выход:

$$\gamma = \frac{2k(NOCl)}{k(NOCl) + 2k'}.$$

При $k' \ll k$ квантовый выход $\gamma = 2$.

Приняв, что реакция между возбужденной и невозбужденной молекулами NOCl идет при каждом кинетическом столкновении и что диаметр столкновения равен $3,2 \cdot 10^{-8}$ см, получим

$$\gamma = \frac{19,8 \cdot 10^6 p \tau}{9,9 \cdot 10^6 p \tau + 2},$$

где p — давление NOCl в мм, откуда

$$\tau = \frac{2\gamma}{9,9 \cdot 10^6 p (2 - \gamma)}.$$

По этой формуле можно на основании результатов наших опытов определить нижнюю границу величины τ . Принимая, что при наименьшем изученном давлении NOCl в 7,2 мм отклонение от средней определенной величины γ не превышало 5%; т. е. $\gamma \geq 1,9$, получим:

$$\tau \geq \frac{3,8}{9,9 \cdot 10^6 \cdot 7,2 \cdot 0,1} = 0,53 \cdot 10^{-6} \text{ сек.}$$

Если реакция Ib идет не при каждом столкновении, то величина τ будет еще больше, изменяясь обратно пропорционально вероятности превращения.

Полученная величина продолжительности жизни возбужденной молекулы NOCl значительно выше нормальной продолжительности жизни электронно-возбужденной молекулы (10^{-8} сек.). Во всяком случае при такой большой продолжительности жизни возбужденной молекулы спектр поглощения NOCl должен был бы иметь резкую линейчатую структуру. Между тем Кистяковский обнаружил лишь весьма неотчетливую линейчатую структуру спектра. В связи с этим нами было произведено исследование спектра поглощения NOCl, результаты которого оказались в противоречии с данными Кистяковского.

Спектр поглощения NOCl был изучен впервые Магнанини⁸. Последний нашел, что он имеет в области 630—530 μ шесть размытых полос поглощения, не показывающих никаких следов структуры и напоминающих полосы поглощения жидкостей. При длинах волн короче 530 μ полосатая структура вовсе не обнаруживалась. Кистяковский исследовал спектр поглощения NOCl на спектрографе с плоской дифракционной решеткой и дисперсией в первом порядке 3,5 Å на 1 мм. Он нашел, что «спектр состоит в длинноволновой области из многочисленных вполне различных полос, которые при переходе к более коротким волнам постепенно становятся все менее и менее различимыми, так что спектр приобретает все более и более сплошной характер. В области 4000—4500 Å только при помощи контрастной фотографической пластинки и в случае особо подходящей концентрации NOCl можно было обнаружить существование полос». В области длин волн короче 330 μ полосатая структура спектра вовсе не обнаруживалась.

Для анализа тонкой структуры спектра Кистяковским была исследована область между 410 и 435 μ в отражении третьего порядка, т. е. при дисперсии 1,17 Å на 1 мм. При этом им была обнаружена очень слабая линейчатая структура, о характере которой дает представление рис. 2, на котором показан приведенный Кистяковским результат микрофотометрирования пластинки. Вертикальными чертами обозначены на этом рисунке положения линий, зафиксированные Кистяковским в результате визуального изучения пластинки.

Мы исследовали спектр поглощения NOCl в области 630—400 μ на большом трехпризменном спектрографе Цейсса, дававшем в фиолетовой части дисперсию 5 Å на 1 мм, а в желтой—23 Å на 1 мм. Давление NOCl менялось от 18 до 617 мм, толщина абсорбционного слоя доходила до 25 см. Полученные результаты полностью согласуются с данными Магнанини и противоречат результатам Кистяковского. В длинноволновой части спектра нами было обнаружено

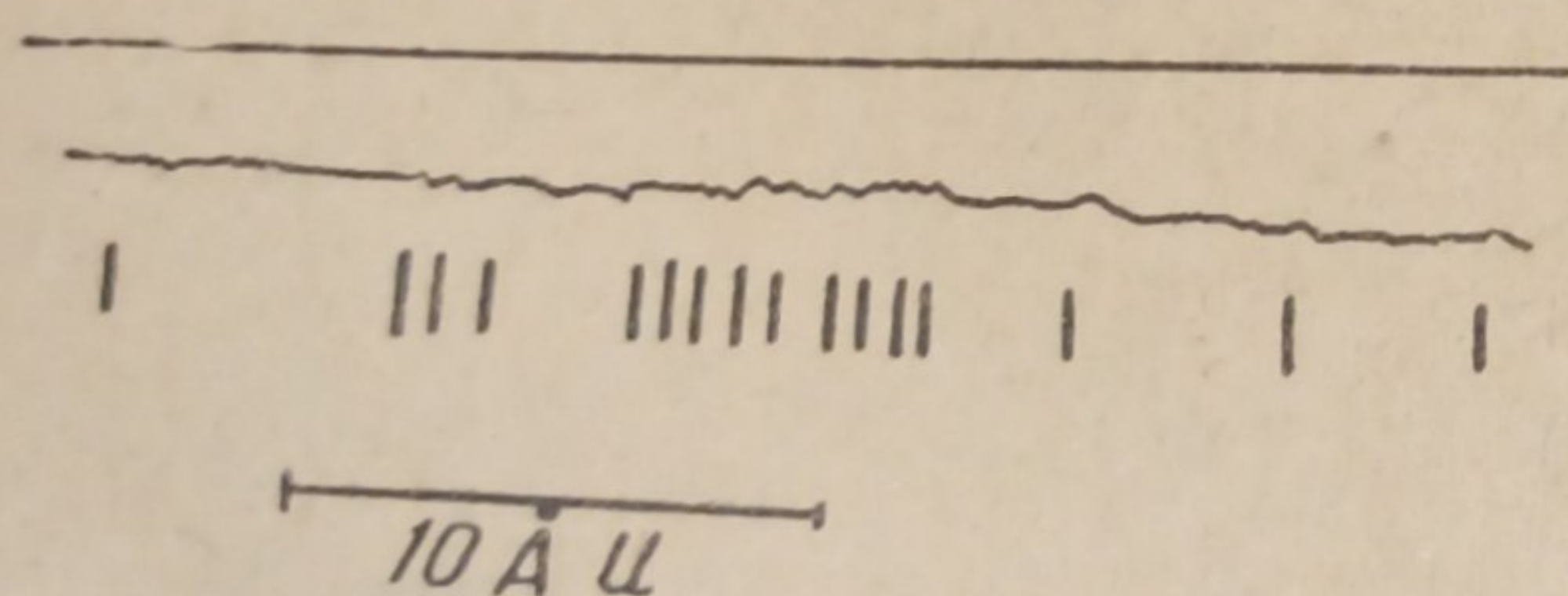


Рис. 2.

в согласии с Магнанини шесть расплывчатых диффузных полос поглощения при 618, 603, 587, 561, 549 и 537 μ (рис. 3). В области длин волн короче 530 μ ни при каких условиях не удалось обнаружить существования полос. Спектр поглощения исследовался также в области 410—470 μ на установке с большой вогнутой дифракционной решеткой в ГОИ¹⁾ (Ленинград), дающей в спектре 1-го порядка дисперсию в 1,3 Å на 1 мм. И в этом случае ни при каких условиях не было обнаружено никаких следов структуры.

¹⁾ В связи с этим выражаю глубокую благодарность заведующему спектроскопической лабораторией ГОИ проф. С. Э. Фришу и сотруднику лаборатории Ф. М. Герасимову.

Наличие дискретной структуры в области волн короче 530 μ в опытах Кистяковского следует, повидимому, приписать присутствию незначительных следов NO_2 в приготовленном им газе. Кистяковский готовил хлористый нитрозил нагреванием нитрозилсерной кислоты с хлористым натрием. Этот метод согласно ряду авторов^{2,9} дает продукт, загрязненный NO_2 , N_2O_3 и другими примесями. Очистка путем фракционированной перегонки, которую применял Кистяковский, не может служить действительным средством очистки газа от NO_2 , особенно если она присутствует в смеси с N_2O_3 , вследствие близости кривых упругости пара этих веществ

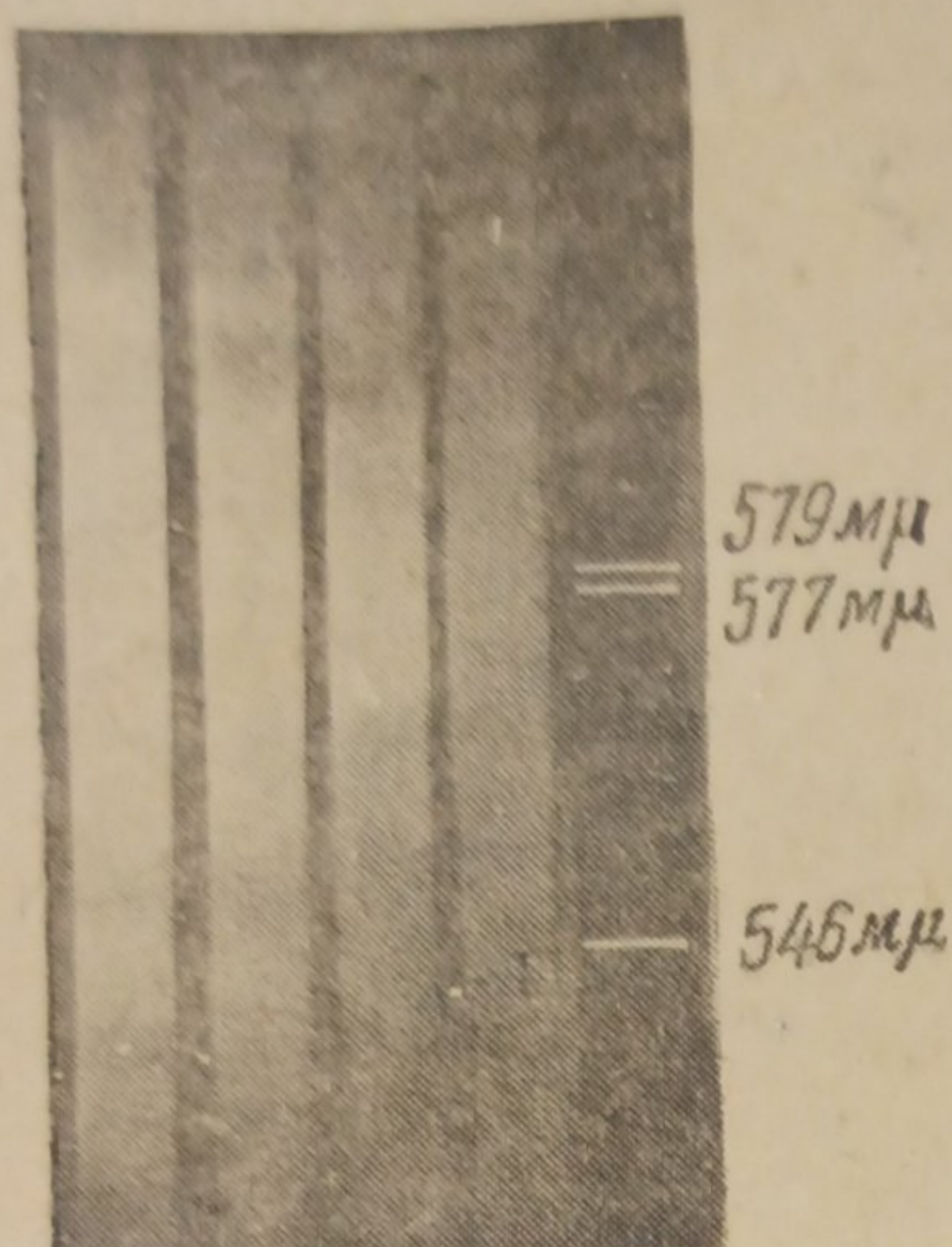


Рис. 3

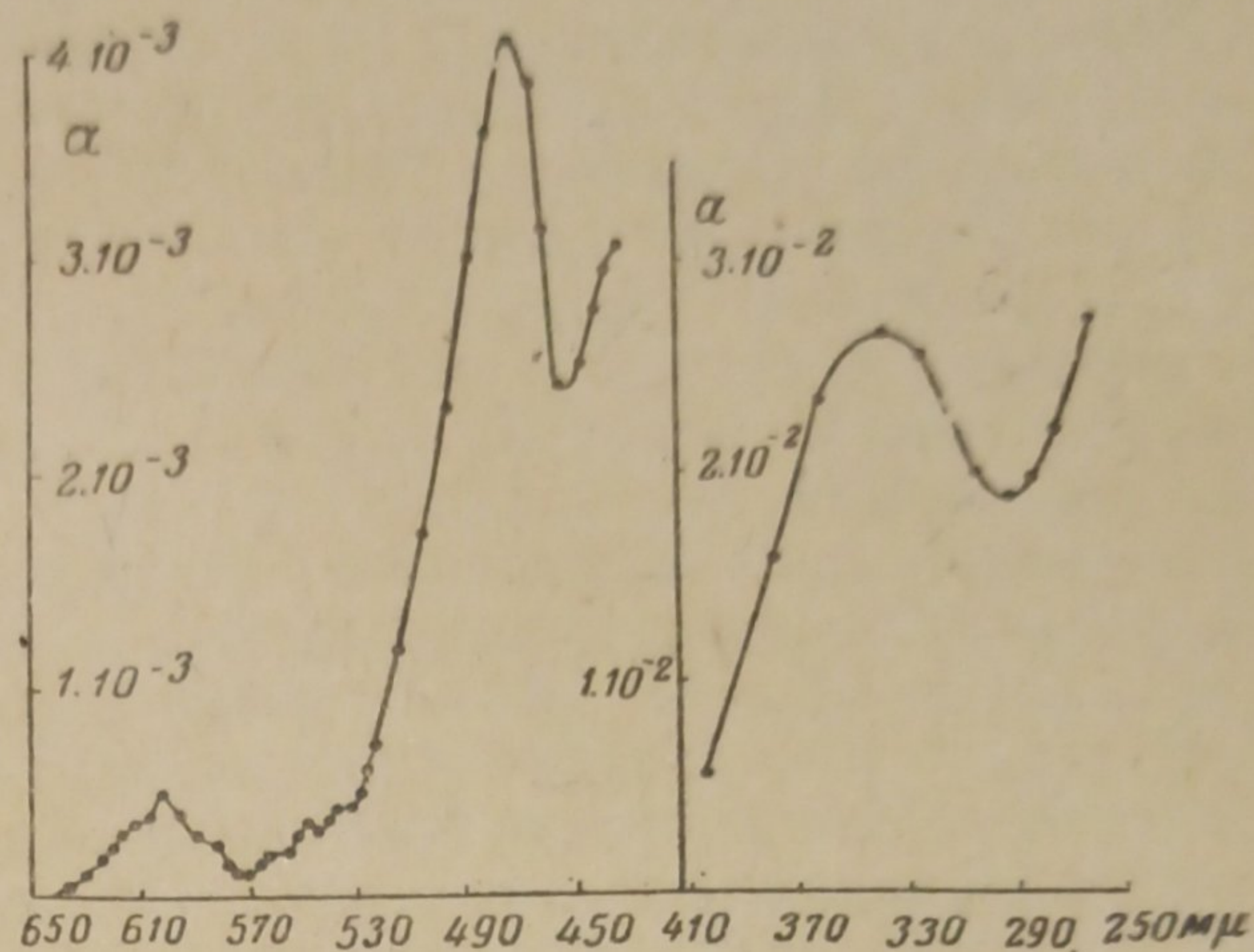


Рис. 4. $\alpha = \frac{1}{pd} \lg \frac{J_0}{J}$, где p выражено в см Hg при 25°, а d — в см

и хлористого нитрозила. О невозможности полной очистки NOCl от примеси NO_2 и N_2O_3 упоминает и Гюйи⁹. Для оценки процентного содержания примеси NO_2 , которое может вызвать появление слабой структуры в спектре поглощения NOCl , мы произвели сравнение коэффициентов поглощения NO_2 и NOCl . На рис. 4 изображена кривая поглощения NOCl , измеренная в видимой части на спектрофотометре Кениг—Мартенса, а в ультрафиолете—при помощи фотографической фотометрии. Сравнение поглощения NOCl с поглощением NO_2 , измеренным тоже при помощи спектрофотометра Кениг—Мартенса, показало, что коэффициент поглощения NO_2 в видимой области в 15—60 раз превышает коэффициент поглощения NOCl . При этом надо учесть, что измерение на спектрофотометре поглощения NO_2 дает сглаженную усредненную величину коэффициента поглощения, которое на самом деле значительно сильнее в резких линиях поглощения NO_2 и ослаблено между ними. Из этого сравнения видно, что присутствия малых долей процента NO_2 в хлористом нитрозиле вполне достаточно для обнаружения в спектре дискретной структуры.

Мы приходим, таким образом, к выводу, что спектр поглощения NOCl в области короче 530 μ является сплошным, что указывает не на образование возбужденной молекулы, а на процесс первичной диссоциации (IIa). С этим хорошо согласуются результаты измерений квантового выхода в присутствии избытка постороннего газа и при пониженных давлениях NOCl .

В более длинноволновой области, где имеются размытые полосы поглощения, характер спектра тоже указывает на процесс распада молекулы, который, однако, здесь происходит не непосредственно

вслед за поглощением кванта света, а через некоторый промежуток времени, обуславливающий квантование колебательной энергии. В отличие от двухатомных молекул, для которых таким процессом может явиться только обычная «электронная преддиссоциация», для многоатомных молекул такой распад может происходить и в результате «колебательной преддиссоциации» («Prädissoziation durch Schwingung», согласно терминологии Герцберга¹⁰), на возможную роль которой в фотохимических процессах указал впервые Райс¹¹. Отличие между этими двумя типами преддиссоциации сводится к тому, что в первом случае распад происходит при переходе возбужденной молекулы с одной потенциальной поверхности на другую в состояние с равной энергией, но отталкивательного характера. В случае колебательной преддиссоциации распад происходит при переходе молекулы из одного колебательного состояния в другое, равной энергии и соответствующее ее диссоциации, но находящееся на той же потенциальной поверхности, т. е. принадлежащее к тому же электронному терму. Возможность такого распада имеет место в многоатомной молекуле всегда, когда общий запас колебательной энергии в молекуле больше, чем это соответствует разрыву одной какой-либо связи. Колебательная преддиссоциация происходит тогда в результате перераспределения энергии по связям, приводящего к разрыву наиболее слабой связи и распаду молекулы.

Различие в характере спектра поглощения для этих двух типов преддиссоциации в общем случае должно сводиться к тому, что при электронной преддиссоциации с увеличением количества колебательной энергии в возбужденной молекуле, т. е. при переходе к более коротким волнам, полосы должны снова начать обнаруживать ротационную структуру, так как вероятность перехода на отталкивательную поверхность при увеличении скорости прохождения линии пересечения поверхностей должна уменьшаться. В случае колебательной преддиссоциации, наоборот, с увеличением общего запаса колебательной энергии продолжительность жизни возбужденной молекулы до момента распада уменьшается, и полосы поглощения при переходе к более коротким волнам должны становиться все более и более размытыми.

Другим различием между двумя типами преддиссоциации многоатомных молекул является то, что электронная преддиссоциация может быть чувствительной к влиянию таких факторов, как присутствие постороннего силового поля, так как эти факторы могут влиять на вероятность перехода с одной потенциальной поверхности на другую и таким образом — на продолжительность жизни возбужденной молекулы до момента распада. В случае же колебательной преддиссоциации влияние таких факторов не будет иметь места, так как в этом случае продолжительность жизни возбужденной молекулы до момента распада будет определяться только временем, необходимым для того, чтобы молекула с несколькими степенями свободы колебаний приняла нужную для распада конфигурацию (ср. Франк, Шпонер и Теллер¹²).

Это время, в течение которого происходит необходимое для распада молекулы перераспределение энергии по связям, может значительно превысить время, необходимое для проявления дискретной структуры спектра. Так, Поляни и Вигнер¹³, рассматривавшие колебательную преддиссоциацию, как результат интерференции колебаний, определили продолжительность жизни молекулы до момента ее распада в 10^{-13} — 10^{-14} сек., время сравнимое с периодом колебаний молекулы. Розен¹⁴ дал приближенный квантово-механический расчет продолжительности жизни трехатомной линейной молекулы до момента ее распада, в зависимости от первоначального распре-

деления энергии по степеням свободы. Для вероятности перехода молекулы ABC из состояния, в котором возбуждено m колебательных квантов по связи AB и p колебательных квантов по связи BC , в состояние, при котором возбуждено n колебательных квантов по связи AB ($n < m$), а связь BC разрывается, он дает следующее выражение:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4h\mu_1 a_2^2 (k_1 - p) (k_2 - m) (k_2 - n) m! [k_1!]^2 (2k_2 - m)!}{m_2^2 p! n! (2k_1 - p)! (2k_2 - n)!},$$

где μ_1 — приведенная масса молекулы BC , m_2 — масса атома B , a_2 — константа уравнения Морзе для молекулы AB , k_2 и k_1 — максимальные колебательные квантовые числа молекул AB и BC .

Если общее количество колебательной энергии молекулы ABC равно E , то справедливо выражение:

$$E = \frac{a_2^2 h^2}{8\pi^2 \mu_2} \left[\left(k_2 + \frac{1}{2} \right)^2 - (k_2 - m)^2 \right] + \frac{a_1^2 h^2}{8\pi^2 \mu_1} \left[\left(k_1 + \frac{1}{2} \right)^2 - (k_1 - p)^2 \right],$$

откуда для каждого возможного m (при данном E) вычисляется ближайшее целочисленное p , а n есть наибольшее значение m , для которого получается мнимое значение p , т. е. наступает диссоциация.

Чтобы показать, хотя бы в порядке грубой ориентировки, что величина продолжительности жизни молекулы до момента ее колебательной преддиссоциации достаточна для проявления дискретной структуры спектра, применим формулу Розена к возбужденной молекуле $NOCl$, хотя последняя, по крайней мере в нормальном состоянии, заведомо не линейна, и величины молекулярных констант для возбужденного состояния неизвестны. Для этого примем произвольно для связи $N-O$ в возбужденном состоянии молекулы $NOCl$ значения молекулярных констант для молекулы NO в нормальном состоянии, т. е. $D_2 = 8,63 \cdot 10^{-12}$ эрг (125 Кал/моль) и

$a_2 = \sqrt{\frac{8\pi^2 \mu_2 \omega_{xc}}{h}} = 2,55 \cdot 10^8$ см $^{-1}$, откуда получим $k_2 + \frac{1}{2} = \frac{\pi}{a_2^2 h} =$
 $= \sqrt{8\mu_2 D_2} = 54,5$. Для связи $N-Cl$ примем произвольно $D_1 = 1,24 \cdot 10^{-12}$ эрг (18 Кал/моль) и $\omega_1 = 450$ см $^{-1}$ (в нормальной молекуле $NOCl$ соответствующее значение для частоты валентного колебания по связи $N-Cl$ ^{12,15} равно 633 см $^{-1}$, а энергия связи $N-Cl$ равна 38 Кал), откуда $a_1 = \pi c \omega_1 \sqrt{\frac{2\mu_1}{D_1}} = 2,20 \cdot 10^8$ см $^{-1}$ и $k_1 = 27$. Величины τ ,

вычисленные при помощи этих значений по формуле Розена для $\lambda = 630$ и 530 м μ и для различных способов первоначального распределения поглощенной энергии по связям, приведены в 5-м столбце табл. 2.

Значения τ , полученные по формуле Розена, являются, как это указал Райс¹⁶, преувеличенными, так как переход из состояния (m, p) в состояние диссоциации может происходить не только непосредственно, но и путем промежуточных переходов через состояния (m', p') (где $m > m'$ и $p < p'$).

Вычисленные таким образом значения продолжительности жизни возбужденной молекулы до момента колебательной преддиссоциации имеют, конечно, только иллюстративный характер. Однако, они все же ясно показывают, что колебательная преддиссоциация может происходить и при дискретном характере спектра поглощения.

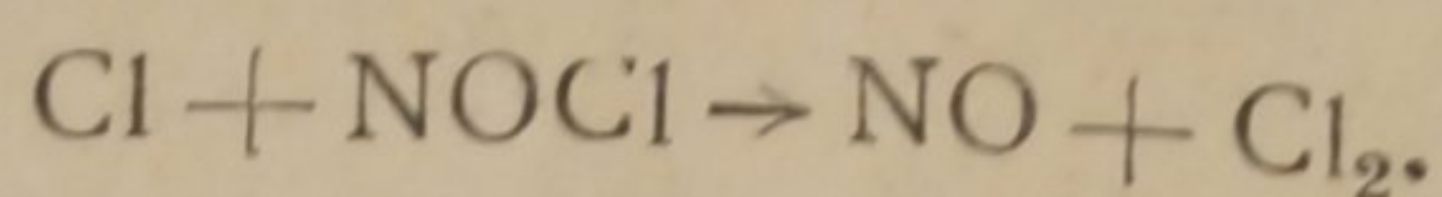
Подводя итоги, мы приходим к выводу, что в области длин волн короче 530 м μ спектр поглощения $NOCl$ не имеет дискретной струк-

Таблица 2

Поглощенная энергия и n	m	p	E в Кал	
Общее количество поглощенной энергии ~ 45 Кал ($\lambda \sim 630$ м μ), в том числе колеба- тельной энергии ~ 25 Кал; $n = 1$	2	15	25,16	$6,9 \cdot 10^{-15}$
	3	9	25,30	$2,7 \cdot 10^{-15}$
	4	4	24,84	$9,5 \cdot 10^{-16}$
	5	1	25,51	10
Общее количество поглощенной энергии ~ 54 Кал ($\lambda \sim 530$ м μ). В том числе колеба- тельной энергии ~ 34 Кал; $n = 3$	4	16	34,13	$1,6 \cdot 10^{-15}$
	5	10	34,38	$1,9 \cdot 10^{-15}$
	6	5	33,91	$2,0 \cdot 10^{-15}$
	7	2	34,61	$5,7 \cdot 10^{-16}$

туры, и поглощение света ведет к первичной диссоциации молекулы. В области полос между 630 и 530 м μ имеет место преддиссоциация, тоже приводящая к расщеплению молекулы. О механизме преддиссоциации трудно сделать вполне определенные заключения, так как имеющийся материал не дает для этого достаточно надежных критериев.

Образовавшийся при распаде молекулы NOCl атом Cl реагирует со второй молекулой NOCl по реакции II b:



Повидимому, именно с наличием этого процесса связано сильное отравляющее действие, которое оказывает NOCl на фотохимический синтез хлористого водорода¹⁷.

Выводы

Фотохимическое разложение NOCl было изучено Кистяковским, который нашел, что квантовый выход реакции равен 2, независимо от давления и присутствия постороннего газа. При исследовании спектра поглощения NOCl он нашел, что последний обладает дискретной структурой во всей области видимого спектра. Это позволило ему заключить, что фотохимическое разложение NOCl идет через реакцию с возбужденной молекулой: $\text{NOCl}^* + \text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$.

В настоящей работе фотохимическое разложение NOCl было изучено при более низких давлениях NOCl и при большем избытке постороннего газа, чем в опытах Кистяковского. При этом оказалось, что квантовый выход разложения сохраняет значение 2 во всех условиях эксперимента. При исследовании спектра поглощения NOCl оказалось, что спектр имеет шесть диффузных полос поглощения в области 630—530 м μ и, в отличие от данных Кистяковского, не обнаруживает дискретной структуры в области длин волн короче 530 м μ .

Результаты работы показывают, что фотохимическое разложение NOCl происходит через первичную диссоциацию молекулы, которая идет в области сплошного поглощения непосредственно, а в области полосатой структуры через преддиссоциацию. Была обсуждена

возможность колебательной преддиссоциации возбужденной молекулы NOCl.

В заключение выражаю свою признательность заведующему лабораторией проф. А. И. Рабиновичу за внимание и интерес к работе.

Во время печатания настоящей статьи Гудив и Катц опубликовали в номере Proc. Roy. Soc. от 23/VIII 1939 г. детальное исследование спектра поглощения NOCl. Результаты этих авторов относительно строения спектра поглощения NOCl совпадают с данными настоящей работы.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию
5 июня 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc., **52**, 102, 1930.
2. C. Bailey a. A. Cassie, Proc. Roy. Soc., **A 145**, 336, 1934.
3. A. J. Allmand, Chem. Soc. Disc. (Disc. of the Critical Increment of homog. Reactions), **34**, 1931.
4. Wourtsel, J. chim. physique, **11**, 29, 1913.
5. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2170, 1925.
6. A. Gladishev a. J. Syrkin, Acta Physicochimica URSS, **8**, 323, 1938.
7. Gerlach, Phys. Z., **14**, 577, 1913.
8. Magnanini, Z. physik. Chem., **4**, 427, 1889.
9. Статья P. Guye в Stählers Handb. d. Arbeitsmeth. anorg. Chem., **4**.
10. G. Herzberg, Ergebn. exakt. Naturw., **10**, 207, 1931.
11. O. K. Rice, Proc. Nat. Acad. Science, **15**, 459, 1929.
12. J. Franck, H. Sponer u. E. Teller, Z. physik. Chem., **B 18**, 88, 1932.
13. M. Polanyi u. E. Wigner, Z. physik. Chem., **139**, 439, 1928.
14. N. Rosen, J. Chem. Phys., **1**, 319, 1933.
15. C. Beeson a. D. Jost, J. Chem. Phys., **7**, 44, 1939.
16. O. K. Rice, J. Chem. Phys., **1**, 625, 1933.
17. M. Bodenstein, Trans. Farad. Soc., **27**, 413, 1931.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ОПТИЧЕСКОЙ
СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ СЕРЕБРАVII. СПЕКТРАЛЬНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ СЛОЕВ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА

С. В. Натансон

Еще в 1874 г. Фогель¹, открывший явление фотографической сенсibilизации, заметил, что максимум спектральной чувствительности сенсibilизированной галоидно-серебряной эмульсии не совпадает с максимумом спектра поглощения красителя, а смещен относительно последнего в красную часть на 20—30 мμ.

Предложенные, в дальнейшем, различными авторами объяснения этого эффекта либо связывали его происхождение со спецификой самого механизма сенсibilизации, либо считали, что максимум чувствительности сенсibilизированной эмульсии совпадает с максимумом ее поглощения, но последнее отличается от поглощения растворенного красителя. Экспериментальное разрешение этого вопроса до сих пор не было произведено вследствие трудностей, связанных с измерением поглощения мутных рассеивающих сред.

В наиболее определенной форме первая точка зрения была развита Франком². Последний рассматривал, как известно, механизм сенсibilизации как простую передачу энергии от сенсibilизатора галоидному серебру при помощи ударов второго рода. При объяснении эффекта смещения максимума чувствительности Франк исходит из того, что фотолиз галоидного серебра представляет собой квантовый процесс, требующий вполне определенной критической величины кванта. Энергия кванта света, поглощенного сенсibilизатором, больше, чем энергия критического кванта. Передача энергии от сенсibilизатора галоидному серебру происходит с известной вероятностью, которая тем выше, чем лучше выполнено условие резонанса, т. е. чем ближе энергия квантов, поглощенных сенсibilизатором, к критической величине. Отсюда следует, что энергия квантов более длинных волн будет с большей вероятностью передаваться галоидному серебру, чем и объясняется, по мнению Франка, смещение максимума сенсibilизации в сторону более длинных волн по сравнению с максимумом поглощения.

Этот взгляд не может объяснить того обстоятельства, что для некоторых красителей смещение максимума сенсibilизации так велико, что выходит за пределы полосы поглощения растворенного красителя.

Мысль, что смещение максимума чувствительности связано с изменением спектра поглощения сенсibilизатора высказал впервые Фогель¹. Он рассматривал сенсibilизированную эмульсию как раствор красителя в галоидном серебре и объяснял смещение полосы поглощения при помощи правила Кундта, согласно которому спектр поглощения растворенного вещества тем сильнее смещен в сторону длинных волн, чем больше коэффициент преломления растворителя. Так как галоидное серебро имеет коэффициент преломления значительно больше, чем вода и прочие обычные растворители, то и максимум поглощения раствора красителя в галоидном серебре, а следовательно, и максимум спектра чувствительности должны быть сильно смещены в красную часть.

Близкие к этому взгляды высказаны Эдером³. Он предположил, что краситель, образуя на поверхности эмульсионных зерен соединение с галоидным серебром, максимум поглощения которого отвечает максимуму чувствительности сенсibilизированной эмульсии. В одной из работ⁴ им было качественно показано, на пластинках, сенсibilизированных эозином, что область поглощения такой эмульсии совпадает с областью спектральной чувствительности.

Наконец, в результате развития сведений о природе адсорбции и в частности об оптических свойствах адсорбционных слоев (работы де-Бура⁵ и его сотрудников) был высказан взгляд (Бонгеффер и Гартек⁶), что изменение спектра поглощения красителя происходит уже при адсорбции его на кристаллической решетке галоид-

ного серебра. Теория изменения спектра поглощения адсорбционных слоев дана в работах де-Бура⁷, Теренина⁸ и др.

Экспериментальному разрешению данного вопроса препятствовали, как уже было указано выше, трудности измерения поглощения мутных сред. Бокиником⁹ была исследована гомогенная светочувствительная система — азотнокислородное серебро — краситель — желатина. Благодаря гомогенности системы, автор мог непосредственно измерить ее поглощение и кривую ее спектральной чувствительности. Бокиник нашел, что максимум спектральной чувствительности смещен по отношению к максимуму спектра поглощения системы, что противоречит взглядам Фогеля — Эдера — Бонгеффера. Однако, как было найдено позже¹⁰, светочувствительность этой системы обязана присутствию незначительных следов ионов хлора в желатине, т. е. собственно светочувствительным компонентом является присутствующее в виде незначительных следов галоидное серебро. Измеренное же поглощение, очевидно, в основном относилось к красителю, присутствующему в избытке в желатине. Так как измерения поглощения и светочувствительности относились к разным компонентам системы, то их сопоставление, очевидно, не могло ответить на поставленный вопрос.

Для экспериментального разрешения этой проблемы мы попытались применить прозрачные, возогнанные слои галоидного серебра, на которых адсорбировался краситель. Эти слои получались по методу, разработанному де-Буром¹¹ с сотрудниками для солей щелочно-земельных металлов.

В результате данной работы, мы получили полное совпадение максимумов спектральной чувствительности с максимумами спектров поглощения красителей, адсорбированных на таких слоях. Эти результаты были изложены в предварительном сообщении¹².

Аналогичные результаты с панхроматическими сенсibilизаторами были получены Лирмэкерсом с сотрудниками¹³, которым удалось определить поглощение красителей, адсорбированных на порошках бромистого серебра, из измерений кривых отражения, произведенных на автоматическом спектрофотометре, описанном Гарди.

Экспериментальная часть

Получение возогнанных слоев бромистого серебра производилось в приборе, изображенном на рис. 1. Этот прибор представляет собой цилиндрическую кювету с впаянными плоскими окошками, в отросток которой вставлен шлиф с впаянными вводами для нитей, накаливаемых электрическим током. Вольфрамовые спиральные нити свернуты в плоские кольца, расположенные посередине кюветы, параллельно ее плоским стенкам. На нити такой лампы наносился порошок галоидного серебра во влажном состоянии, подвергается возгонке путем накаливания нитей. Возгоняющаяся соль осаждалась на плоских стенках лампы, через которые в дальнейшем производилось измерение поглощения.

Возгонка велась при постоянной откачке системы высоковакуумными насосами. Чистота и прозрачность образующегося слоя в сильной степени зависела от длительности вспышки и температуры накала нити. При нагревании нити только до красного каления, возогнанный слой получался грубо дисперсным, сильно опалесцирующим, а часто и совсем мутным. Хорошие, прозрачные слои получились только при высокой температуре накала нитей. Поэтому нити должны быть сделаны из материала с высокой температурой плавления, кроме того, материал нити не должен реагировать химически с бромистым серебром при температуре возгонки. Этим условиям лучше всего удовлетворял вольфрам в определенном интервале температур. При очень высоких температурах накала нитей вольфрам реагировал с бромистым серебром, с выделением металлического серебра, вследствие чего получаемые слои были окрашены в желтый и даже коричневый цвет.

Регулируя продолжительность вспышки и степень накала нитей, нам удалось получить совершенно бесцветные, высокодисперсные слои бромистого серебра. Эти слои были совершенно прозрачны в желто-зеленой части спектра и лишь немного поглощали синие и фиолетовые лучи.

Все приведенные в работе результаты даны с поправкой на собственное поглощение в слое бромистого серебра.

После получения слоев лампа отпаивалась от системы насосов, и при помощи спектрофотометра Кониг — Мартенса, измерялись кривые поглощения слоев. Затем на слой бромистого серебра наносился краситель, после чего снова промерялась кривая абсорбции.

Опыты проводились с четырьмя красителями, эритрозином, флоксином, под-эозином (эритрозин — кислота) и родамином Б. Все они являются не плохими

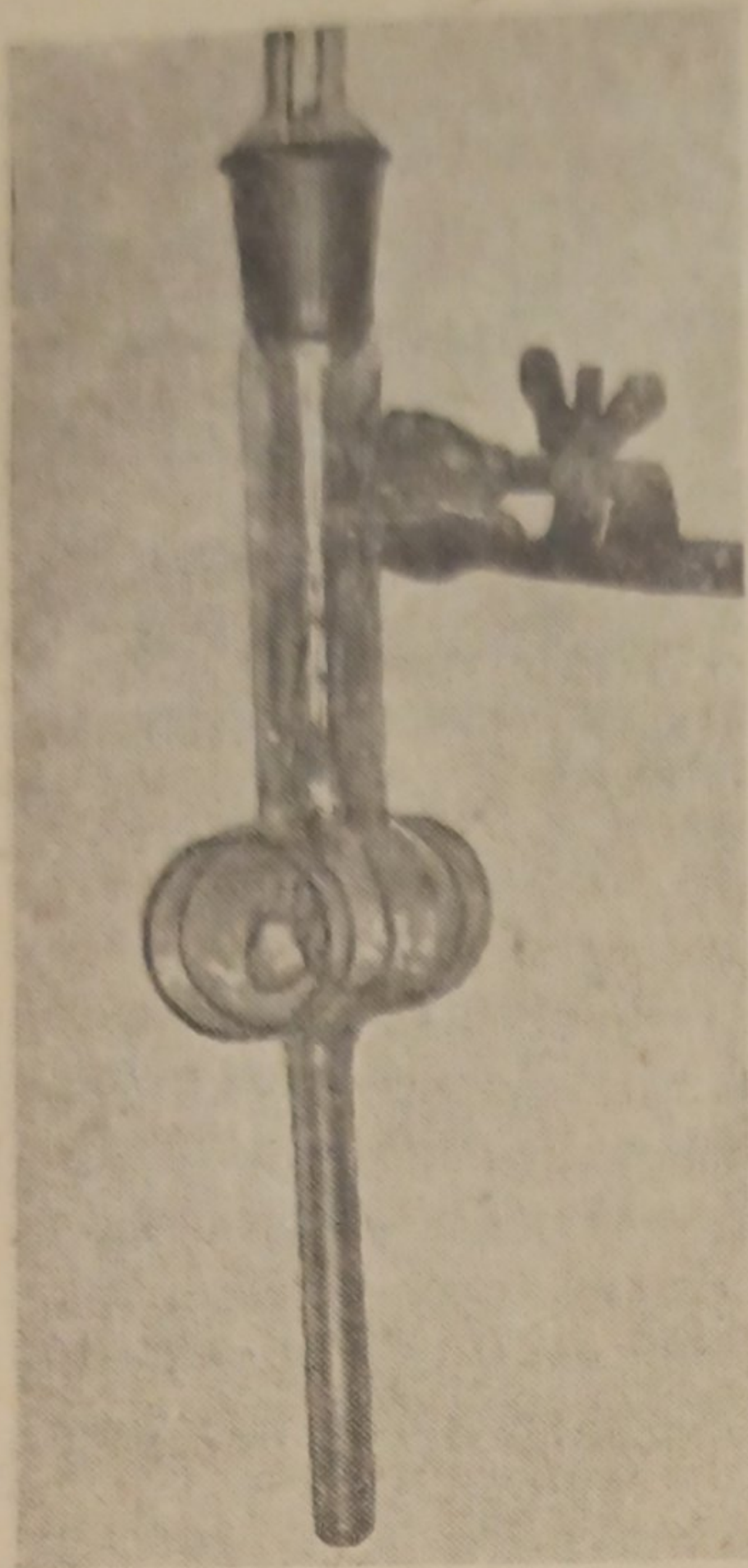


Рис. 1

сенситизаторами; но два первых не обладали способностью возгоняться, тогда как под-эозин и особенно родамин В легко возгонялись.

Вследствие этого существенного различия нанесение красителя на слой бромистого серебра было проведено двумя разными методами.

В случае возгоняющихся красителей (родамин В и под-эозин), последние помещались в нижнем отростке кюветы, еще до образования бромосеребряного слоя.

После образования бромосеребряного слоя и измерения его поглощения, кювета помещалась целиком в печь, которая нагревалась до $220-230^{\circ}\text{C}$. При этом краситель возгонялся и адсорбировался на слое бромистого серебра, окрашивая его в розовый цвет. Продолжительность возгонки красителя варьировалась от 1 до 3 часов.

В случае невозгоняющихся красителей (эритрозин и флоксин), являющихся классическими сенситизаторами, пришлось прибегнуть к адсорбции из раствора. В этом случае лампа, после получения слоя бромистого серебра и отпайки от вакуумной системы, осторожно вскрывалась и наполнялась раствором красителя с концентрацией в 2 мм/л.

Ввиду большой хрупкости слоя бромистого серебра, он легко подвергался механическому разрушению при действии воды, вследствие чего эта операция совершалась с крайней осторожностью. После некоторого времени раствор удалялся, и прибор промывался несколько раз чистой водой. После высушивания слоя при комнатной температуре промерялось поглощение слоя.

Для характеристики спектральной чувствительности пластинок, сенситизированных теми же красителями, надо было получить кривую зависимости фотографического почернения от длины волны, при условии одинакового для всех длин волн количества падающей энергии.

Для этого при помощи спектрографа было получено на одной и той же испытуемой пластинке с одним и тем же источником света десять спектрограмм, при одинаковой экспозиции, но при различной степени ослабления интенсивности падающего света, достигаемой путем помещения перед щелью спектрографа ней-

тральных фильтров различной плотности. Первая спектрограмма была получена без ослабления света, последняя при ослаблении в 11,9 раза. Затем все спектрограммы микрофотометрировались на регистрирующем микрофотометре Цейса, и при помощи полученных таким образом данных были построены для различных длин волн кривые зависимости фотографического почернения от степени ослабления падающего света.

Предварительно измерялось распределение энергии в свете, проходящем через спектрограф. Это производилось при помощи линейного вакуумного термостолбика, щель которого шириной в 0,5 мм перемещалась в плоскости изображения спектра, каждый раз на расстояние ширины щели. Положение термостолбика калибровалось в шкале длин волн при помощи ртутного спектра. Из показаний соединенного с термостолбиком зеркального гальванометра была получена кривая спектрального распределения энергии в свете, проходящем через спектрограф.

При помощи полученных таким образом кривых почернения и кривой распре-

деления энергии в спектре, нетрудно было вычислить кривую спектральной чувствительности для одинакового для всех длин волн количества падающей энергии. Чтобы привести измеренные для различных длин волн плотности на неослабленной фильтром спектрограмме к одной и той же величине падающей энергии, соответствующей, например $J_0\lambda$, т. е. энергии света длины волны λ_0 (где-либо в синей

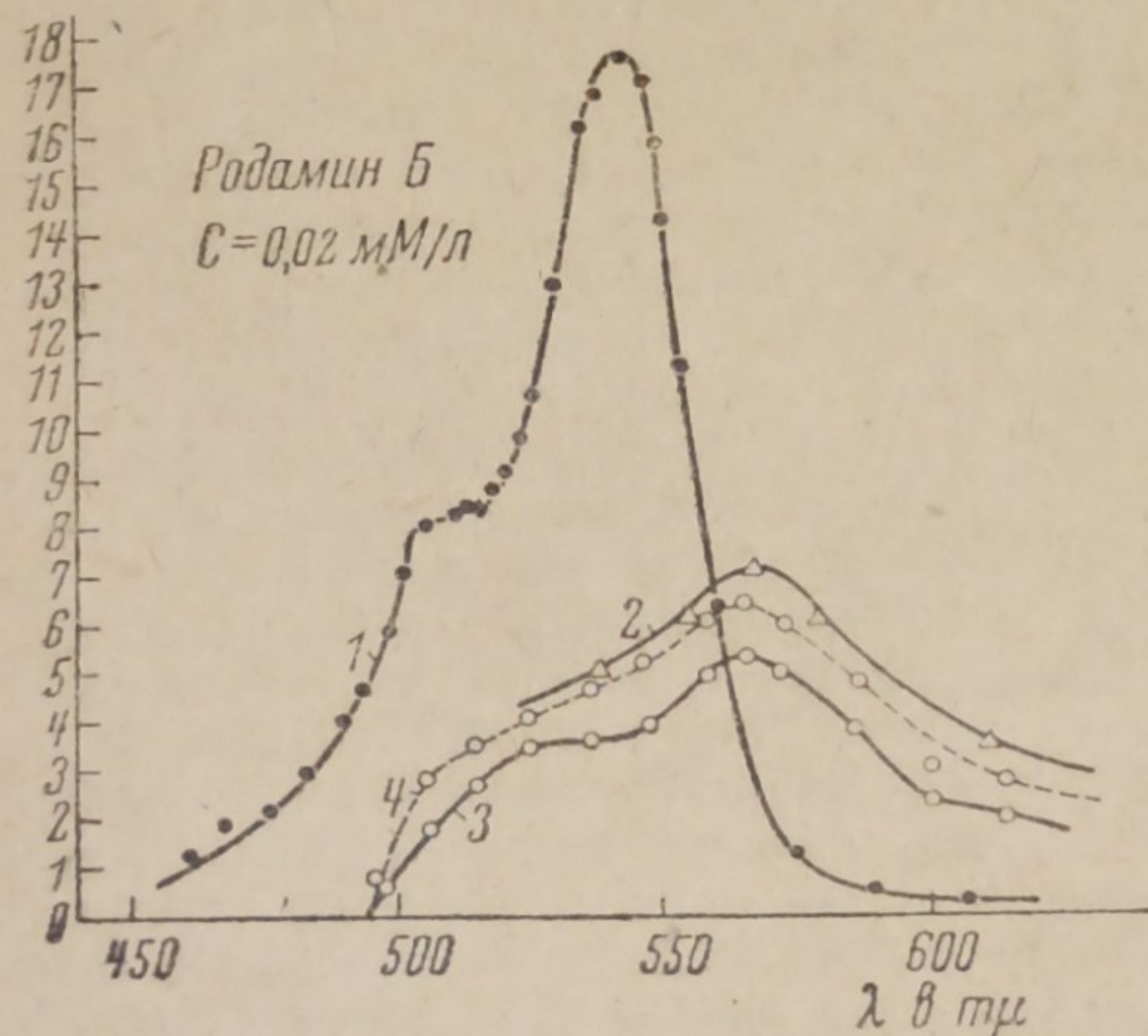


Рис. 2. Родамин В. 1 — кривая поглощения красителя в растворе; 2 — кривая спектральной чувствительности; 3 и 4 — кривые поглощения красителя в адсорбированном состоянии (параллельные опыты)

части спектра), следовало по кривой распределения энергии в спектре найти, во сколько раз энергия J_λ для интересующей нас длины волны λ больше, чем энергия J_{λ_0} . Затем по кривой почернения для длины волны λ находилось почернение для степени ослабления, равной $J_\lambda / J_{\lambda_0}$. Найденное фотографическое почернение и будет соответствовать той плотности, которая должна была получиться на пластинке при интенсивности падающего света не J_λ , а J_{λ_0} .

Найденные таким образом кривые спектральной чувствительности сопоставлены с кривыми поглощения сенсibilизированных бромосеребряных слоев на рис. 2, 3

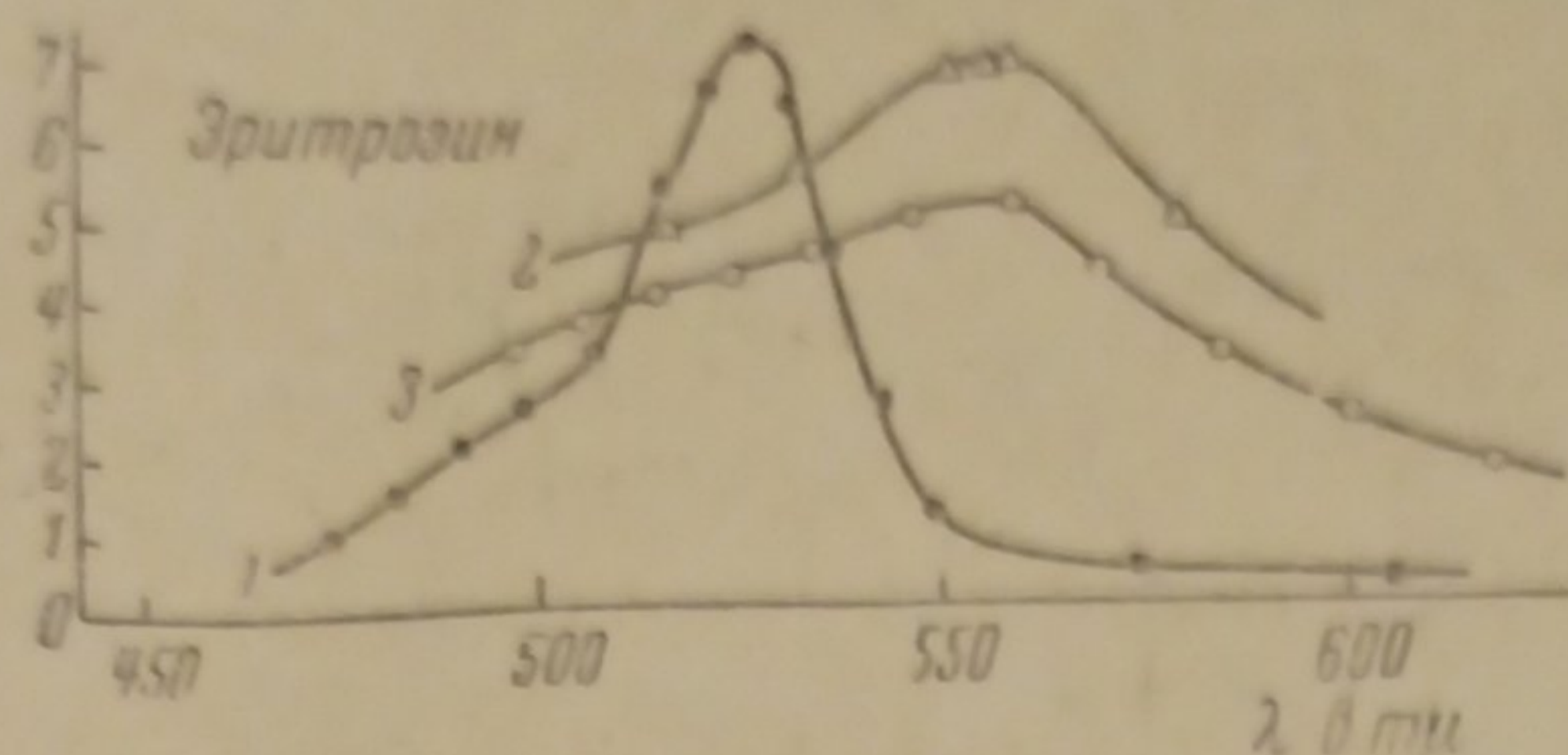


Рис. 3. Эритрозин. 1 — кривая поглощения красителя в растворе; 2 — кривая спектральной чувствительности; 3 — кривая поглощения красителя в адсорбированном состоянии

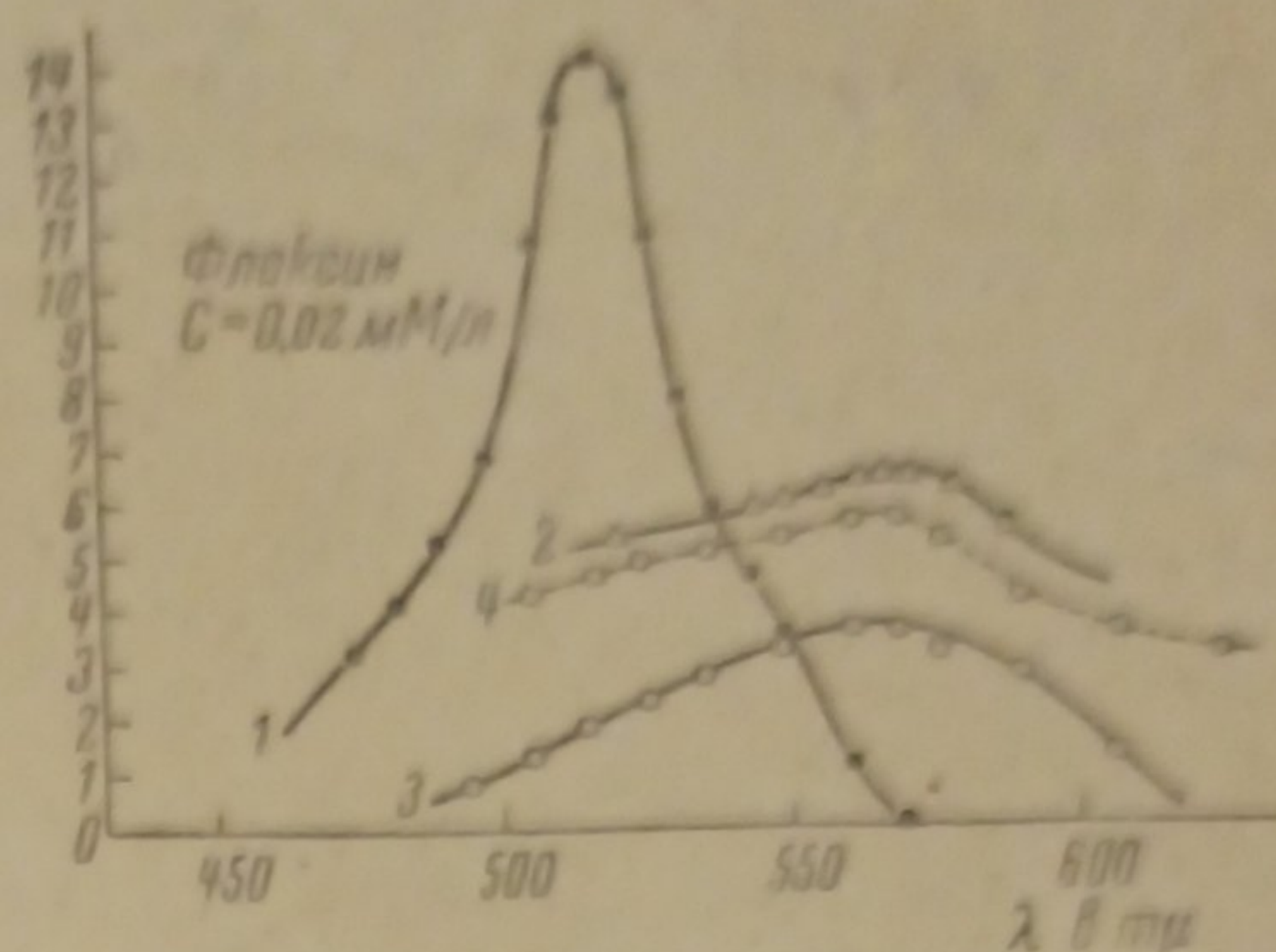


Рис. 4. Флоксин. 1 — кривая поглощения красителя в растворе; 2 — кривая спектральной чувствительности; 3 и 4 — кривые поглощения красителя в адсорбированном состоянии (параллельные опыты)

и 4, где на ординатах отложены плотности в условных единицах. При этом кривые спектральной чувствительности приведены методом, идентичным изложенному, не к одинаковому количеству падающей энергии, а к одинаковому количеству падающих квант, что для физико-химической характеристики понятия чувствительности является более рациональным. Необходимо заметить, что пересчет на одинаковое количество падающей энергии и на одинаковое количество падающих квант, заметно меняя вид кривой, практически не меняет спектрального положения непосредственно полученного на спектрограмме максимума чувствительности.

Приведенные кривые указывают на полное совпадение спектрального положения максимума чувствительности и максимума поглощения красителя в адсорбированном состоянии.

Кроме того, можно отметить, что форма кривых поглощения адсорбированных на слоях бромистого серебра красителей резко отличается от кривых поглощения красителей в растворе и близка к кривым спектральной чувствительности.

На основании полученных результатов можно совершенно однозначно сделать заключение, что эффект смещения максимума чувствительности не связан со спецификой механизма сенсibilизации, а связан с изменением спектра поглощения сенсibilизатора при его адсорбции на галоидном серебре.

В заключение выражаю благодарность проф. А. И. Рабиновичу за внимание и интерес к работе, а также Г. Л. Натансону за оказанную помощь и советы.

Москва
Научно-исследовательский кино-фото-институт

Поступило в редакцию
22 ноября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Vogel, Ber. der Dtsch. Chem. Ges., 7, 976, 1874.
2. J. Franck, Z. physik. Chem., 9, 259, 1922.
3. J. M. Eder, Sitzungsber. Wien. Akad., 82, 606, 1880.

4. J. M. Eder, *Photogr. Kon.*, **23**, 146, 574, 1886.
 5. J. H. de Boer, *Z. physik. Chem.*, **B 15**, 281, 1932; **B 16**, 397, 1932.
 6. K. Bonhoeffer u. Harleek, *Grundlagen der Photochemie* Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 278, 1933.
 7. J. H. de Boer, *Z. physik. Chem.*, **B 18**, 49, 1932.
 8. А. Н. Теренин, *Журнал физич. химии*, **6**, 189, 1935.
 9. Я. И. Бокник, *Фотохим. пром.*, **1**, 35, 1934.
 10. Я. И. Бокник и С. Сулимова, *Фотохим. пром.*, **4**, 243, 1936.
 11. J. H. de Boer u. J. E. Custers, *Z. physik. Chem.*, **B 25**, 238, 1934; **B 15**, 300, 1932.
 12. S. Natanson, *Nature*, **140**, 197, 1937; *Журнал физич. химии*, **11**, 157, 1938.
 13. J. Leermakers, *J. Chem. Phys.*, **5**, 889, 1937. J. Leermakers, B. Carroll a. C. Staud, *J. Chem. Phys.*, **5**, 878, 1937.
-

АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ВЫСОКО ОЧИЩЕННЫХ ГЕЛЯХ Al_2O_3 и Fe_2O_3

З. Я. Берестнева и В. А. Каргин

В ранее опубликованном сообщении¹ нами был описан метод получения высоко очищенных золей Al_2O_3 , которые не имеют заряда и стабильность которых обусловлена только гидратацией частиц золя.

При введении электролитов мы можем исследовать эти золи во всей области концентраций электролита и зарядов частиц, начиная от нулевых значений адсорбции и заряда. Таким образом, эти объекты являются наиболее удобными для выяснения связи между адсорбционными явлениями, зарядом частиц и стабильностью золей. Адсорбционные явления легко исследуются на очищенных осадках или суспензиях, так как при очистке осадков высоковольтным электродиализом в коллоидный раствор переходит лишь часть вещества. Значение ζ -потенциала могут быть определены на золях Al_2O_3 , начиная с чистых золей, частицы которых лишены зарядов. Определяя одновременно стабильность золей, мы могли бы получить полное представление о связи между адсорбцией электролита, стабильностью коллоида и ζ -потенциалом.

В данной работе мы исследовали адсорбцию электролитов на чистые гели Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Это исследование являлось необходимым, так как имеющиеся в литературе данные относятся к адсорбции электролитов на загрязненные гели, уже содержащие некоторое количество электролитов². При этом, как уже указывалось в прежних работах нашей лаборатории, происходят более сложные процессы, обусловленные взаимодействием между прибавленным и уже содержащимся в геле электролитом. Кроме того, исследование адсорбции на чистых гелях представляет самостоятельный интерес, главным образом, для исследования механизма адсорбции анионов в почвенных системах.

Гели окиси алюминия и окиси железа готовились следующим образом. Сначала приготавлился соответствующий золь обычным способом (постепенное прибавление NH_4OH к AlCl_3 или FeCl_3), затем золь подвергался очистке вначале диализом в целлофановых мешках до отсутствия реакции на Cl во внешней жидкости, затем ставился на электродиализ. В процессе электродиализа золь коагулировал и полученный таким образом гель (или тонкая суспензия) продолжали очищать при градиенте 100—200 В/см. В боковых камерах электродиализатора применялась дважды перегнанная вода, электропроводность которой не превышала $1 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1}$. Полученные таким образом гели обладали электропроводностью $1,5 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1}$ и хранились в иенской посуде. Измерение адсорбции электролитов проводилось путем кондуктометрического или потенциометрического титрования гелей соответствующими электролитами.

Для контроля и подсчета результатов измерений проводилось параллельно титрование воды теми же электролитами.

Электропроводность измерялась в обычной схеме с мостиком и телефоном. Константа сосуда, в котором измерялась электропроводность, равна 0,29348.

Расчет изотерм из данных кондуктометрического титрования производился следующим образом. Из контрольной кривой определялась равновесная концентрация электролита и по разности концентраций контрольной и равновесной опреде-

лялась адсорбция электролита на 1 г геля (учитывая при этом содержание Al_2O_3 или Fe_2O_3 в литре).

Опыты проводились с HCl , H_2SO_4 , NaCl , Na_2SO_4 и Na_2HPO_4 и ультрафильтратом золя Al_2O_3 на гелях Al_2O_3 .

Ниже приводятся табл. 1, 2, 3 и 4 по определению адсорбции солей Na_2SO_4 и NaCl на гелях № 4, 5, 6 Al_2O_3 и гель № 2 Fe_2O_3 .

Таблица 1

Определение адсорбции Na_2SO_4 0,001 N на геле № 6 Al_2O_3 путем кондуктометрического титрования

Содержание Al_2O_3 10,44 г/л

Прилитый электролит в см ³	$\kappa \cdot 10^6$	$\kappa \cdot 10^6$, обусловленная Na_2SO_4	Равновесная концентрация Na_2SO_4 в г · экв/г · 10 ⁵	Адсорбированные количества в г · экв/г · 10 ⁷
Гель	2,13	—	—	—
0,05	2,45	0,32	0,22	0,19
0,15	3,09	0,96	0,72	0,23
0,20	3,33	1,20	0,90	0,86
0,30	3,85	1,72	1,28	1,53
1,00	7,59	5,46	4,1	6,32
2,00	12,85	10,72	8,1	9,48
3,00	16,68	14,55	11,04	19,15

Таблица 2

Определение адсорбции Na_2SO_4 0,001 N на геле № 2 Fe_2O_3 путем кондуктометрического титрования

Содержание Fe_2O_3 34,76 г/л

Прилитый электролит в см ³	$\kappa \cdot 10^6$	$\kappa \cdot 10^6$, обусловленная Na_2SO_4	Равновесная концентрация $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10^5$	Адсорбированные количества в г · экв/г · 10 ⁷
Гель	2,73	—	—	—
0,05	3,07	0,34	0,24	0
0,10	3,44	0,71	0,5	0
0,15	3,55	0,82	0,6	0,41
0,20	3,90	1,17	0,86	0,37
0,30	4,38	1,65	1,22	0,63
0,50	5,27	2,54	1,88	1,61
1,00	8,01	5,28	4,00	2,19
2,00	12,35	9,62	8,2	2,56
3,00	16,55	13,82	10,5	4,43

Как видно из таблиц, адсорбция Na_2SO_4 не превышает 0,005 мг · экв/г при равновесной концентрации $14,56 \cdot 10^{-5}$ г · экв/л; адсорбция NaCl только на одном геле дала максимальное значение 0,00036 мг · экв/г при равновесной концентрации $12,3 \cdot 10^{-5}$ г · экв/л; на остальных гелях адсорбция была равна нулю при равновесных концентрациях NaCl $16,67 \cdot 10^{-5}$ г · экв/л. Что же касается Na_2HPO_4 , то при тех же максимальных равновесных концентрациях на всех гелях адсорбция равна 0. Таким образом, можно сделать вывод, что соли NaCl , Na_2SO_4 и Na_2HPO_4 при равновесных концентрациях до $16,67 \cdot 10^{-5}$ г · экв/л практически не адсорбируются. Значения адсорбции этих электролитов при больших равновесных концентрациях не могли быть исследованы, так как эффекты адсорбции слишком малы (при

Таблица 3

Определение адсорбции Na_2SO_4 0,001 N на геле № 4 Al_2O_3 путем кондуктометрического титрованияСодержание Al_2O_3 10,77 г/л

Прилитый электролит в см ³	$\kappa \cdot 10^6$	$\kappa \cdot 10^6$, обусловленная Na_2SO_4	Равновесная концентрация $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10^3$	Адсорбированные количества в г-экв/г $\cdot 10^2$
Гель	1,47	—	—	—
0,05	1,61	0,14	0,08	1,48
0,10	1,85	0,38	0,28	2,01
0,15	2,21	0,74	0,36	3,57
0,20	2,63	1,16	0,88	1,02
0,30	3,00	1,53	1,16	3,53
0,50	3,99	2,52	1,88	5,19
1,00	5,01	3,74	2,8	18,19
2,00	9,86	8,39	6,32	25,72
3,00	13,71	11,24	8,48	42,34
4,00	17,43	15,96	12,08	42,62
5,00	20,77	19,30	14,56	50,51

Таблица 4

Определение адсорбции NaCl 0,001 N на гель № 5 Al_2O_3 путем кондуктометрического титрованияСодержание NaCl 20,33 г/л

Прилитый электролит в см ³	$\kappa \cdot 10^6$	$\kappa \cdot 10^6$, обусловленная NaCl	Равновесная концентрация $\text{NaCl} \cdot 10^3$	Адсорбированные количества в г-экв/г $\cdot 10^2$
Гель	1,43	—	—	—
0,05	1,76	0,33	0,24	0,00
0,10	2,09	0,66	0,48	0,84
0,26	2,75	1,32	0,96	1,48
0,30	3,35	1,92	1,40	1,97
0,50	4,53	3,12	2,30	6,84
1,00	7,39	5,96	4,50	12,79
2,00	12,80	11,37	8,60	24,10
3,00	17,71	16,28	12,30	36,40

увеличении концентрации в 10 раз) и находятся в пределах ошибок опыта. Вероятно при значительных равновесных концентрациях будет иметь место молекулярная адсорбция этих солей подобно тому, как это имеет место на других системах.

При действиях ультрафильтрата золя Al_2O_3 на гели Al_2O_3 значения адсорбции выше, нежели при действии солей щелочных металлов.

Основная соль $\text{Al}_2\text{O}_3\text{HCl}$, содержащаяся в ультрафильтрате, адсорбируется на гель Al_2O_3 в значительных количествах, как это видно из рис. 4.

Совершенно иная картина наблюдается при действии кислот на гели Al_2O_3 и Fe_2O_3 . В этом случае наблюдается весьма значительная адсорбция. Ниже приводим изотермы адсорбции, полученные путем кондуктометрического титрования гелей Al_2O_3 и Fe_2O_3 0,01 N серной и 0,001 N соляной кислотами. Большие концентрации для серной кислоты были взяты потому, что при концентрациях 0,001 N эта кислота полностью адсорбировалась.

Как видно из кривых, адсорбция H_2SO_4 значительно выше, нежели HCl . Вогнутый ход кривых может быть, повидимому, объяснен наличием весьма незначительных примесей солей, которые имеются в кислотах. При незначительных равновесных концентрациях кислот присутствие солей окажет бесспорно влияние на значения электропроводностей. С целью устранения эффекта действия солей были проведены измерения адсорбции кислот путем потенциометрического титрования гелей соответствующими кислотами. Измерения проводились в обычной компенсационной схеме с стеклянным электродом. Расчет изотерм проводился следующим образом. Из рН определялась активность водородных ионов кислоты в равновесных концентрациях; значения f_a брались по Ландольту для HCl и H_2SO_4 , для H_3PO_4 — из контрольной кривой титрования воды фосфорной кислотой. Затем из разности концентраций равновесной и в контрольном опыте вычислялось значение адсорбции на 1 г геля, учитывая при этом содержание Al_2O_3 или Fe_2O_3 в литре.

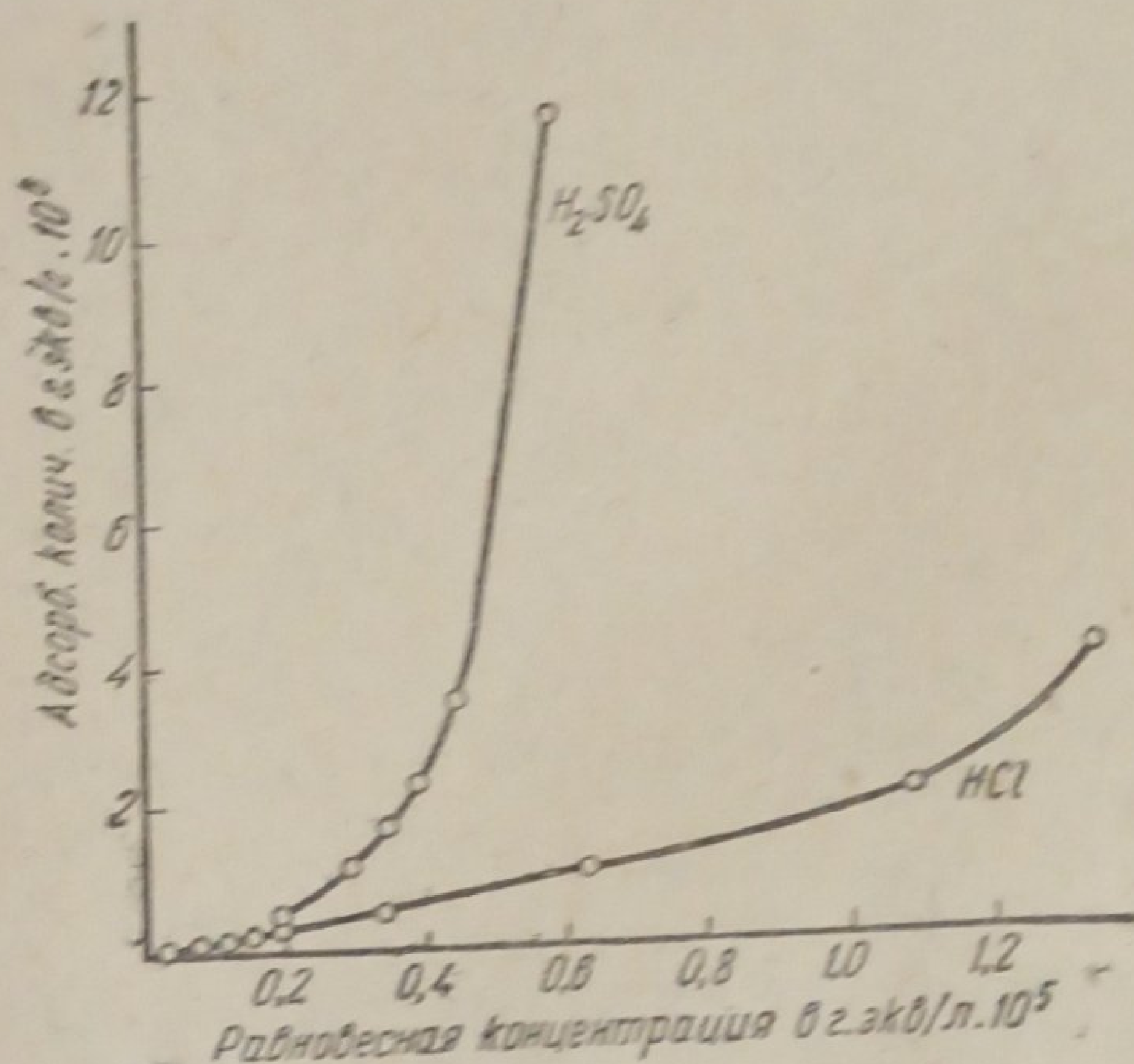


Рис. 1. Измерение адсорбции HCl и H_2SO_4 на геле № 1 Fe_2O_3

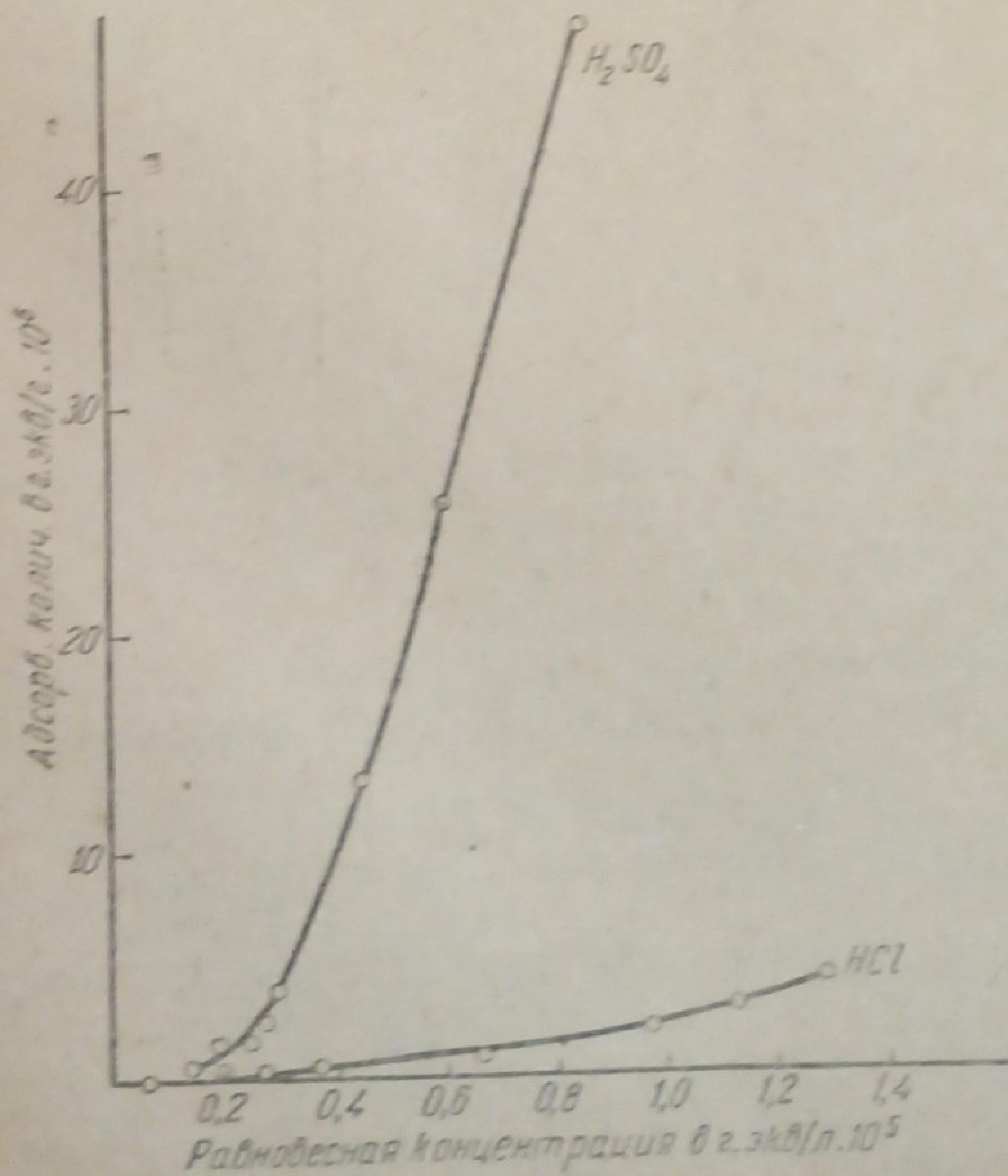


Рис. 2. Измерение адсорбции HCl и H_2SO_4 на геле № 2 Fe_2O_3

Пользуясь методом потенциометрического титрования, мы имели возможность дойти до значительно больших равновесных концентраций, чем в случае измерения электропроводностей, поэтому для титрования применялись 1 М растворы кислоты. Ниже даны таблицы и кривые значений адсорбции кислот HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 на гелях Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Согласно полученным данным (см. таблицы и кривые) кислоты практически полностью адсорбируются при равновесных концентрациях $10^{-7} \cdot 10^{-5}$ г. экв/л. При этом изотермы адсорбции H_2SO_4 и H_3PO_4 лежат значительно выше и имеют более крутой подъем, чем изотермы адсорбции HCl , что свидетельствует о большей адсорбируемости этих кислот, или, другими

словами, гели Al_2O_3 и Fe_2O_3 , обладают большим адсорбционным потенциалом по отношению к многоосновным кислотам, нежели к HCl . В то же время сравнение данных адсорбции кислот и солей показывает, что адсорбируемость кислот гелями Al_2O_3 и

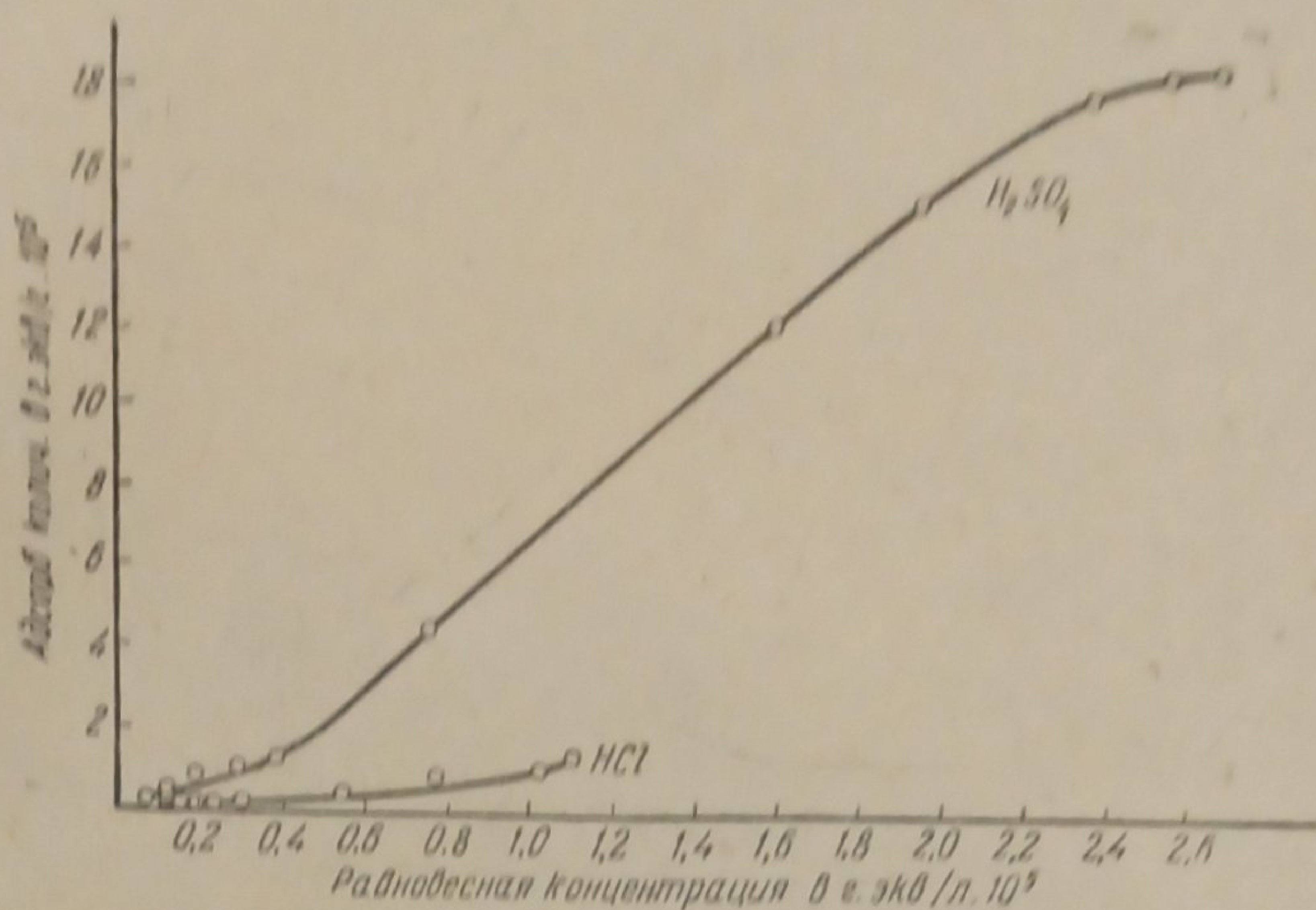


Рис. 3. Измерение адсорбции HCl и H_2SO_4 на геле № 6 Al_2O_3 .

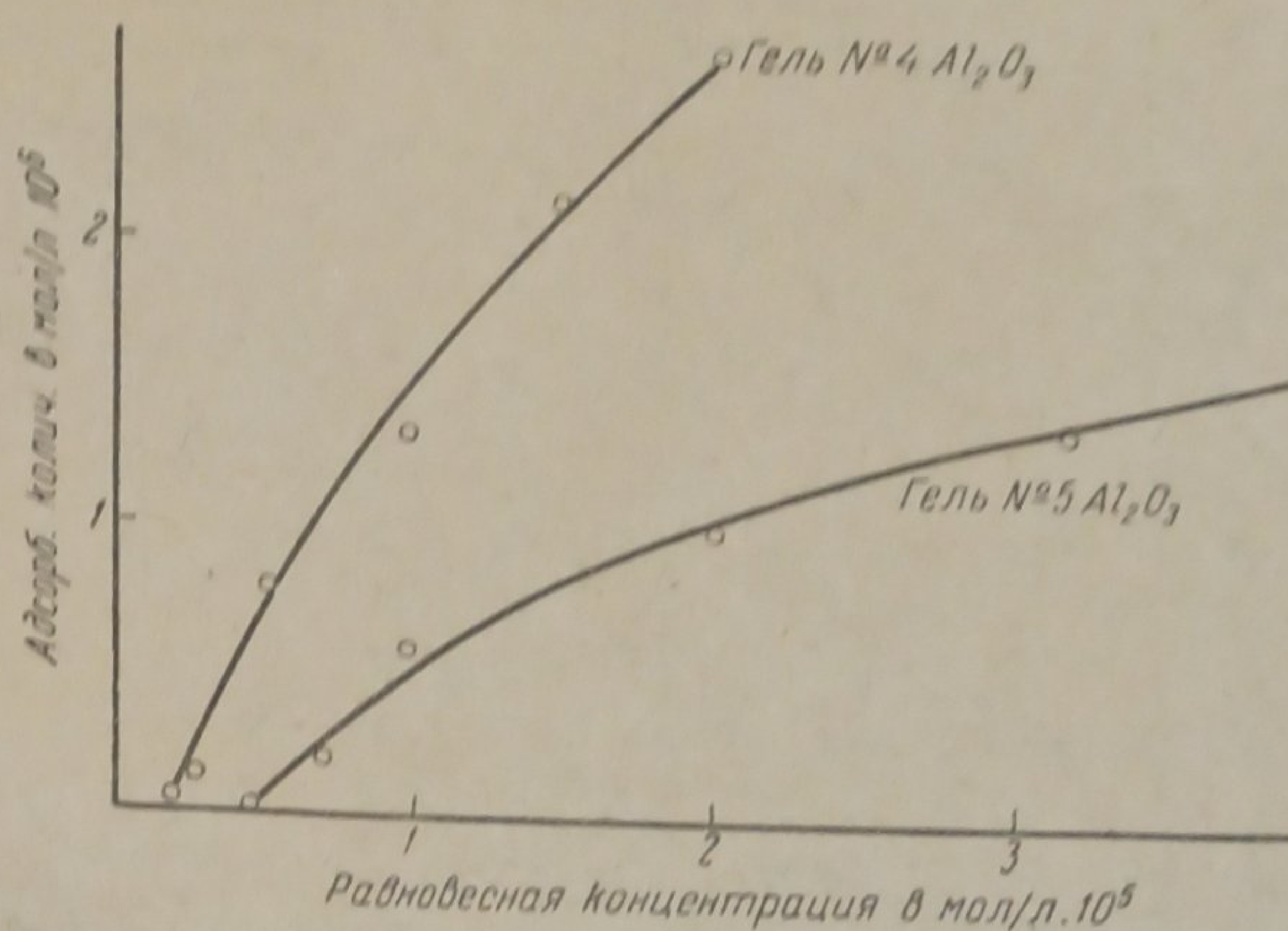


Рис. 4. Измерение адсорбции ультрафильтрата золя Al_2O_3 на гелях № 4 и 5 Al_2O_3 .

Fe_2O_3 несравненно выше, чем соответствующих солей, тем более, что небольшие значения адсорбции для солей были получены только с Na_2SO_4 и только в одном случае с $NaCl$; что касается Na_2HPO_4 , то адсорбция этой соли во всех случаях так же, как и $NaCl$, в большинстве случаев была равна нулю. Таким образом, на основании этих данных можно прийти к выводу, что адсорбция на гели полуторных окислов происходит в виде сорбции кислот и будет определяться количеством кислоты, содержащейся в геле. Отсюда следует, что адсорбция анионов в таких системах определяется адсорбцией кислот, т. е. количество адсорбированных анионов полностью соответствует количеству

адсорбированной кислоты. Следовательно, если в системе одновременно присутствуют кислоты и соли, то адсорбция анионов будет зависеть от содержания кислот.

Действительно, если в суспензии, например Fe_2O_3 , содержится фосфорнокислый натрий, даже в значительных количествах, адсорб-

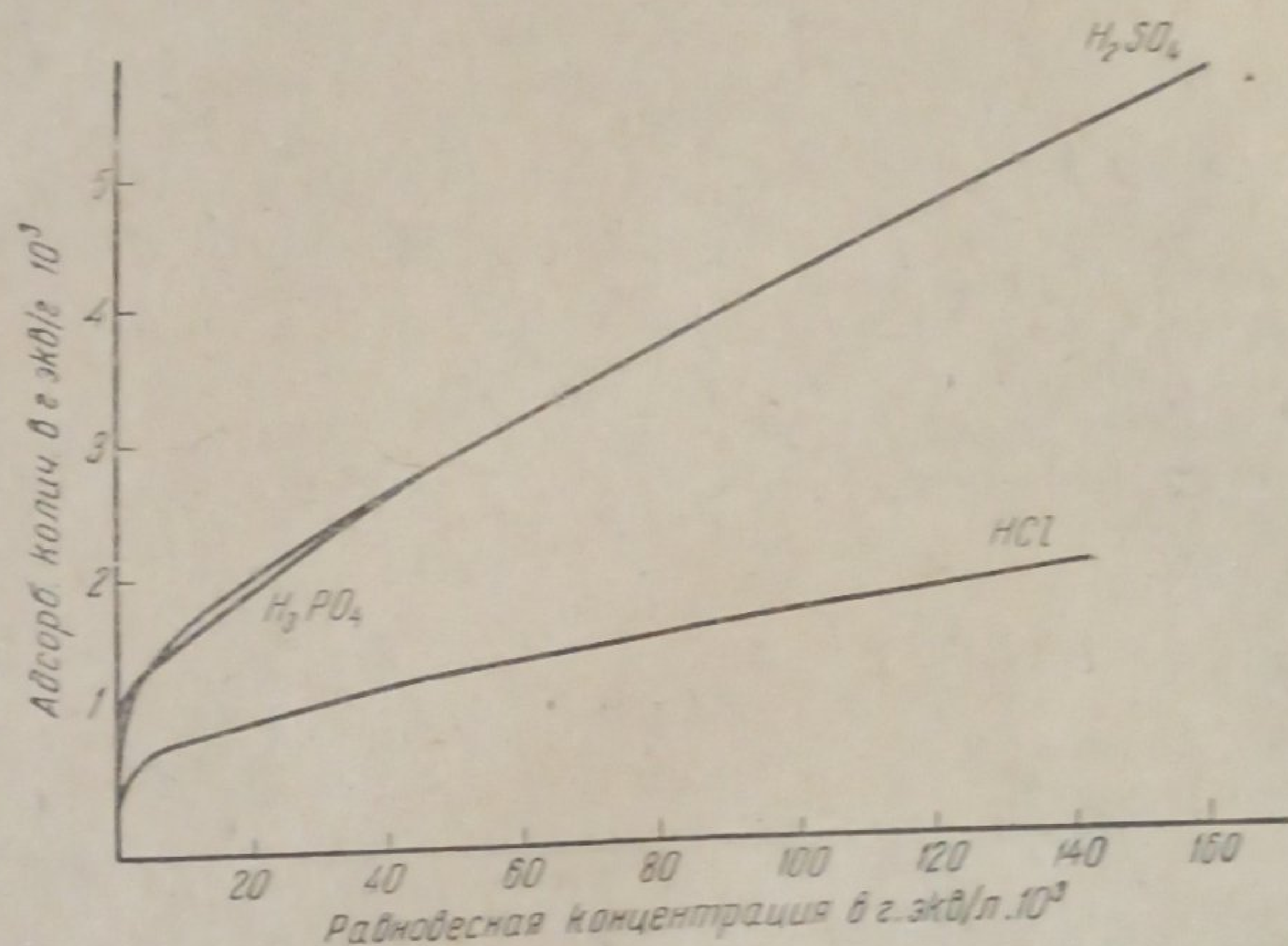


Рис. 5. Измерение адсорбции HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 на геле № 1 Fe_2O_3

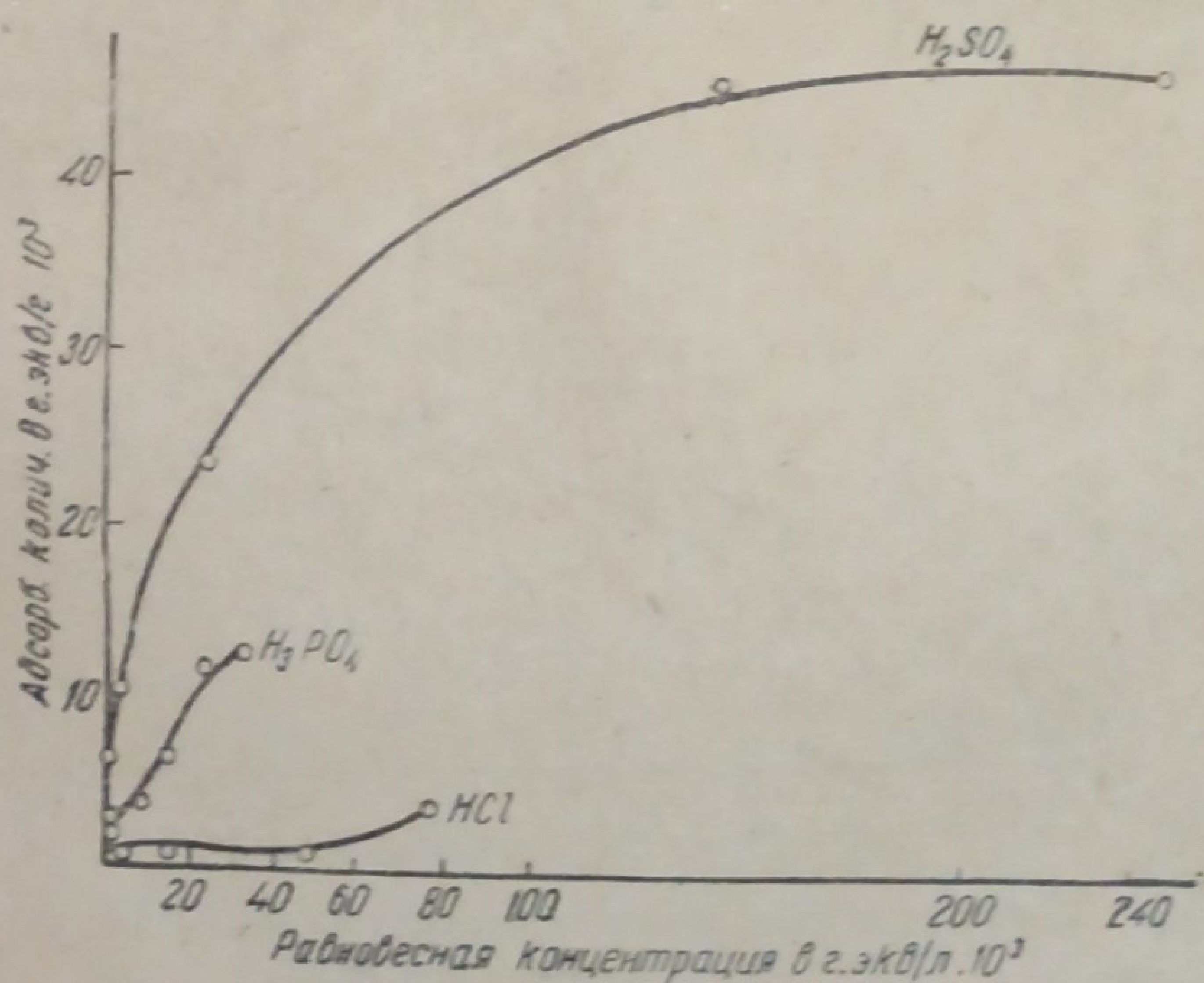


Рис. 6. Измерение адсорбции HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 на геле № 6 Al_2O_3

ция PO_4 -ионов будет ничтожно мала. При введении в такую систему, например HCl , будет образовываться H_3PO_4 , которая в области малых концентраций практически целиком сорбируется на Fe_2O_3 . Вследствие этого равновесие будет сдвигаться в сторону образования H_3PO_4 , и процесс пойдет практически до конца, т. е. количество образовавшейся и адсорбированной H_3PO_4 будет эквивалентно количеству введенной HCl . Таким образом, количество адсорбированных PO_4 -ионов будет определяться количеством введен-

ной в систему кислоты. Очевидно также, что мы можем иметь и обратный случай при введении Na_2HPO_4 в суспензию Fe_2O_3 , уже содержащую некоторое количество HCl или других кислот. Вообще

Таблица 5

Определение адсорбции HCl 1 N на геле № 6 Al_2O_3 путем потенциометрического титрования со стеклянным электродом. Концентрация геля 10,44 г/л

Прилитый электролит в см ³	pH	Активность H ⁺ ионов	Концентрация H ⁺ ионов $\times 10^3$	Адсорбированное количество в г · экв/г · 10 ³
Гель	7,99	—	—	—
0,02	6,00	$1,00 \cdot 10^{-7}$	0,00009	0,098
0,05	4,87	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,0135	0,29
0,10	3,74	$1,82 \cdot 10^{-4}$	0,180	0,57
0,15	2,95	$1,12 \cdot 10^{-3}$	1,12	0,73
0,20	2,58	$2,63 \cdot 10^{-3}$	2,7	0,81
0,50	1,87	$1,35 \cdot 10^{-2}$	15,3	1,18
1,00	1,41	$3,89 \cdot 10^{-2}$	47,0	1,32
2,00	1,18	$6,06 \cdot 10^{-2}$	76,5	3,74

Таблица 6

Определение адсорбции H_3PO_4 на геле № 6 Al_2O_3 путем потенциометрического титрования со стеклянным электродом. Концентрация геля 10,44 г/л

Прилитый электролит в см ³	pH	Активность H ⁺ ионов	Концентрация H ⁺ ионов $\times 10^3$	Адсорбированное количество в г · экв/г · 10 ³
Гель	8,01	$9,77 \cdot 10^{-9}$	—	—
0,02	7,90	$1,26 \cdot 10^{-8}$	0,000003	0,96
0,05	7,46	$3,47 \cdot 10^{-8}$	0,00002	0,23
0,1	7,00	$10,0 \cdot 10^{-8}$	0,00009	0,48
0,15	6,39	$4,07 \cdot 10^{-7}$	0,0004	0,75
0,20	5,66	$2,18 \cdot 10^{-6}$	0,002	0,95
0,30	4,83	$1,48 \cdot 10^{-5}$	0,015	1,38
0,5	3,33	$4,67 \cdot 10^{-4}$	1,50	2,19
1,00	2,73	$1,86 \cdot 10^{-3}$	7,60	3,83
2,00	2,45	$3,55 \cdot 10^{-3}$	14,6	6,39
3,00	2,23	$5,88 \cdot 10^{-3}$	24,2	10,17
4,00	2,09	$8,13 \cdot 10^{-3}$	33,1	12,80

говоря, адсорбция PO_4 -ионов будет определяться не только концентрацией PO_4 -ионов, а произведением $[H][PO_4]$ и изотермой адсорбции H_3PO_4 . Благодаря этому, мы можем влиять на изменение адсорбции анионов, меняя содержание кислоты в системе гелей полуторных окислов.

С этой точки зрения однозначно объясняется значение процесса известкования почвы. Вводя известь, связывают содержащиеся

в почве кислоты, тем самым уменьшая адсорбцию анионов $[\text{PO}_4]$ почвами и повышая усвояемость их растениями.

Количественные значения адсорбции кислот на гели полуторных окислов связаны принципиально с значениями pH; однако, если

Таблица 7

Определение адсорбции H_2SO_4 на геле № 6 Al_2O_3 путем потенциометрического титрования со стеклянным электродом. Концентрация геля 10,44 г/л

Прилитый электролит в см ³	pH	Активность H ⁺ ионов	Концентрация H ⁺ ионов $\times$ $\times 10^3$	Адсорбирован- ное количество в г · экв/г · 10 ³
Гель	7,92	—	—	—
0,02	7,83	$1,48 \cdot 10^{-8}$	0,000015	0,12
0,05	7,10	$7,94 \cdot 10^{-8}$	0,000067	0,34
0,10	6,35	$4,47 \cdot 10^{-7}$	0,00043	0,84
0,15	5,54	$2,88 \cdot 10^{-6}$	0,0029	1,14
0,20	5,06	$8,70 \cdot 10^{-6}$	0,0087	1,70
0,30	4,27	$5,37 \cdot 10^{-5}$	0,054	2,58
0,51	3,53	$2,95 \cdot 10^{-4}$	0,35	4,23
1,00	2,57	$2,69 \cdot 10^{-3}$	2,90	10,50
2,00	1,76	$1,74 \cdot 10^{-2}$	46,0	31,32
3,00	1,68	$2,09 \cdot 10^{-2}$	61,0	44,25
4,00	1,21	$6,17 \cdot 10^{-2}$	237,0	46,74

Таблица 8

Определение адсорбции HCl на геле № 1 Fe_2O_3 путем потенциометрического титрования со стеклянным электродом. Концентрация геля 39,285 г/л

Прилитый электролит в см ³	pH	Активность H ⁺ ионов	Концентрация H ⁺ ионов $\times$ $\times 10^3$	Адсорбирован- ное количество в г · экв/г · 10 ³
Гель	7,35	—	—	—
0,02	7,10	$7,82 \cdot 10^{-8}$	0,000037	0,076
0,10	6,06	$8,70 \cdot 10^{-7}$	0,00082	0,16
0,15	5,28	$5,24 \cdot 10^{-6}$	0,0052	0,22
0,20	4,66	$2,18 \cdot 10^{-5}$	0,0022	0,29
0,30	3,81	$1,55 \cdot 10^{-4}$	0,155	0,36
0,50	2,66	$2,18 \cdot 10^{-3}$	2,3	0,65
1,00	1,73	$1,86 \cdot 10^{-2}$	22,3	0,98
2,00	1,30	$5,02 \cdot 10^{-2}$	62,0	1,41
4,00	0,96	$1,10 \cdot 10^{-1}$	142,0	2,09

возьмем крайний случай — области малых равновесных концентраций кислот, то, как видно из полученных нами данных, при чрезвычайно небольших изменениях pH (от 7,57 до 7,37 — табл. 10) количество адсорбированной кислоты увеличивается в 2 раза (от $0,13 \cdot 10^{-3}$ до $0,25 \cdot 10^{-3}$). Таким образом, pH не может практически служить мерой

количества адсорбируемой кислоты, а следовательно, не может быть мерой адсорбции анионов. Содержание кислот в системе в таких случаях может быть определено только из потенциометрического титрования.

Таблица 9

Определение адсорбции H_2SO_4 1 N на геле № 1 Fe_2O_3 путем потенциометрического титрования с стеклянным электродом. Концентрация геля 39,285 г/л

Прилитый электролит в см ³	pH	Активность H ⁺ ионов	Концентрация H ⁺ ионов $\times 10^3$	Адсорбированное количество в г · экв/г · 10 ³
Гель	7,69	—	—	—
0,02	7,64	$2,29 \cdot 10^{-8}$	0,0000025	0,033
0,10	7,29	$5,12 \cdot 10^{-8}$	0,00003	0,22
0,15	6,94	$1,15 \cdot 10^{-7}$	0,00009	0,30
0,20	6,62	$2,40 \cdot 10^{-7}$	0,00032	0,45
0,30	3,90	$1,26 \cdot 10^{-4}$	0,126	0,68
0,50	2,94	$1,15 \cdot 10^{-3}$	1,45	1,10
1,00	1,94	$1,15 \cdot 10^{-2}$	25,9	2,20
2,00	1,40	$3,99 \cdot 10^{-2}$	160,0	5,68
3,00	1,21	$6,17 \cdot 10^{-2}$	237,0	7,28

Таблица 10

Определение адсорбции H_3PO_4 1 N с гелем № 1 Fe_2O_3 путем потенциометрического титрования со стеклянным электродом. Концентрация геля 39,285 г/л

Прилитый электролит в см ³	pH	Активность H ⁺ ионов	Концентрация H ⁺ ионов $\times 10^3$	Адсорбированное количество в г · экв/г · 10 ³
Гель	6,90	—	—	—
0,10	7,57	$2,69 \cdot 10^{-8}$	0,000005	0,13
0,15	7,55	$2,81 \cdot 10^{-8}$	0,000006	0,19
0,20	7,37	$4,26 \cdot 10^{-7}$	0,00002	0,25
0,30	6,70	$2,00 \cdot 10^{-6}$	0,00018	0,37
0,50	5,41	$3,89 \cdot 10^{-6}$	0,0038	0,62
1,00	3,52	$3,02 \cdot 10^{-4}$	1,25	0,18
2,00	2,34	$4,56 \cdot 10^{-3}$	18,8	0,84
4,00	1,89	$1,29 \cdot 10^{-2}$	52,2	0,91

Полученные нами данные — изотермы адсорбции кислот — показывают степень адсорбируемости кислот на гели полуторных окислов. Адсорбция той или иной кислоты из смеси кислот будет определяться условиями равновесия данной системы. При прибавлении нового компонента в систему неизбежно должно произойти смещение равновесия. Таким образом, результаты настоящей работы целиком подтверждают положения о процессе обменной адсорбции, описанные в предыдущих работах^{3,4} на золях Al_2O_3 и Fe_2O_3 , где

высказывания о характере адсорбции были изложены на основании косвенных данных по обмену. В настоящей работе путем снятия изотерм адсорбции кислот и солей этих кислот мы получаем прямое подтверждение этих положений.

Москва
Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория коллоидной химии

Поступило в редакцию
10 апреля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Berestneva a. Kargin, Acta Physicochimica URSS, 8, 675, 1938.
2. K. C. Sen, J. Phys. Chem., 31, 525, 1927.
3. Каргин и Климовицкая, Журнал физич. химии, 11, 467, 1938.
4. Берестнева и Каргин, Журнал физич. химии, 10, 593, 1937; Каргин и Оганджанова, Журнал физич. химии, 10, 783, 1937.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ЖИДКОСТЕЙ
И КОЭФИЦИЕНТАМИ АККОМОДАЦИИ

М. Баранев

При равновесии жидкой фазы с паром количество молекул, отрывающихся вследствие теплового движения от поверхности жидкости и переходящих в пар, равно количеству молекул, переходящих в то же самое время обратно из пара в жидкость, конденсирующихся на ее поверхности.

Количество молекул, конденсирующихся на 1 см^2 поверхности жидкости в течение секунды (N_k), легко может быть найдено по известной формуле Кнудсена.

$$N_k = N\alpha p_0 (2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

Здесь α — коэффициент аккомодации¹), т. е. коэффициент, показывающий, какая часть молекул, ударяющихся о поверхность жидкой фазы, конденсируется на этой поверхности, N — число Авогадро, p_0 — давление насыщенного пара, M — масса грамма молекулы, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Все величины, входящие в правую часть формулы (1), за исключением α , легко определяются экспериментально. Следовательно, зная α , легко можно найти количество молекул, отрывающихся от поверхности конденсированной фазы, вычислив по формуле (1) равное ему количество конденсирующихся молекул.

Количество молекул, отрывающихся от поверхности конденсированной фазы при равновесии последней с собственным паром, вообще говоря, не равно количеству молекул, отрывающихся за то же самое время от поверхности при испарении данного вещества в вакууме. Так, при испарении в вакууме твердых тел отрываются один за другим «крайние» атомы (молекулы) кристаллической решетки, колеблющиеся около центров равновесия, которые находятся в узлах решетки. При равновесии же твердого кристалла с паром не все молекулы, находящиеся на поверхности, занимают свои «законные» места. Некоторые находятся как бы в адсорбированном состоянии и мигрируют по поверхности до тех пор, пока не уйдут снова в газовую фазу или не закрепятся окончательно в узлах решетки^{1, 2, 3}. Таким образом, эти молекулы также участвуют в процессе обмена между газовой и конденсированной фазами, т. е. отрываются и вновь садятся на поверхность кристалла. Условия же отрыва таких «не вполне сконденсировавшихся» (адсорбированных) молекул могут не совпадать с условиями отрыва молекул самой решетки.

Однако в случае жидкостей, которые не имеют устойчивой кристаллической решетки, очевидно, нельзя отличить молекул, «еще не занявших своего места в решетке», от молекул, составляющих

¹ Этот термин предложен Кнудсеном¹.

самую решетку, поскольку все молекулы жидкости очень часто меняют свои центры колебаний, переходя, таким образом, от одного узла решетки к другому. Промежутки времени между двумя такими переходами каждой молекулы имеют тот же порядок величины, что и период колебаний⁴.

Следовательно, можно считать, что все молекулы, так или иначе оказавшиеся на поверхности жидкости, вполне равноправны, а значит, и количество молекул, оторвавшихся от поверхности при отсуствии пара над ней, т. е. в вакууме, одинаково с количеством молекул, отрывающихся от поверхности, находящейся в соприкосновении с насыщенным паром⁵. Сами по себе молекулы пара, очевидно, не могут заметно изменить условий отрыва молекул жидкости от поверхности. Влияние молекул пара друг на друга, а следовательно, и на молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, ничтожно по сравнению с действием молекул самой жидкости. Это легко видеть, сравнив теплоту испарения жидкости с теплотой расширения пара в вакууме. Таким образом, для жидкостей скорость испарения в вакууме равна скорости конденсации, вычисленной по формуле Кнудсена (1). Скорость испарения в вакууме часто необходимо бывает знать для некоторых практических расчетов. Для того чтобы вычислить эту скорость по формуле Кнудсена необходимо, как уже сказано выше, знать коэффициент α . Однако до сих пор единственным способом определения коэффициента α было вычисление его по известной скорости испарения в вакууме.

Лангмюр³ считает, что коэффициент α всегда должен быть равен единице, однако есть основания полагать, что это не совсем верно. Олти⁶ нашел, что для воды коэффициент α равен приблизительно 0,04, тогда как для четыреххлористого углерода α действительно равен единице. Олти указал, что здесь, повидимому, играет роль симметричное строение молекул CCl_4 . Этот взгляд подтверждается еще и тем, что молекулы ртути, коэффициент аккомодации у которой почти точно равен единице, также симметричны.

Известно, что несимметричные молекулы определенным образом ориентируются на поверхности жидкости, причем происходит некоторое уменьшение поверхностной энергии по сравнению со свежее образовавшейся поверхностью. Многими исследователями⁷ установлено, что поверхностное натяжение на свежее образовавшейся поверхности воды значительно больше, чем поверхностное натяжение на «старой» поверхности. Таким образом, при каждом попадании на поверхность жидкости неориентированной молекулы из паровой фазы поверхностная энергия должна несколько увеличиваться. Если допустить, что в поверхностный слой могут попасть только те молекулы пара, которые обладают энергией E , достаточной для того, чтобы произвести это увеличение, то применяя e — закон Больцмана, можно вычислить количество молекул N_k , конденсирующихся в 1 сек. на 1 см^2 поверхности:

$$N_k = \int_{U_0}^{\infty} \frac{N p_0}{RT \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}} \cdot U \cdot e^{-\frac{MU_0^2}{RT}} dU. \quad (2)$$

Здесь U_0 — скорость молекулы, соответствующая энергии E , т. е. $E = \frac{MU_0^2}{2N}$; отсюда и из формул (1) и (2) получаем:

$$\alpha = e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (3)$$

Таким образом, сконденсироваться могут только

$$N_s = N p_0 e^{-\frac{E}{kT}} (2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}} \text{ молекул/см}^2 \cdot \text{сек}, \quad (4)$$

Остальные будут отскакивать от поверхности жидкости⁸.

Результатом ориентации молекул в поверхностном слое являются также отклонения от «закона Стефана»⁹, согласно которому поверхностная энергия жидкости должна равняться половине теплоты испарения. Этот закон Стефан вывел, приписывая молекулам жидкости сферическую симметрию. В действительности, как показали расчеты¹⁰, от «закона Стефана» наблюдаются значительные отклонения, причем, эти отклонения тем больше, чем менее симметричны молекулы жидкости (табл. 1).

Таблица 1

Вещество	Внутренняя теплота испарения λ_i при $\Theta^1) = 0,7 T_{кр}$	Поверхностная энергия E_1	$\frac{E_1}{\lambda_i}$
	В эргах на молекулу		
$\text{CCl}_4 \dots$	$40,2 \cdot 10^{-14}$	$18,2 \cdot 10^{-14}$	0,452
$\text{C}_6\text{H}_6 \dots$	$41,7 \cdot 10^{-11}$	$18,4 \cdot 10^{-14}$	0,441
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \dots$	$48,8 \cdot 10^{-14}$	$20,3 \cdot 10^{-14}$	0,417
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \dots$	$59,3 \cdot 10^{-14}$	$11,2 \cdot 10^{-14}$	0,186

Величина отклонений от «закона Стефана», очевидно, определяется уменьшением поверхностной энергии при ориентации молекул¹¹. Поэтому, вычисляя разницу (Δ) между долей теплоты испарения²⁾, соответствующей поверхностной энергии $\left(\frac{E_1}{\lambda_i}\right)$ для жидкости с симметричными молекулами и той же величиной для жидкости с несимметричными молекулами, можно приблизительно оценить величину снижения поверхностной энергии E , происходящего при ориентации молекул поверхностного слоя.

Нами были произведены такие расчеты. В качестве жидкости с симметричными молекулами мы выбрали CCl_4 . С ним мы сравнивали метиловый, этиловый и пропиловый спирты, бензол, толуол и хлороформ. Для расчета брались теплоты испарения и поверхностные энергии жидкостей при таких температурах, когда обе жидкости находятся в соответственных состояниях. Критические температуры всех взятых нами жидкостей лежат довольно близко друг к другу — в интервале 134° (а исключая воду — в интервале 80°). Число молекул n_s , приходящееся на 1 см^2 поверхностного слоя, вычислялось по способу, которым пользовались в своей работе Гаркинс и Робертс¹⁰, т. е. принималось, что

$$n_s = \left(\frac{dN}{M}\right)^{\frac{2}{3}} \text{ молекул/см}^2, \quad (5)$$

где d — плотность г/см^3 , M — масса граммолекулы в г и N — число Авогадро.

¹⁾ Θ — соответственная температура.

²⁾ Здесь имеется в виду внутренняя скрытая теплота испарения λ_i .

Площадь, занимаемая молекулой на поверхности для метилового спирта, принималась¹² равной $21 \text{ \AA}^2$.

Результаты расчетов даны в 1—5-м столбцах табл. 2.

Таблица 2¹⁾

Вещество	Температура жидкости T в °К	Соответ- ственная темпера- тура θ	$\Delta = \frac{E_{\text{CCl}_4}}{\lambda_i} - \frac{E_i}{\lambda_i}$	$E = \lambda_i \Delta$ в эргах/мо- лекул $\cdot 10^{14}$	$\alpha = e^{-\frac{E}{kT}}$
1	2	3	4	5	6
$\text{H}_2\text{O}^{2)}$	323	0,500	0,209	13,92	0,033
H_2O	283	0,437	0,189	12,95	0,034
CH_3OH	271	0,527	0,197	11,66	0,04
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	273	0,527	0,227	15,05	0,02
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	283	0,527	0,217	15,40	0,02
C_6H_6	283	0,504	0,014	0,738	0,77
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	283	0,477	0,038	1,40	0,6
CHCl_3	273	0,510	0,053	1,72	0,2

Подставляя полученные таким образом величины E в формулу (3), можно оценить порядок величины α . Результаты даны в 6-м столбце табл. 2.

Представляется интересным сравнить вычисленные таким образом величины с экспериментальными данными. Как видно из табл. 2, α для воды равно 0,034, по данным же Олти⁶ для воды $\alpha = 0,036$. Совпадение даже несколько неожиданное.

Нами был проведен ряд опытов по определению α для метилового, этилового и пропилового спиртов, для бензола, толуола и хлороформа. Все вещества (ч. д. а.) были высушены и дважды перегнаны.

Для опытов взяты фракции, отгонявшиеся в следующих интервалах температур.

Бензол, кроме того, был дважды заморожен. Температура замерзания $+5,85^\circ\text{C}$.

Методика опытов частично позаимствована нами у Олти¹³. Метод непосредственного измерения скорости испарения в вакууме, применявшийся Кнудсенom, к сожалению, не пригоден для определения

коэффициента α таких сравнительно легко летучих жидкостей, как вода и четыреххлористый углерод. Если пытаться испарять воду в вакууме так, чтобы температура ее поверхности была 20° , то перегрев жидкой фазы получается столь значительным, что невозможно предотвратить кипения. Кроме того, процесс испарения должен был бы в этом случае протекать столь быстро, что было бы трудно производить измерения.

Поэтому скорость испарения в вакууме определялась нами косвенным путем. Жидкость испарялась в атмосфере собственного

¹⁾ Теплоты испарения, критические температуры, плотности и поверхностные натяжения взяты для расчетов из Int. Crit. Tabl. (1933 г.).

²⁾ По данным Гаркинса и Робертса¹¹.

пара, находившегося под давлением p , меньшим, чем давление насыщенного пара p_0 , соответствующее температуре поверхности жидкости, которая измерялась с помощью термодпары.

В этом случае скорость испарения W равна разности между скоростью испарения в вакууме и скоростью, обратной конденсации, т. е.

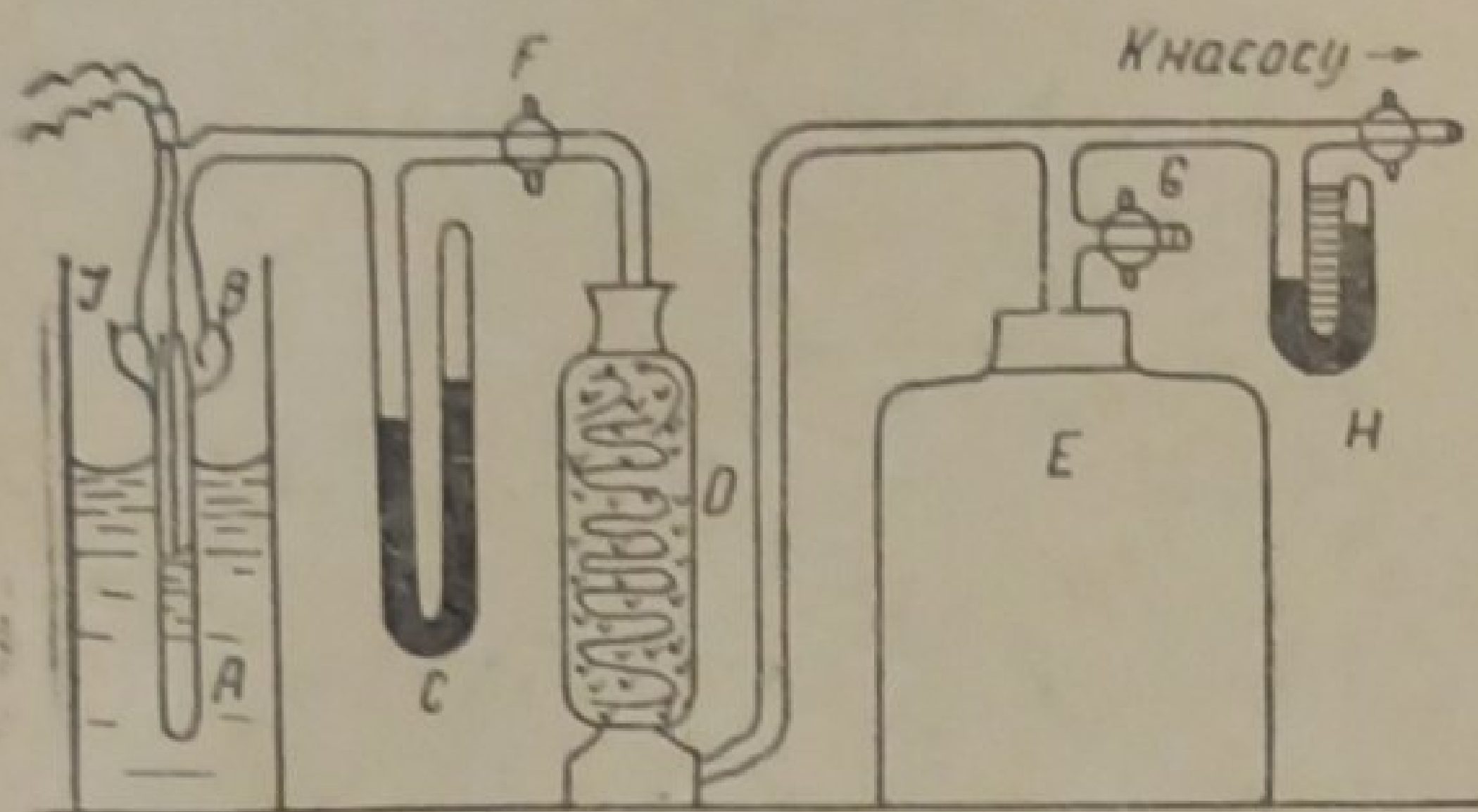


Рис. 1

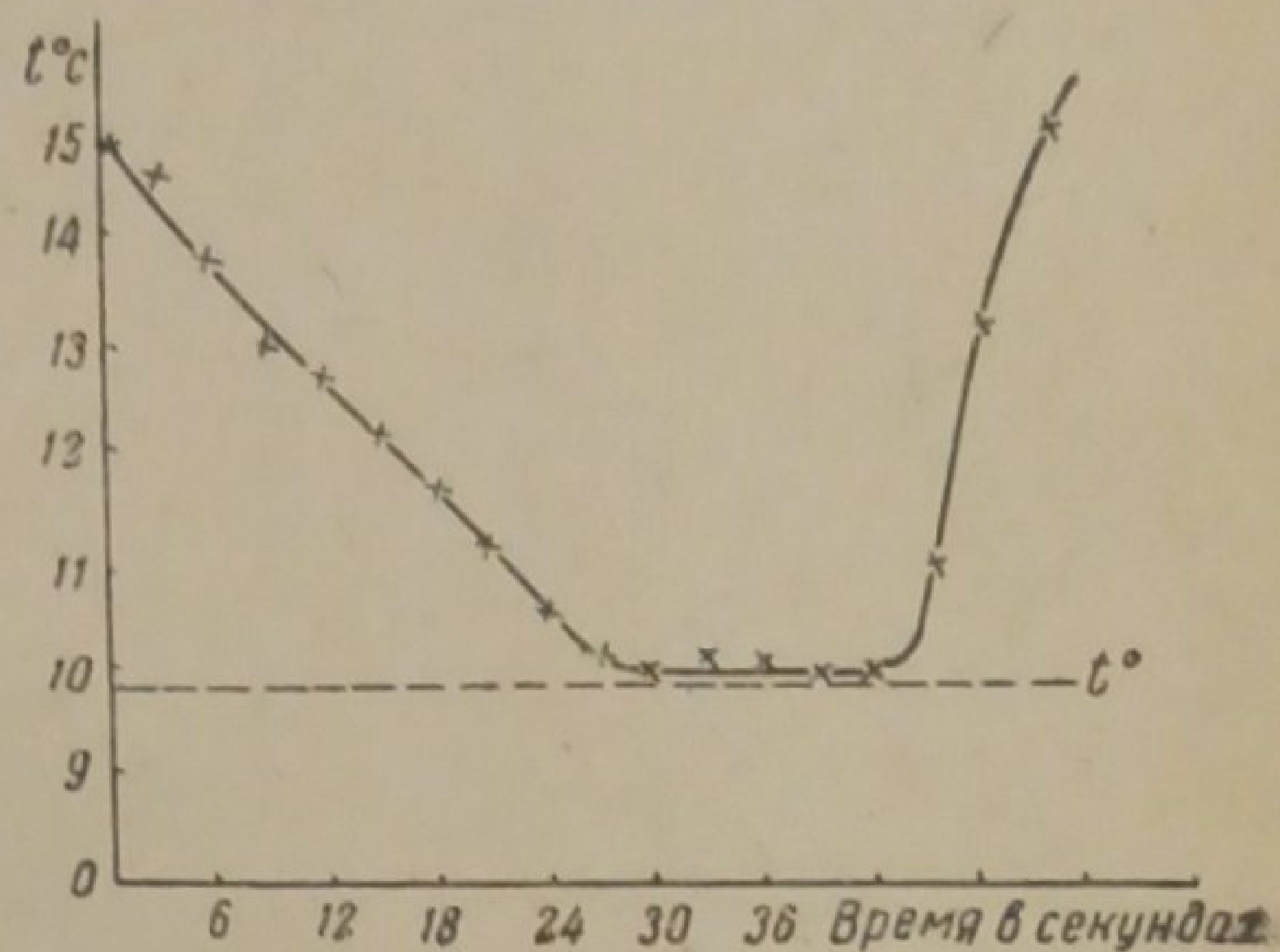


Рис. 2. Начальное расстояние спая термодпары от поверхности мениска 1,15 мм. Скорость опускания мениска 0,0386 мм/сек

$$W = \alpha p_0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} - \alpha p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \quad (6)$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{W}{(p_0 - p) \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}}. \quad (7)$$

Схема прибора, которым мы пользовались, изображена на рис. 1.

Исследуемая жидкость наливалась в трубку А, помещенную в водяной термостат. С помощью залитого ртутью шлифа В трубка А соединялась с отводной трубкой и манометром С. Температура жидкости измерялась с помощью медно-константановой термодпары. Проволочки термодпары имели в месте спая толщину 0,2 мм. Давление, под которым происходило испарение, измерялось манометром С. Высота уровней ртути определялась с помощью микроскопа с точностью до 0,02 мм. Воздух из прибора откачивался масляным насосом. Постоянное давление в приборе поддерживалось с помощью кранов F и G, буфера Е и контрольного манометра Н. Для поглощения паров исследуемого вещества служила колонка D, наполненная активированным углем. Скорость испарения определялась по понижению уровня жидкости в трубке А. Положение уровня определялось с помощью микроскопа с точностью до 0,03 мм. Каждое измерение скорости испарения повторялось 3—4 раза. В табл. 3 приведены средние данные. Результаты повторных опытов отличались друг от друга на 3—4%. Величина испаряющей поверхности определялась так же, как это описано¹⁾ в нашей предыдущей работе¹⁴. Тонкие проволочки термодпары незначительно искажали поверхность мениска, почти не меняя ее величины. Для того чтобы убедиться в этом, мы почти во всех опытах определяли скорость испарения незадолго до и тотчас же после отрыва конца термодпары от опускающейся поверхности мениска. В пределах ошибки опыта результат получался один и тот же.

Температура испаряющей поверхности определялась по способу, аналогичному описанному Олти¹⁵. При испарении жидкости, когда мениск постепенно опускался, касался спая термодпары и, наконец, отрывался от него, наблюдались показания гальванометра, связанного с термодпарой. Одна из кривых, выражающих ход температуры конца термодпары, дана на рис. 2. В качестве температуры поверхности жидкости в расчет принималась температура t_0 , соответствующая соприкосновению спая термодпары с поверхностью. Некоторая остановка температуры около t_0 объясняется тем, что при отрыве жидкости от термодпары поверхность несколько деформируется и как бы тянется за проволочками.

¹⁾ Поверхность мениска принималась равной кривой поверхности сферического сегмента, имеющего общую с мениском линию соприкосновения со стенками трубки и общую точку в середине мениска.

Результаты опытов сведены в табл. 3

Таблица 3

Вещество	Температура поверхности, t_0 в $^{\circ}\text{C}$	Давление насыщенного пара, соответствующее t_0 ¹⁾ p_t в мм Hg	Давление в приборе, p в мм Hg	Скорость испарения W в $\text{г}/\text{см}^2/\text{сек}$	$\alpha_{оп} = \frac{W}{(p_t - p)} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$	$\alpha_{выч} = e^{-\frac{E}{kT}}$ (см. табл. 2)
Метиловый спирт	{ — 3,5 — 2,5	{ 21,0 22,5	{ 18,5 ₅ 20,0 ₀	{ $2,15 \cdot 10^{-3}$ $2,15 \cdot 10^{-3}$	{ 0,045 0,045	{ 0,04
Этиловый спирт	{ — 2,0 0,0	{ 10,6 12,2	{ 7,1 ₂ 8,9 ₃	{ $1,75 \cdot 10^{-3}$ $1,50 \cdot 10^{-3}$	{ 0,020 0,020	{ 0,02
Пропиловый спирт	4,7	5,15 ²⁾	4,12	$1,02 \cdot 10^{-3}$	0,037	0,02
Бензол	{ 6,6 6,3	{ 42,0 41,5	{ 41,90 41,60	{ $2,65 \cdot 10^{-3}$ $2,85 \cdot 10^{-3}$	{ 0,86 ³⁾ 0,93	{ 0,7
Толуол	{ 5,5 9,1	{ 9,86 12,22	{ 9,73 12,08	{ $3,6 \cdot 10^{-3}$ $1,8 \cdot 10^{-3}$	{ 0,83 ³⁾ 0,45	{ 0,6
Хлороформ	2,0	67,3	66,77	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,2

Сравнительно небольшая разница между величинами коэффициентов аккомодации, вычисленными нами ($\alpha_{выч}$) и полученными экспериментально ($\alpha_{оп}$), показывает, что для определения порядка величины α может, повидимому, быть применен метод, указанный нами выше.

В заключение считаю долгом выразить искреннюю благодарность проф. С. И. Скляренко и проф. К. В. Астахову за ряд ценных замечаний.

Выводы

1. Сделана попытка отыскать связь между коэффициентом аккомодации и поверхностной энергией жидкости.

2. На основании найденных соотношений вычислены коэффициенты аккомодации и скорости испарения в вакууме для метилового, этилового и пропилового спиртов, бензола, толуола и хлороформа.

3. Проведена экспериментальная проверка результатов вычислений путем измерения скоростей испарения указанных выше жидкостей в разреженном пространстве.

¹⁾ Величины, найденные по табличным данным (Int. Crit. Tabl., 3, 216, 1933 г.) путем интерполяции.

²⁾ По данным Мюнделя¹⁶.

³⁾ Большие расхождения между величинами $\alpha_{оп}$, полученными для бензола и толуола, объясняются тем, что разность $(p_t - p)$ в этом случае очень мала, и ошибки измерений весьма сильно искажают результат.

4. Значения коэффициентов аккомодации, найденные экспериментально, удовлетворительно совпадают с вычисленными величинами. Величины коэффициентов аккомодации, найденные Олти^{5, 13}, точно так же совпадают с величинами α , вычисленными нами.

Поступило в редакцию
13 июня 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Knudsen, Ann. d. Phys., 4, 593, 1901; 29, 179, 1909.
2. Folmer u. Estermann, Z. physik. Chem., 7, 13, 1921.
3. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2221, 1916.
4. Френкель, Успехи физич. наук, 16, 7, 1936.
5. Герцфельд, Кинетическая теория материи, 245, ОНТИ, 1935.
6. Alty, Proc. Roy. Soc., A 143, 104, 1935.
7. Smidt u. Steyer, Ann. d. Phys., 79, 442, 1926.
8. Myamoto, Trans. Farad. Soc., 29, 794, 1933.
9. Stefan, Wied. Ann., 29, 655, 1896.
10. Rideal, «An Introduction to Surface Chemistry», 30, Cambridge, 1930.
11. Harkins a. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 44, 653, 1922.
12. Adam, Proc. Roy. Soc., A 101, 452, 1922.
13. Alty, Proc. Roy. Soc., A 161, 68, 1937.
14. Баранов, Журнал физич. химии, 9, 69, 1937.
15. Alty, Proc. Roy. Soc., A 131, 554, 1931; Canadian J. of Resear., 4, 547, 1931.
16. Mundel, Z. physik. Chem., 85, 435, 1913.

ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ. III

Н. И. Глазов

В этой части нашей работы были проведены исследования влияния на скорость испарения воды адсорбционных слоев, образующихся в водных растворах жирных кислот и ароматических аминов при медленном испарении под частичным вакуумом. Опыты проводились с водными растворами гептиловой ($C_6H_{13}COOH$) и нониловой ($C_8H_{17}COOH$) кислот, а также анилина ($C_6H_4NH_2$) и пара-толуидина ($CH_3C_6H_4NH_2$).

Методика измерения кинетики испарения воды, при постоянном пониженном давлении паров воды над поверхностью, оставалась той же, что и при опытах с водными растворами спиртов¹.

Таблица 1

Кинетика испарения воды из водных растворов нониловой кислоты

№ опытов	Концентрация C в $мМ/л$	Скорость испарения $K \cdot 10^6$ в $г \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$	Относительное замедление испарения $\left(\frac{K_0}{K} - 1\right) \times 100$	№ опытов	Концентрация C в $мМ/л$	Скорость испарения $K \cdot 10^6$ в $г \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$	Относительное замедление испарения $\left(\frac{K_0}{K} - 1\right) \times 100$
$t = 14^\circ C; p = 14 \text{ мм Hg}; K_0 = 198,9 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$				$t = 12^\circ C; p = 14 \text{ мм Hg}; K_0 = 66,3 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$			
1	0	198,9	—	1	0	66,3	—
2	0,01	198,9	0	2	0,01	66,3	0
3	0,02	198,9	0	3	0,02	49,7	33,4
4	0,04	198,9	0	4	0,04	49,7	33,4
5	0,07	198,9	0	5	0,07	49,7	33,4
6	0,14	198,9	0	6	0,14	49,7	33,4
7	0,28	198,9	0	7	0,28	(53,0)	(25,1)
8	0,57	198,9	0	8	0,57	49,7	33,4
9	1,14	198,9	0	9	1,14	49,7	33,4
$t = 21,6^\circ C; p = 23 \text{ мм Hg}; K_0 = 99,4 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$				$t = 14,8^\circ C; p = 16 \text{ мм Hg}; K_0 = 19,9 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$			
1	0	99,4	—	1	0	19,9	—
2	0,01	99,4	0	2	0,01	19,9	0
3	0,02	86,2	15,3	3	0,02	$\sim 0^1$	∞
4	0,04	86,2	15,3	4	0,04	~ 0	∞
5	0,07	86,2	15,3	5	0,07	~ 0	∞
6	0,14	82,9	19,9	6	0,14	~ 0	∞
7	0,28	86,2	15,3	7	0,28	~ 0	∞
8	0,57	86,2	15,3	8	0,57	~ 0	∞
9	1,14	(79,5)	(25,1)	9	1,14	~ 0	∞

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

В табл. 1 и на рис. 1, в качестве примера, даны результаты измерений скорости испарения воды из водных растворов ионилловой кислоты в зависимости от концентрации раствора и при разных начальных скоростях испарения. В этой таблице t — температура термостата, C — концентрация поверхностно активного вещества (кислоты) в мМ/л и K — скорость испарения в $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Растворимости всех исследованных нами поверхностно активных веществ взяты по данным П. А. Ребиндера и сотрудников², например, для ионилловой кислоты ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$) — $0,018\%$ — $1,14 \text{ мМ/л}$.

По измерениям поверхностного натяжения водных растворов ионилловой кислоты в зависимости от концентрации, насыщение адсорбционного слоя на границе вода — воздух достигается при концентрации около $0,29 \text{ мМ/л}$, а максимальный эффект понижения скорости испарения — при $C \approx 0,02 \text{ мМ/л}$.

Наши измерения показали, что адсорбционные слои этих веществ, отличающиеся, повидимому, меньшей вязкостью, вызывают и меньший эффект замедления испарения воды из раствора, чем при тех же условиях адсорбционные слои предельных спиртов с соответствующей длиной цепи, полярная группа которых обладает большим дипольным моментом и гидрофильностью³.

Под влиянием поверхностно активных веществ эффекты замедления испарения растут с понижением начальной скорости испарения, причем и здесь, как и в случаях спиртов, скорость испарения воды понижается в десятки раз, доходя до нуля, т. е. делаясь незаметной в пределах ошибок опыта. Наоборот, при достаточно значительных начальных скоростях испарения (для ионилловой кислоты около $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) пассивирующее действие жирных кислот падает до нуля, а пассивирующее действие спиртов еще сохраняется вполне заметным.

Так же как и для спиртов, было установлено, что освобождение водных растворов жирных кислот и аминов от микрокапелек (это относится к растворам, близким к насыщению) повышает эффект замедления испарения, устраняя появление максимума для зависимости от концентрации, т. е. давая при возрастании концентрации достижение постоянного предела, соответствующего минимальной скорости испарения. Это подтверждает предположение, ранее высказанное П. А. Ребиндером⁴, о том, что микрокапельки поверхностно ак-

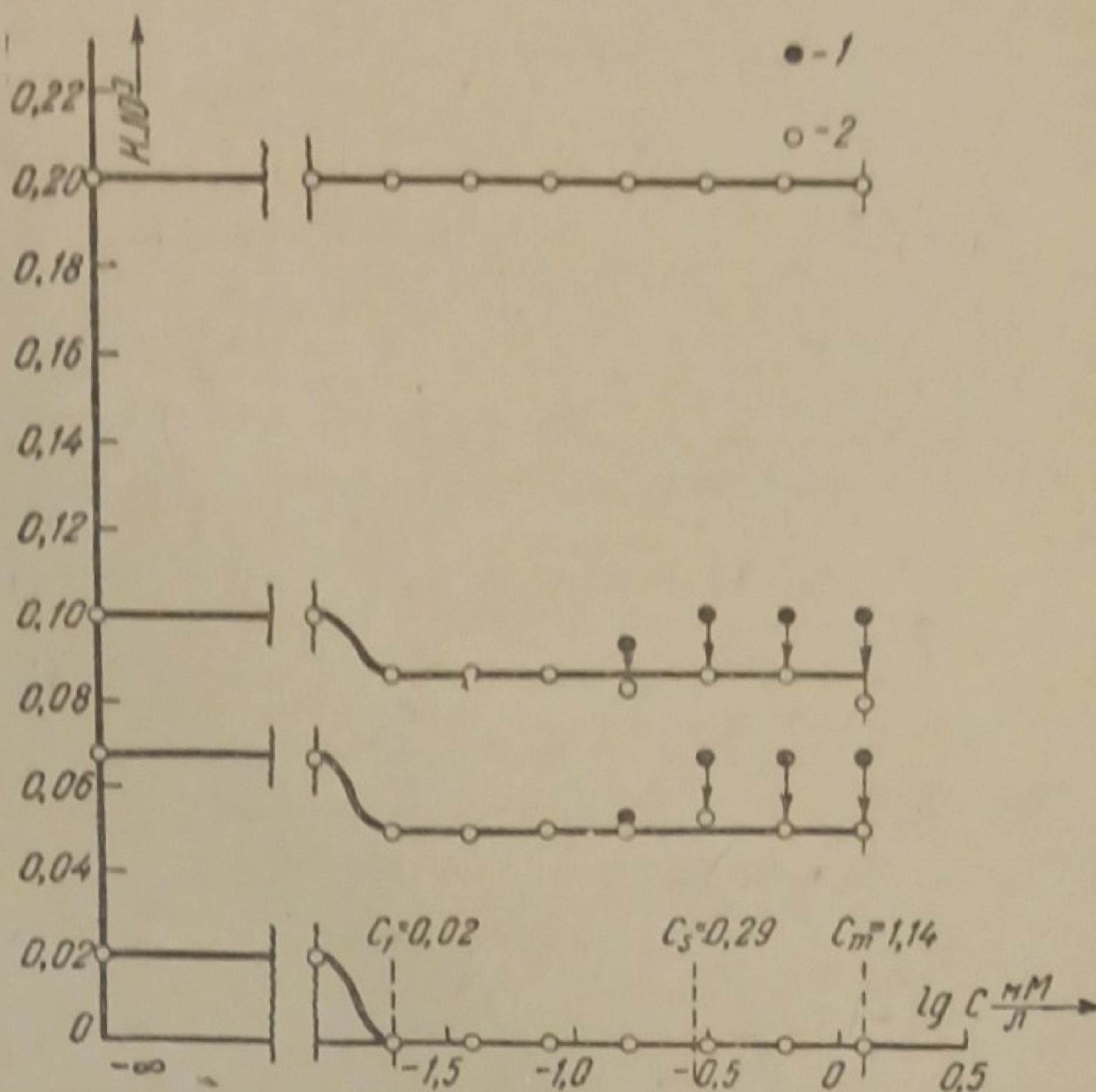


Рис. 1. Зависимость скорости испарения воды из водных растворов ионилловой кислоты от концентрации при разных начальных скоростях. 1 — обычно приготовленный раствор; 2 — раствор, освобожденный фильтрацией от микрокапелек

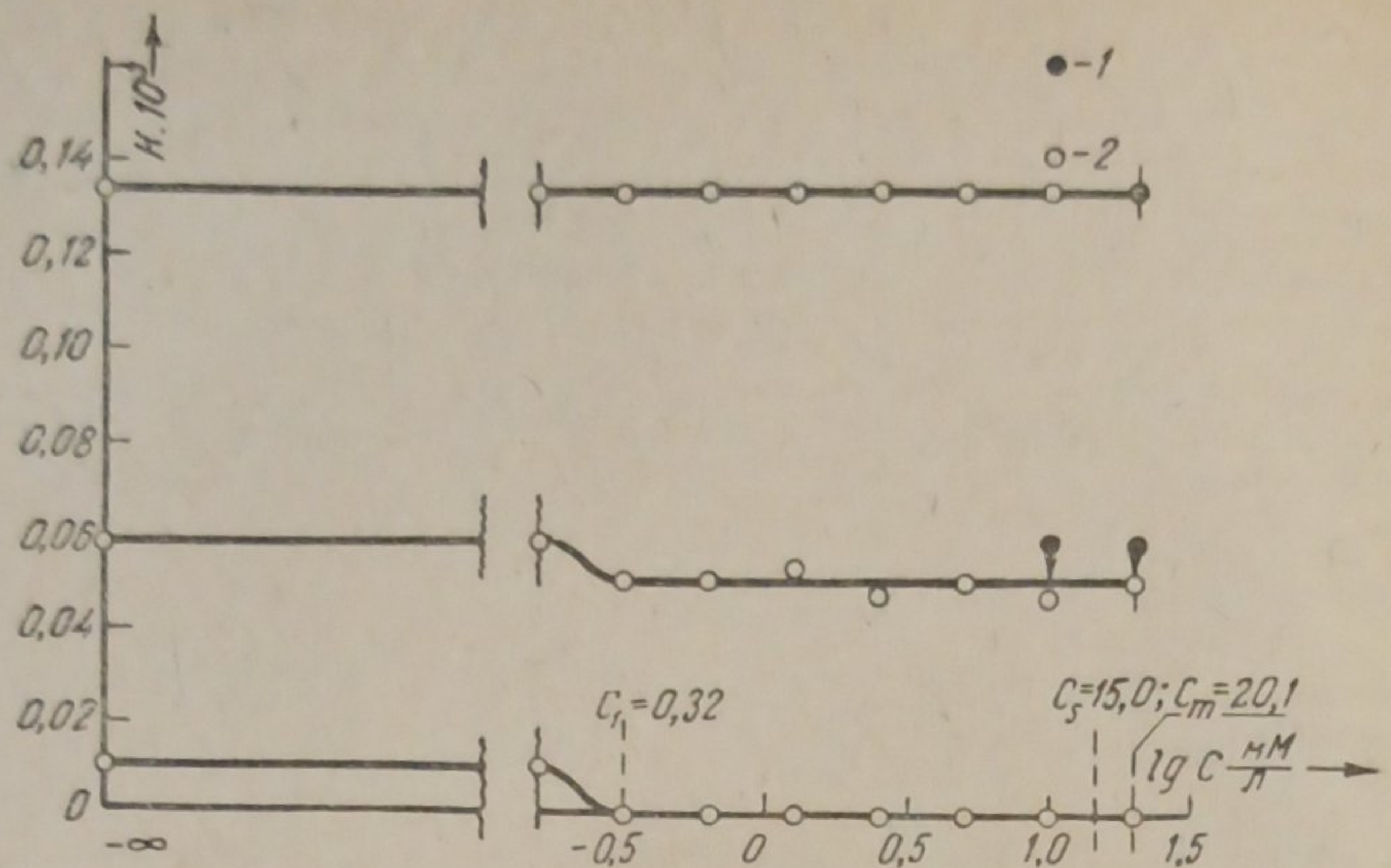


Рис. 2. Зависимость скорости испарения воды из водных растворов гептиловой кислоты от концентрации при разных начальных скоростях. 1 — обычно приготовленный раствор; 2 — раствор, освобожденный фильтрацией от микрокапелек

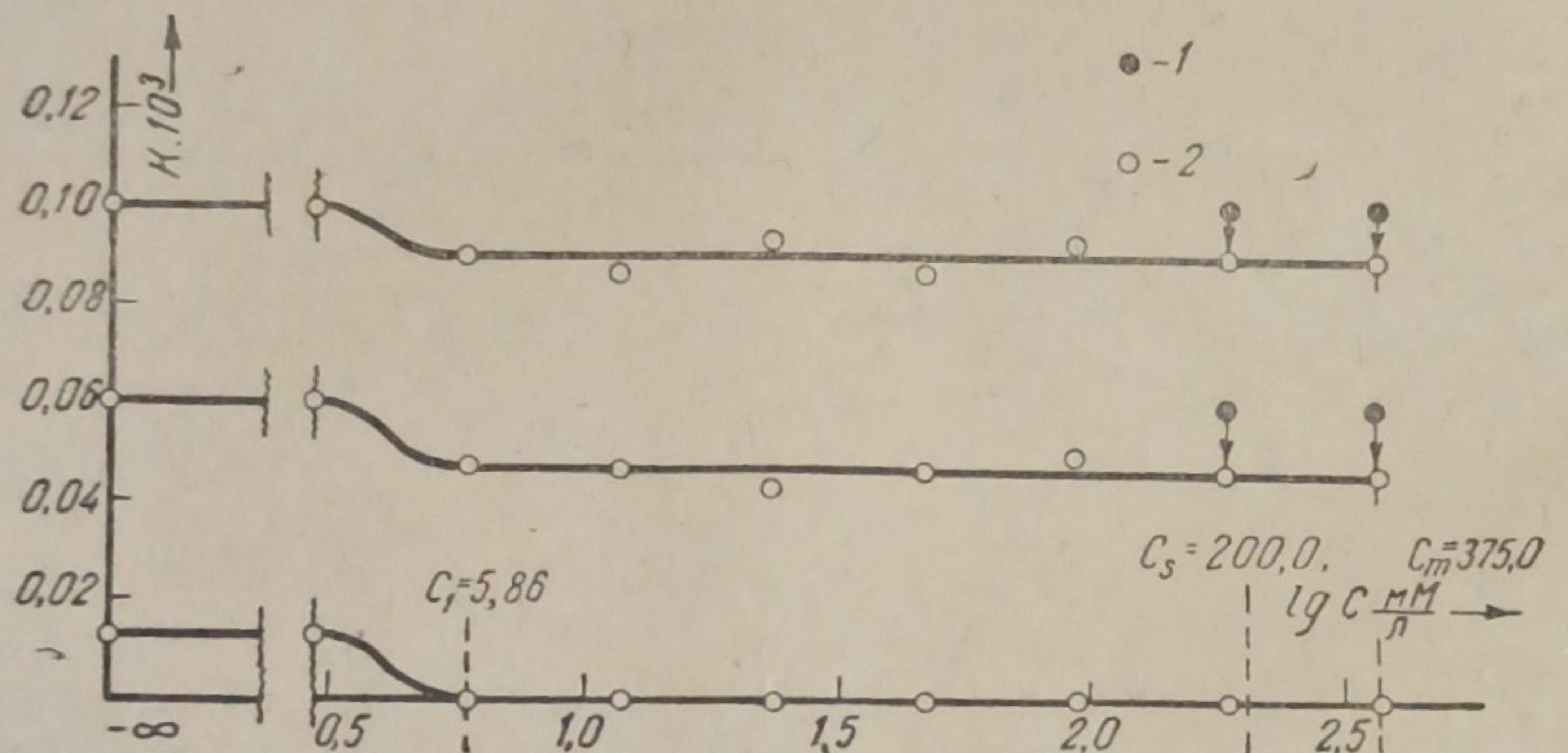


Рис. 3. Зависимость скорости испарения воды из водных растворов анилина от концентрации при разных начальных скоростях. 1 — обычно приготовленный раствор; 2 — раствор, освобожденный фильтрацией от микрокапелек

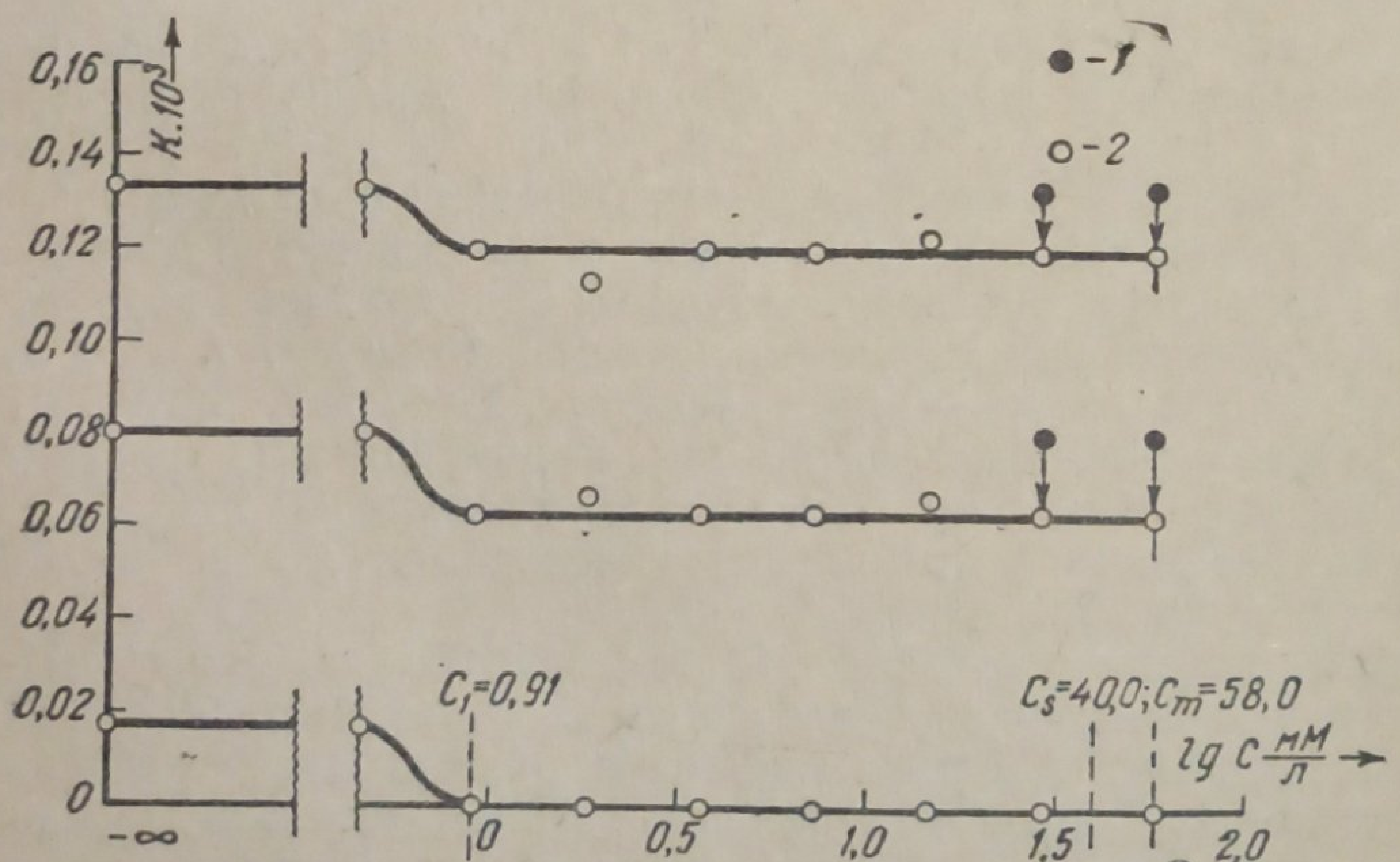


Рис. 4. Зависимость скорости испарения воды из водных растворов пара-толуидина от концентрации при разных начальных скоростях. 1 — обычно приготовленный раствор; 2 — раствор, освобожденный фильтрацией от микрокапелек

тивного вещества, попадая в адсорбционный слой, содействуют образованию в нем разрывов.

Помимо указанных результатов, нами было установлено и здесь возрастание эффекта понижения скорости испарения при переходе к более высоким гомологам в ряду жирных кислот от гептиловой к нониловой (рис. 1 и 2) и при переходе от анилина к пара-толуидину (рис. 3 и 4) в соответствии с возрастанием поверхностной активности по правилу Траубе.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность руководителю лаборатории проф. П. А. Ребиндеру за руководство работой.

Москва
Государственный педагогический
институт им К. Либкнехта
Лаборатория физической химии
и Всесоюзный заочный
индустриальный институт

Поступило в редакцию
13 июня 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Глазов, Журнал физич. химии, 11, 484, 1938 и 13, 840, 1939.
2. П. А. Ребиндер, М. Е. Липец, М. М. Римская и А. Б. Таубман, Физико-химия флотационных процессов, М. — Л. — С., 1933.
3. П. А. Ребиндер и А. А. Трапезников, Журнал физич. химии, 12, 573 1938.
4. П. А. Ребиндер, Известия ОМОН Акад. наук СССР, серия химич., 5, 639, 1936.