

## ТЕОРИЯ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И ДРУГИХ КАПИЛЛЯРНЫХ ЯВЛЕНИЙ С УЧЕТОМ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКИХ ПЛЕНОК<sup>1</sup>

Б. Дерягин

Расклинивающее действие, т. е. равновесное давление  $P$  тонкой жидкой пленки, зависящее от ее толщины  $h$  и природы пограничных с ней фаз, обнаруженное и исследованное нами [1], приводит к необходимости внести поправку в расчеты тех капиллярных явлений, в которых могут оказаться налицо подобные пленки.

В этих случаях в первую очередь необходимо учесть влияние смачивающих пленок, появляющихся при полном смачивании, а во вторую — слоев жидкостей, заключенных в достаточно узких порах.

### 1. Капиллярная конденсация в плоских капиллярах

Обычно поры сорбента уподобляют системе цилиндрических капилляров. Это является грубым приближением к действительности, которое оправдывается главным образом желанием упростить задачу. Однако с этой точки зрения еще выгоднее (и в той же мере допустимо) рассматривать поры сорбента как плоские капилляры. Какое из этих приближений ближе к действительности, очевидно, зависит от рода сорбента. Мы рассмотрим сначала наиболее простой случай плоских капилляров.

Очевидно, что если отношение толщины капилляра к его длине и ширине достаточно мало и, следовательно, при вычислении количества сорбированного им пара можно пренебречь концевыми и краевыми эффектами, то совокупность таких капилляров можно заменить одним капилляром, ширина которого равна единице и постепенно, по определенному закону, увеличивается к устью. Такой капилляр будет эквивалентен (в отношении сорбции паров) системе капилляров равномерной ширины, если форма его продольного сечения будет выбрана соответственно закону распределения пор по размерам. Иными словами, уравнение продольного сечения  $H=H(l)$  известно, если известна характеристическая функция сорбента.

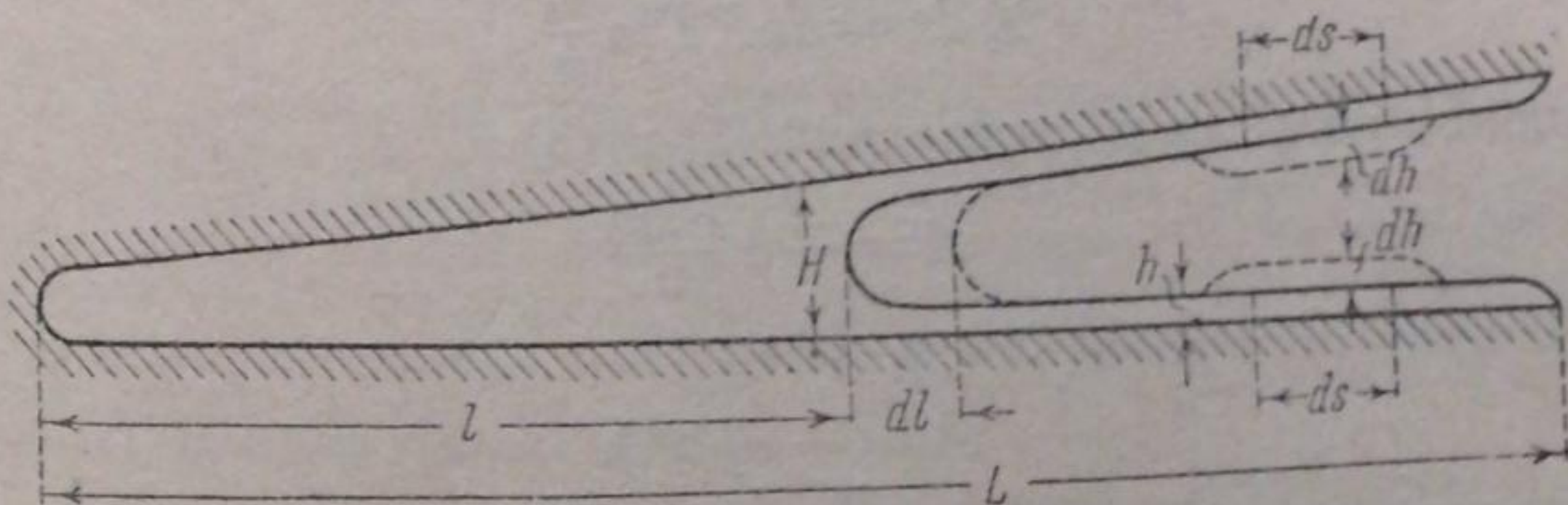


Рис. 1

<sup>1</sup> Доложено на коллоквиуме Физико-химического института им. Карпова в марте 1938 г.

Так как отношение ширины к длине у различных капилляров мало, очевидно, что ширина эквивалентного капилляра изменяется по высоте весьма медленно. Таким образом можно считать, что для каждого поперечного сечения его стенки приблизительно параллельны друг другу.

Если капилляр приведен в соприкосновение с паром, то при наличии одновременной адсорбции и капиллярной конденсации часть капилляра (длины  $l$ ) будет заполнена капиллярно-сконденсированным паром, ограниченным мениском, а стенки остальной, более широкой части капилляра будут покрыты смачивающими пленками (толщины  $h$ ), образовавшимися в результате адсорбции.

Свободная энергия такой системы будет равна:

$$U = U_0 + 2(L - l)\sigma + \int_l^L g(h) dl + \int_0^l F(H) dl. \quad (1)$$

Здесь  $U_0$  — часть свободной энергии, не меняющаяся при конденсации пара;  $L$  — длина капилляра;  $\sigma$  — свободная энергия поверхности жидкости;  $F(H)$  — дополнительная свободная энергия тонкого слоя жидкости (заключенного между мениском и стенками капилляра), зависящая как от ширины зазора  $H$  в данном месте, так и от природы стенок капилляра [1];  $g(h)$  — дополнительная свободная энергия смачивающих пленок, покрывающих обе стенки капилляра, зависящая от  $h$ ,  $H$  и природы стенок. Полагая капилляр достаточно широким, мы можем пренебречь взаимодействием обеих стенок (рассматривая их вместе со смачивающими пленками) и полагать, что

$$g(h) = 2f(h), \quad (2)$$

где  $f(h)$  — дополнительная свободная энергия одной смачивающей пленки в отсутствии противоположной стенки; таким образом  $f(h)$  не зависит от  $H$ .

Для капилляров с  $H > 10^{-4}$ ,  $F(H)$ , на основании опытов М. Кусакова и моих, можно положить равным нулю [1].

Найдем условия равновесия пара со смачивающей пленкой и с капиллярно-конденсированной жидкостью. Для этого рассмотрим процесс изотермической перегонки  $dn$  молей жидкости из большого резервуара, с равновесной упругостью пара  $p_0$ , в некоторый участок капилляра площадью  $dS$ , обе стенки которого были покрыты смачивающими пленками с упругостью пара  $p$ . Толщина пленок увеличивается при этом на  $dh$  (рис. 1)

$$dh = \frac{1}{2} \frac{v dn}{S},$$

где  $v$  — молярный объем жидкости. Положение мениска при этом не меняется.

Приравняв работу изотермической перегонки  $dn$  молей

$$A dn = dn RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (3)$$

изменению  $U$ , получим из уравнений (1) и (3)

$$A = -v \frac{g'(h)}{2} \quad (4)$$

и, если выполняется условие (2),

$$A = -v f'(h). \quad (4')$$

Произведем теперь такой виртуальный процесс перегонки, в результате которого меняется  $l$ , а  $h$  остается постоянным, т. е. мениск жидкости перемещается на

$$dl = \frac{v dn}{(H - 2h)}.$$

Поступая аналогично предыдущему, найдем

$$A = \frac{v}{H-2h} [2\sigma + g(h) - F(H)] \quad (5)$$

или, если выполняется условие (2),

$$A = \frac{v}{\frac{H}{2} - h} \left[ \sigma + f(h) - \frac{1}{2} F(H) \right]. \quad (5')$$

Уравнения (4) и (5) являются основными для всей теории сорбции паров пористыми сорбентами, объединяя в себе явления капиллярной конденсации и адсорбции<sup>1</sup>.

Уравнение (4) или (4') определяет  $h$ , если известны  $p$  и вид функции  $g(h)$ . Определив  $h$  и зная вид функции  $F(H)$ , можно из (5) или (5') найти  $H$ , и следовательно, зная форму эквивалентного капилляра, найти  $l$  — глубину его заполнения. После этого можно определить сорбцию.

Уравнение (5) или (5') является, очевидно, обобщением уравнения Кельвина для понижения упругости пара над вогнутым мениском, учитывающим влияние стенок капилляра. Само уравнение Кельвина получается из (5') как частный случай, если учесть, что для достаточно широких капилляров величинами  $\frac{2h}{H}$  и  $F(H)$  можно пренебречь и что выражение  $\sigma + f(h)$  отличается от напряжения смачивания

$$\sigma \cos \theta = \sigma + f(h) - hf'(h) \quad (6)$$

(где  $\theta$  — краевой угол) на величину  $hf'(h)$ , равную, согласно (4'),  $\frac{Ah}{v}$ , т. е., как видно из (5'), на величину

$$\frac{h}{\frac{1}{2}H - h} [\sigma + f(h)],$$

которая мала по сравнению с величиной  $\sigma + f(h)$ \*.

Таким образом приближенно:

$$A = \frac{v\sigma \cos \theta}{\frac{H}{2}} = \frac{v\sigma}{R} = v\sigma\varepsilon, \quad (7)$$

где  $R$  — радиус кривизны одного главного сечения мениска, а  $\varepsilon$  — средняя кривизна его. Это и есть формула Кельвина.

Заметим, что  $-f'(h)$  есть не что иное, как величина  $P(h)$ , названная нами расклинивающим действием и измеряющая развиваемое пленкой толщины  $h$  давление.

Положим теперь:

$$F(H) = 0 \quad (8)$$

и

$$f(h) = ah^{-n}. \quad (8')$$

<sup>1</sup> Другая попытка развития единой теории капиллярной конденсации и адсорбции пористыми сорбентами принадлежит А. А. Жуховицкому, исходящему из понятия адсорбционного потенциала и рассмотревшему детально случай лондоновских сил [2].

\* Для вывода соотношения (6), очевидно, достаточно доказать, что поверхностное натяжение  $\sigma_f$  пленки толщиной  $h$  отличается от суммы  $\sigma + \sigma_1$  поверхностных натяжений обеих поверхностей раздела, ее ограничивающих, на величину  $f(h) - hf'(h)$ . Чтобы это доказать, достаточно приравнять работу растяжения пленки при постоянном ее объеме изменению свободной энергии системы:

$$\sigma_f dS = \sigma_1 dS + \sigma_0 dS + f(h) dS + f'(h) S dh,$$

откуда, учитывая, что при постоянном объеме пленки  $Sdh + hdS = 0$ , мы получаем требуемое соотношение

$$\sigma_f = \sigma_1 - \sigma_0 = f(h) - hf'(h)$$

(ср. другой вывод в статье А. Фрумкина [3]).

Уравнение (8'), представляющее  $f(h)$  в виде монотонно-убывающей и непрерывной функции  $h$ , может иметь место только при полном смачивании [3] ( $\theta = 0$ ).

Из (4'), (5'), (8) и (8') следует:

$$A = nva h^{-(n+1)} \quad (9)$$

и

$$A = \frac{v}{\frac{H}{2} - h} [\sigma + ah^{-n}], \quad (10)$$

откуда

$$A = \frac{v\sigma}{\frac{H}{2} - \left(1 + \frac{1}{n}\right)h}. \quad (11)$$

Таким образом для того, чтобы учесть влияние стенок на капиллярную конденсацию, надо из половинной ширины капиллярной щели вычитать не просто толщину  $h$  пленки, смачивающей ее стенки, а  $kh$ , где значение  $k$  зависит от вида функции  $f(h)$ .

Легко выяснить причину этого обстоятельства, на первый взгляд непонятного. Действительно, если капилляр достаточно широк, то для удаленных от стенок частей мениска применимо уравнение Кельвина:

$$A = \frac{v\sigma}{R}, \quad (12)$$

где  $R$  — радиус той окружности, форму которой имеет сечение мениска в средней своей части; сравнение (11) и (12) дает:

$$R = \left(\frac{H}{2} - h\right) - \frac{h}{n}. \quad (13)$$

Причина того, что  $R$  не равно  $\frac{H}{2} - h$ , т. е. что мениск, приближаясь

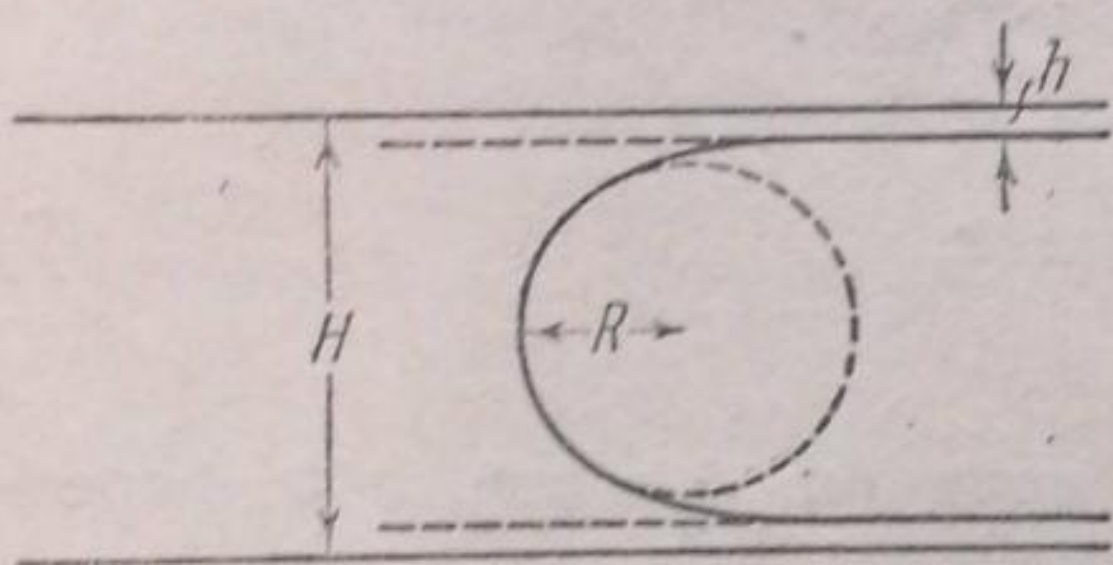


Рис. 2

к стенкам, начинает отступать от формы окружности радиуса  $R$  (показанной на рис. 2 пунктиром), заключается в том, что переход от кривизны мениска к нулевой кривизне смачивающей пленки должен происходить не сразу, а постепенно, в той зоне мениска, прилежащей к этой пленке, которая находится в пределах радиуса действия поверхности стенки, т. е. на расстояниях  $h$ , на которых  $f(h)$  еще отлично от нуля.

Это объясняет появление члена  $\frac{h}{n}$  в формуле (13). Становится также понятным, почему в этот член показатель  $n$  входит в знаменателе.

Если вместо (8') для  $f(h)$  положить

$$f(h) = \beta e^{-\frac{h}{h_0}}, \quad (8'')$$

то вместо (11) мы получим соотношение:

$$A = \frac{v\sigma}{\frac{H}{2} - h - h_0}, \quad (11')$$

справедливое для  $A$  меньших и  $H$  больших некоторых критических значений.

Задачей теории капиллярной конденсации является нахождение максимальной ширины поры, заполняющейся при данной упругости пара  $p$ , как функции  $p$ .

В нашем случае в предположении (8') эта задача разрешается посредством исключения  $h$  из (9) и (11), в результате чего получается соотношение:

$$H = \frac{2v\sigma}{A} + \frac{2(n+1)}{n} \left[ \frac{nv\sigma}{A} \right]^{\frac{1}{n+1}}$$

Очевидно, что функции  $g(h)$ ,  $f(h)$  и  $F(H)$  можно вычислить, исходя из выражения для адсорбционного потенциала Поляни  $W(h)$ , путем простого интегрирования. Так например, мы имеем:

$$-vf'(h) = W(h), \quad (14)$$

откуда определяем  $f(h)$ . И обратно, можно любой вид функций  $g(h)$  и т. д. интерпретировать с помощью надлежаще подобранного выражения для адсорбционного потенциала. Однако развитый в настоящей статье метод не эквивалентен методу Поляни, а является более общим. Это следует, например, из того, что эффекты, связанные с действиями диффузных ионных слоев, которые не могут быть описаны с помощью адсорбционного потенциала, являющегося какой-либо определенной функцией расстояния от твердой стенки, приводят тем не менее к вполне определенным значениям функций  $f(h)$ ,  $g(h) = 2f(h)$  и  $F(H)$ .

Теория Поляни, как и любая теория, строящаяся на базе лапласован-дер-ваальсовских представлений об аддитивном взаимодействии структурных элементов фаз, зависящем от их расстояний между собой, не может охватить тех случаев, когда хотя бы часть этих структурных элементов распределяется в пространстве в зависимости от действующих сил.

Кроме того, теория типа Поляни вообще неприменима к случаю молекулярных взаимодействий „неаддитивных“ по терминологии Лондона.

Таким образом изложенная термодинамическая теория сорбции не только объединяет теорию капиллярной конденсации и потенциальную теорию сорбции, но также охватывает случаи, выходящие за рамки потенциальной теории.

## 2. Давление на стенки капилляра

Подсчитаем теперь давление, производимое на почти параллельные стенки щели жидкостью, капиллярно-сконденсированной в ней. Это давление  $P$  мы найдем, приравняв работу расширения зазора  $H$  на  $dH$  уменьшению энергии системы. И при постоянном сорбированном объеме и при  $\frac{L-l}{l} \ll 1$ :

$$lP dH = -dU = 2\sigma dl + g(h)_H dl - F(H) dl + dH \int_0^l \frac{\partial F(H)}{\partial H} dl,$$

при условии  $l(H-2h) = \text{const}$  или:

$$\frac{dl}{l} + \frac{dH}{H-2h} = 0,$$

получим

$$P = -\frac{2\sigma}{H-2h} - \frac{g(h)_H}{H-2h} + \frac{F(H)}{H-2h} - \frac{\partial F(H)}{\partial H}, \quad (15)$$

или, принимая во внимание (5),

$$P = -\frac{A}{v} - \frac{\partial F(H)}{\partial H}. \quad (15')$$

Для достаточно больших  $H$  членом

$$-\frac{\partial F(H)}{\partial H} \quad (16)$$

в правой части уравнения (15') можно пренебречь и мы получим

$$P = -\frac{A}{v}. \quad (15'')$$

Уравнение (15") сохраняет свою справедливость и в „классической“ теории капиллярной конденсации. В этом случае  $P$  равно величине лапласовского капиллярного давления, создаваемого мениском жидкости. Это давление всегда отрицательно, и следовательно, капиллярная конденсация в чистом виде должна всегда вызывать сжатие сорбента. Однако, так как член (16), вообще говоря, имеет противоположный, положительный знак, то для малых  $H$ , согласно (15'), может произойти инверсия знака у  $P$ , т. е. переход сорбента от сжатия к набуханию. Так как при этом сохраняется основной признак капиллярной конденсации — наличие мениска, то теория приводит к важному выводу о том, что набухание сорбента не является несовместимым с капиллярной конденсацией.

Важно заметить, что при уменьшении  $H$  инверсия знака у  $P$  произойдет раньше, чем прекратится капиллярная конденсация. Действительно, условием исчезновения капиллярной конденсации является  $H - 2h = 0$ , т. е. согласно (5):

$$2\sigma + g(h) - F(H) = 0. \quad (17)$$

Предполагая  $F'(H)$  отрицательным, можно отсюда доказать справедливость высказанного положения.

### 3. Капиллярный подъем в плоском капилляре

Рассмотрим теперь капиллярную щель, опущенную вертикально в жидкость и находящуюся в поле силы тяжести с ускорением  $g$ . Пусть в этом случае  $p_0$  есть упругость пара на уровне поверхности жидкости и  $p$  — на высоте  $z$ .

Очевидно, что работа перегонки моля жидкости от уровня 0 до уровня  $z$  равна:

$$A = gzv(d_f - d_g) = \Delta dvgz, \quad (18)$$

где  $\Delta d = d_f - d_g$  — разность плотностей жидкости и газа. Вместо уравнений (4') и (5') мы теперь получим:

$$\Delta dvgz = -f'(h) \quad (19)$$

и

$$\Delta dvgz = \frac{\left[ \sigma + f(h) - \frac{1}{2} F(H) \right]}{\left[ \frac{1}{2} H - h \right]}, \quad (20)$$

или, пренебрегая величиной  $\frac{1}{2} F(H)$ ,

$$\Delta dvgz = \frac{\sigma + f(h)}{\frac{1}{2} H - h}. \quad (20')$$

Уравнение (19) применимо не только к щели, но вообще к случаю вертикальной стенки, погруженной в жидкость, и позволяет определить профиль смачивающей пленки  $h = h(z)$ , если известна функция  $P(h) = f'(h)$ , которую мы назвали расклинивающим действием.

Вместо (19) мы можем написать:

$$P(h) = -f'(h) = P_g - P_f, \quad (19')$$

где  $P_g$  — гидростатическое давление в газовой фазе на высоте  $z$ , а  $P_f$  — гидростатическое давление, которое должно было бы иметь место в смачивающей пленке на той же высоте, если бы к этой пленке были приложимы законы гидростатики.

Уравнение (19') можно интерпретировать либо считая, что расклинивающее действие уравновешивает скачок гидростатического давления

на плоской наружной поверхности пленки, либо полагая, что расклинивающее действие служит мерой отклонения от законов гидростатики, имеющего место в тонкой смачивающей пленке. Такое определение расклинивающего действия смачивающей пленки совпадает с определением, данным ранее [4] и положенным в основу экспериментального его измерения. Это утверждение с очевидностью следует из того, что при достаточно большом  $H$  скачок давления

$$P_g - P_f = \frac{A}{v} \quad (19'')$$

может быть найден из формулы (7), откуда, сопоставляя (7), (19') и (19''), получим:

$$-f'(h) = \frac{\sigma}{R} = \sigma v. \quad (19''')$$

Уравнение (20), рассматриваемое совместно с (19), позволяет найти исключая из них  $h$ , высоту капиллярного подъема  $z_0$ .

При допущении (8') мы, аналогично (11), получим соотношение:

$$\Delta dgz_0 = \frac{\sigma}{\frac{1}{2}H - \left(1 + \frac{1}{n}\right)h}; \quad (21)$$

при допущении же (8'') получим:

$$\Delta dgz_0 = \frac{\sigma}{\frac{1}{2}H - h - h_0}. \quad (21')$$

#### 4. Капиллярная конденсация в цилиндрических капиллярах

Аналогично методу, изложенному в 1-м разделе, мы можем систему большого числа цилиндрических капилляров со статистическим распределением их радиусов заменить одним эквивалентным капилляром определенного профиля.

Выражение для свободной энергии эквивалентного капилляра в присутствии паров будет теперь иметь вид:

$$U = U_0 + \int_0^L 2\pi [(r-h)\sigma + rf(h)] dl + \int_0^L K(r) dl. \quad (22)$$

Предполагая в дальнейшем, что имеет место условие

$$h \ll r, \quad (23)$$

мы пренебрежем возможной зависимостью функции  $f(h)$  от кривизны  $\frac{1}{r}$  смачиваемой поверхности. Иначе говоря, мы полагаем тождественными функции  $f(h)$  в (22) и в формулах предшествующих разделов, относящихся к случаю плоского капилляра.

Приравняв изменение величины  $U$  работе изотермической перегонки  $dn$  молей жидкости из объема на смачивающую пленку, расположенную в участке капилляра радиуса  $r$  и длины  $\Delta l$ , что влечет за собой утолщение пленки на величину  $dh = \frac{v dn}{\Delta l 2\pi (r-h)}$ , мы получим вместо (4):

$$A = v \left[ \frac{\sigma}{r-h} - f'(h) \right]. \quad (24)$$

Рассматривая далее процесс изотермической перегонки, ведущий к увеличению  $l$  на

$$dl = \frac{v dn}{\pi (r-h)^2},$$

ны вместо (5') теперь будем иметь:

$$A = \frac{2v\sigma}{r-h} + \frac{2vf(h)}{r-h} - \frac{vK(r)}{\pi(r-h)^2}, \quad (25)$$

Предполагая  $r$  не слишком малым, мы можем далее пренебречь членом, содержащим величину  $K(r)$  (ср. 1-й раздел). Тогда, учтя (23), вместо (25) получим:

$$A = \frac{2v}{r-h} [\sigma + f(h)]. \quad (25')$$

Исключая из (24) и (25')  $r$ , мы получили уравнение:

$$\frac{A}{v} = \frac{-2f'(h)[\sigma + f(h)]}{[\sigma + 2f(h)]}, \quad (26)$$

из которого, зная  $A$  и вид функции  $f(h)$ , можно найти  $h$  — толщину смачивающей пленки вблизи мениска. После этого из (25') можно определить  $r$  — радиус капилляра вблизи мениска.

Для достаточно широкого капилляра

$$\frac{h}{r-h} \ll 1 \quad (27)$$

и, аналогично 1-му разделу [формула (6)], можно доказать, что

$$\sigma + f(h) = \sigma \cos \theta, \quad (28)$$

где  $\theta$  — краевой угол.

Так как радиус кривизны мениска в не слишком узком капилляре равен

$$R = \frac{r}{\cos \theta}, \quad (28')$$

то из (27), (28) и (28') получим  $A \cong \frac{2v\sigma}{R}$ , т. е. в пределе для относительно больших  $r$  мы получаем формулу Кельвина.

Для случая, когда  $\cos \theta = 1$ , уравнение (26) принимает более простой вид:

$$A = -2vf'(h). \quad (29)$$

Сравнивая (29) и (24), найдем

$$-f'(h) \cong \frac{\sigma}{r-h}, \quad (29')$$

т. е. расклинивающее действие пленки, смачивающей цилиндрический капилляр, равно вблизи мениска половине капиллярного давления этого мениска [ср. с формулой (19''') 3-го раздела].

Предполагая существование адсорбционного потенциала  $W(h)$ , мы с помощью соотношения (14), вместо (24), (25') и (29), можем написать

$$A = \frac{v\sigma}{r-h} + W(h), \quad (30)$$

$$A = \frac{2v\sigma}{r-h} + \frac{2 \int_0^{\infty} W(h) dh}{h(r-h)}, \quad (31)$$

$$A \cong 2W(h). \quad (31')$$

Формула (31') достаточно точна для не слишком узких капилляров<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Вместо формулы (31') А. Жуховицкий [2] получил, переходя к случаю лондоновских сил, следующую формулу:  $A \cong W(h)$ . Кроме того, для второго члена в правой части формулы (31) А. Жуховицкий берет выражение  $\varphi(r)$ , где  $\varphi(r)$  — адсорбционный потенциал на осевой линии капилляра; однако, легко показать, что как раз для рассмотренного А. Жуховицким случая лондоновских сил

$$\varphi(r) = \frac{a}{r^3} \ll \frac{2 \int_0^{\infty} W(h) dh}{h(r-h)} = \frac{2b}{h^2(r-h)},$$



Возьмем теперь частный случай, выражаемый соотношением (8)<sup>1</sup>  
Уравнения (29) и (25) тогда дадут:

$$A = + 2pvah^{-(n+1)} \quad (32)$$

и 
$$A = \frac{2v}{r-h} (\sigma + ah^{-n}), \quad (32)$$

откуда получим соотношение:

$$A = \frac{2v\sigma}{r - \left(1 + \frac{1}{n}\right)h}, \quad (33)$$

для которого справедливы те же замечания, которые были сделаны по поводу аналогичного соотношения (11)<sup>2</sup>.  
Для случая (8'') получим, аналогично (11'),

$$A = \frac{2v\sigma}{r - h - h_0}. \quad (33')$$

Легко также видоизменить для случая цилиндрического капилляра и уравнение (14).

Выражение (15'') для давления в капилляре сохраняется без изменения и для случая цилиндрического капилляра при условии, если членом с  $K(r)$  в (25) можно пренебречь.

### 5. Капиллярный подъем в цилиндрическом капилляре

Пользуясь, как и в 3-м разделе, уравнением (18), мы вместо уравнений (24) и (25') можем написать

$$\Delta dgz = \left[ \frac{\sigma}{r-h} - f'(h) \right], \quad (34)$$

$$\Delta dgz = \frac{2}{r-h} [\sigma + f(h)]. \quad (35)$$

Исключая из обоих уравнений  $h$ , можно найти высоту капиллярного подъема  $z$  в функции  $r$ .

Для случая, когда  $\cos \theta = 1$  и, следовательно,  $\frac{f(h)}{\sigma}$  мало, мы из (34) и (35) или из (18) и (29) получим:

$$\Delta dgz = -2f'(h) \cong \frac{2\sigma}{r}, \quad (34')$$

$$\Delta dgz = \frac{2}{r-h} [\sigma + f(h)]. \quad (35')$$

так как  $r \gg h$ . Поэтому, даже если бы член с  $\varphi(r)$  был введен правильно, им следовало бы пренебречь, поскольку в формуле А. Жуховицкого не принят во внимание член.

$$\frac{2 \int_{\tilde{h}}^{\infty} W(h) dh}{r-h}$$

Впрочем, эти неточности, повидимому, не отражаются на конечных выводах работы А. Жуховицкого.

<sup>1</sup> Случай  $n = 2$  соответствует случаю лондоновских сил.

<sup>2</sup> В частности, можно, как и тогда, доказать, что радиус кривизны мениска в его средней части равен не  $r-h$ , а  $r - \left(1 + \frac{1}{n}\right)h$ ; это обстоятельство, не принятое во внимание А. Жуховицким (а также И. Лэнгмюром, см. 5-й раздел), объясняет причину расхождения между его формулой (11) и той, которая получается из нашей формулы (31) при подстановке вместо  $W(h)$  выражения  $\frac{2b}{h^3}$ , — расхождение, на которое мы указывали в примечании на стр. 144.

Сравнение с 3-м разделом [уравнения (19) и (20')] показывает, что подъем в цилиндрическом капилляре с  $r = \frac{1}{2}H$  вдвое больше, чем в соответствующем плоском капилляре.

Пользуясь допущением (8') или прямо из (33), получим для этого случая

$$\Delta dgz = \frac{2\sigma}{r - \left(1 + \frac{1}{n}\right)h} \quad (36)$$

При пользовании (8'') мы имели бы:

$$\Delta dgz = \frac{2\sigma}{r - h - h_0} \quad (37)$$

#### 6. Вычисления давления тонких пленок на основе теории сильных электролитов Дебая-Гюккеля

Функция  $P(h)$  может быть определена экспериментально по методу, развитому М. Кусаковым и мной [4].

Для вычисления функций  $f(h)$  и  $F(H)$  для случая воды и водных растворов электролитов возможно, кроме того, воспользоваться, как было впервые показано мной [5], теорией диффузных ионных слоев Гюй-Дебая-Гюккеля. Эта теория позволяет вычислить „расклинивающее давление“ пленки в функции ее толщины  $h$ , т. е. найти функции

$$P(h) = -f'(h) \quad \text{и} \quad P_1(H) = -F'(H),$$

а затем найти и функции  $f(h)$  и  $F(H)$  из:

$$f(h) = \int_h^{\infty} P(h) dh$$

и

$$F(H) = \int_H^{\infty} P_1(H) dH.$$

Несколько позднее А. Фрумкин и А. Городецкая [6] и И. Лэнгмюр [7], предполагая заряд наружной поверхности смачивающей пленки равным нулю, получили соотношение:

$$P_1(H) = P\left(\frac{H}{2}\right),$$

откуда

$$f(h) = \frac{1}{2} F(2h).$$

Выведенная мной [5] формула:

$$P = \frac{A\zeta^2}{\text{cth}^2 \frac{H}{2d}},$$

где  $d$  — дебаевская толщина ионной атмосферы — верна, однако, только для малых значений  $\zeta$ -потенциала. Более точные расчеты были затем произведены Бергманом, Лöv-Бером и Цохером [9], А. Фрумкиным [6] и Лэнгмюром [7].

Сравнение теории с упомянутыми экспериментальными данными показывает, что приблизительное согласие имеется только для очень низких концентраций электролитов; для концентраций больше  $0,001N$  имеются значительные отклонения, достигающие при концентрации  $1N$  весьма больших размеров [8].

Тем не менее, представляет интерес приложить результаты этих подсчетов к разобранным выше явлениям.

Попытку такого же рода делает и Лэнгмюр [7]. Он при этом, ограничиваясь случаем больших  $\zeta$ -потенциалов и не слишком больших толщин пленок, основывается на следующем приближенном выражении функции  $P(h)$  для этого случая:

$$P(h) = \frac{\gamma}{h^2}, \quad (38)$$

откуда

$$f(h) = \frac{\gamma}{h}. \quad (38')$$

Это выражение соответствует формуле (8') при  $n=1$ . Таким образом мы вправе, пользуясь (36), написать

$$\Delta dgz = \frac{2\sigma}{r-2h}. \quad (39)$$

Между тем Лэнгмюр принимает, что

$$\Delta dgz = \frac{2\sigma}{r-h}, \quad (39')$$

т. е. недооценивает вдвое поправку на смачивающую пленку.

Эта ошибка происходит из-за того, что вместо точного уравнения (35') Лэнгмюр прямо пишет уравнение (39'), пренебрегая членом с  $f(h)$ , на ряду с  $\sigma$ .

Уравнение (34') не отличается от того, посредством которого Лэнгмюр определял  $h$  в функции  $z$  (на уровне мениска), получив формулу:

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta dgz}}. \quad (40)$$

Уточнение, вносимое формулой (39) по сравнению с (39'), увеличивает расхождение между расчетами Лэнгмюра и результатами исследования влияния малых концентраций электролитов в воде на капиллярный подъем<sup>1</sup>, полученными Джонсом и Реем [10].

Именно, высота капиллярного подъема падает с увеличением концентрации электролита медленнее, чем это следует из формулы (36), если функцию  $f'(h)$  [нужную для выражения  $h$  через  $\sigma$  и  $r$  из (34')] определять на основе теории Гюи-Дебая-Гюккеля. Повидимому, это расхождение основано на том, что, как показали прямые измерения толщин смачивающих пленок [4],  $h$  падает с увеличением концентрации электролитов значительно медленнее, чем этого требует теория сильных электролитов.

Хотя не представляло бы труда приложить к капиллярному подъему вместо приближенного значения (38') для  $f(h)$  более точное, это вряд ли представляет интерес, в виду указанных больших расхождений между опытными и теоретическими значениями этой функции.

Москва  
Коллоидо-электрохимический институт  
Академии Наук СССР  
Лаборатория тонких слоев

Поступило в редакцию  
19 декабря 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Derjaguin и Е. Обухов, Acta Physicochimica URSS, 5, 1, 1936; Б. Дерягин и М. Кусаков, Изв. Акад. Наук СССР, сер. химич., 5, 1119, 1937; см. также В. Derjaguin и М. Kussakov, Acta Physicochimica URSS, 10, 25, 1939 и 10, 153, 1939.
2. А. Жуховицкий, Журнал физич. химии, 4, 584, 1933.
3. А. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, 9, 313, 1938.
4. Б. Дерягин и М. Кусаков, loc. cit.
5. Б. Дерягин, Изв. Акад. Наук СССР, сер. химич., 5, 1153, 1937; см. также Acta Physicochimica URSS, 10, 333, 1939.
6. А. Frumkin и А. Gorodetzkaia, Acta Physicochimica URSS, 9, 327, 1938.
7. I. Langmuir, Science, 88, Nov. 4, 430, 1938.
8. Б. Дерягин, М. Кусаков и Л. Лебедева, ДАН СССР, 23, 670, 1939; Trans. Farad. Soc., 36, 203, 1940.
9. P. Bergmann, P. Löw-Beer и H. Zocher, Z. physik. Chem., A181, 301, 1938.
10. G. Jones и W. Ray, J. Am. Chem. Soc., 59, 187, 1937.

<sup>1</sup> Впрочем, часть этого расхождения может быть приписана тому, что с увеличением концентрации электролитов и, следовательно, уменьшением дебаевской длины  $d$  предположения для пользования приближенной формулой (38) перестают быть верными.

## ХОЛОДНОЕ И ГОРЯЧЕЕ ПЛАМЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА

К. И. Ермакова

Определены области холодного и горячего пламени этилового эфира. Показано, что область холодного пламени этилового эфира может быть разделена на 4 зоны, характеризующиеся различными типами кинетики. Исследовано влияние состава смеси на границы области холодного пламени. Показано, что самовоспламенение этилового эфира при низких температурах является двухстадийным процессом. Исследовано влияние температуры и давления на период индукции холодного и горячего пламени.

В работе Ермаковой, Ермоловой и Неймана [1] указывается, что область холоднопламенного окисления метилового эфира может быть разбита на 4 зоны различной кинетики. Однако оставалось неясным, является ли отмеченная сложность кинетики специфической особенностью метилового эфира или она характерна для всего гомологического ряда простых эфиров.

Для выяснения этого вопроса мы предприняли сравнительное исследование образования холодного и горячего пламени эфиров нормального и изоостроения.

В настоящей работе изложены результаты наших опытов по изучению холодного и горячего пламени этилового эфира.

Холодное пламя этилового эфира известно еще с начала прошлого столетия. Впервые Дэви наблюдал люминесценцию вокруг нагретой платиновой проволоки, находящейся в смеси паров эфира с воздухом. В 1882 г. Перкин [2] наблюдал голубоватое свечение, капающий этиловый эфир на нагретую платину; при этом он установил, что это пламя видимо только в темноте. Температура холодного пламени настолько низка, что оно неспособно поджигать легко воспламеняющиеся вещества.

В последующие годы исследованием условий воспламенения этилового эфира занимался целый ряд исследователей. Так, Уайт и Прайс [3] и Уайт [4, 5] нашли, что холодное пламя этилового эфира возникает при температуре 180—187° С.

Мак-Келланд и Гилл [6], а также Мак-Давид [7] наблюдали холодное пламя этилового эфира при атмосферном давлении при 185° С.

Гибянский [8] исследовал зависимость температуры возникновения холодного пламени этилового эфира от давления в интервале температур 170—400° С. В числе продуктов горения он нашел альдегиды и воду.

Горячее пламя он наблюдал при 700° С, причем переход холодного пламени в горячее сопровождался изменением цвета пламени и скорости его распространения.

Тоуненд с сотрудниками [9, 10] нашли, что этиловый эфир воспламеняется подобно высшим парафинам, т. е. при низких давлениях воспламенение эфира происходит при высокой температуре, а при высоких давлениях — при низкой температуре. Эфи́ро-кислородные смеси воспламеняются при более низкой температуре, чем эфи́ро-воздушные смеси.

Тоуненд и Чемберлен изучали влияние повышения давления на воспламенение четырех смесей разного состава этилового эфира с воздухом и отметили следующие особенности холоднопламенного окисления этих смесей:

- 1) пределы воспламенения лежат между 180—270° С;
- 2) немедленно после впуска смеси наблюдается голубое свечение;
- 3) в интервале температур 330—365° С наблюдалось зеленое пламя, отличающееся от медленно движущегося холодного пламени и от нормального пламени; это зеленое пламя движется с большей скоростью и дает большее повышение давления, чем холодное пламя;
- 4) был найден нижний предел воспламенения по давлению;
- 5) период индукции много короче, чем у углеводородов, но изменяется с температурой аналогичным образом.

Пределы воспламенения, полученные Тоуниендом для смесей различного состава, приведены на рис. 1.

Во всех перечисленных работах исследовались только условия температуры и давления, при которых возникает холодное и горячее пламя этилового эфира. Таким образом до сих пор никто систематически не изучал кинетику окисления этилового эфира и влияние различных факторов на период индукции холодного и горячего пламени.

В настоящей работе мы сделали попытку заполнить этот пробел на ряду с решением основной, сформулированной выше задачи.

### Методика эксперимента

Экспериментальный материал, описанный ниже, был получен на двух установках: стеклянной и металлической. Методика работы на стеклянной установке ничем существенным не отличалась от ранее описанной в работе Неймана и Айвазова.

Заранее приготовленная смесь впускалась в эвакуированный кварцевый сосуд, нагретый до определенной температуры. Холодное и горячее пламя наблюдалось либо визуально, либо с помощью фоторегистрации изменения давления во время реакции. Кинетика окисления в различных зонах области холодного пламени изучалась также по изменению давления. Кривые  $\Delta p = f(t)$  записывались на светочувствительной бумаге лучом света, отраженным от зеркальца мембранного манометра.

Так как некоторые эфиры, как например диизопропиловый, согласно работе Белова [11] дают холодное пламя только при давлениях выше атмосферного, была смонтирована специальная металлическая установка<sup>1</sup>, схема которой приведена на рис. 2.

Газовая смесь эфира с кислородом готовилась в баллоне 1. Этот баллон откачивался через вентиль 4. После этого в баллон вводилось требуемое количество эфира, а затем рассчитанное количество кислорода. Давление в баллоне измерялось манометром 12. Вентиль 3 служил для отключения манометра от баллона. Чтобы эфир находился в газообразном состоянии, баллон и все остальные части установки помещались в обогреваемый железный кожух.

Для опытов газовая смесь из баллона отбиралась через вентиль 4 в форкамеру 5. При этом смесь одновременно попадала в правую часть дифференциального индикатора 9, устройство которого описано в обзорной статье Неймана [12]. Открытием быстродействующего электромагнитного вентиля 6 газовая смесь вплескивалась в реакционный кварцевый сосуд 8, нагретый до желаемой температуры. При этом смесь одновременно попадала в левую часть индикатора 9. Отбор проб для анализа можно было производить через электромагнитный вентиль 7. Все внутренние части установки, соприкасающиеся с реагирующей смесью, во избежание окисления были покрыты бакелитным лаком. В промежутках между опытами вся рабочая часть установки откачивалась до давления  $10^{-3}$  мм. Откачка производилась насосом через вентиль 10. Кроме того, после каждого опыта вся установка прополаскивалась два раза воздухом. Реакционные сосуды первой и второй установки были изготовлены из плавленого кварца и обработаны плавиковой кислотой. Данные опытов воспроизводились довольно хорошо, даже при

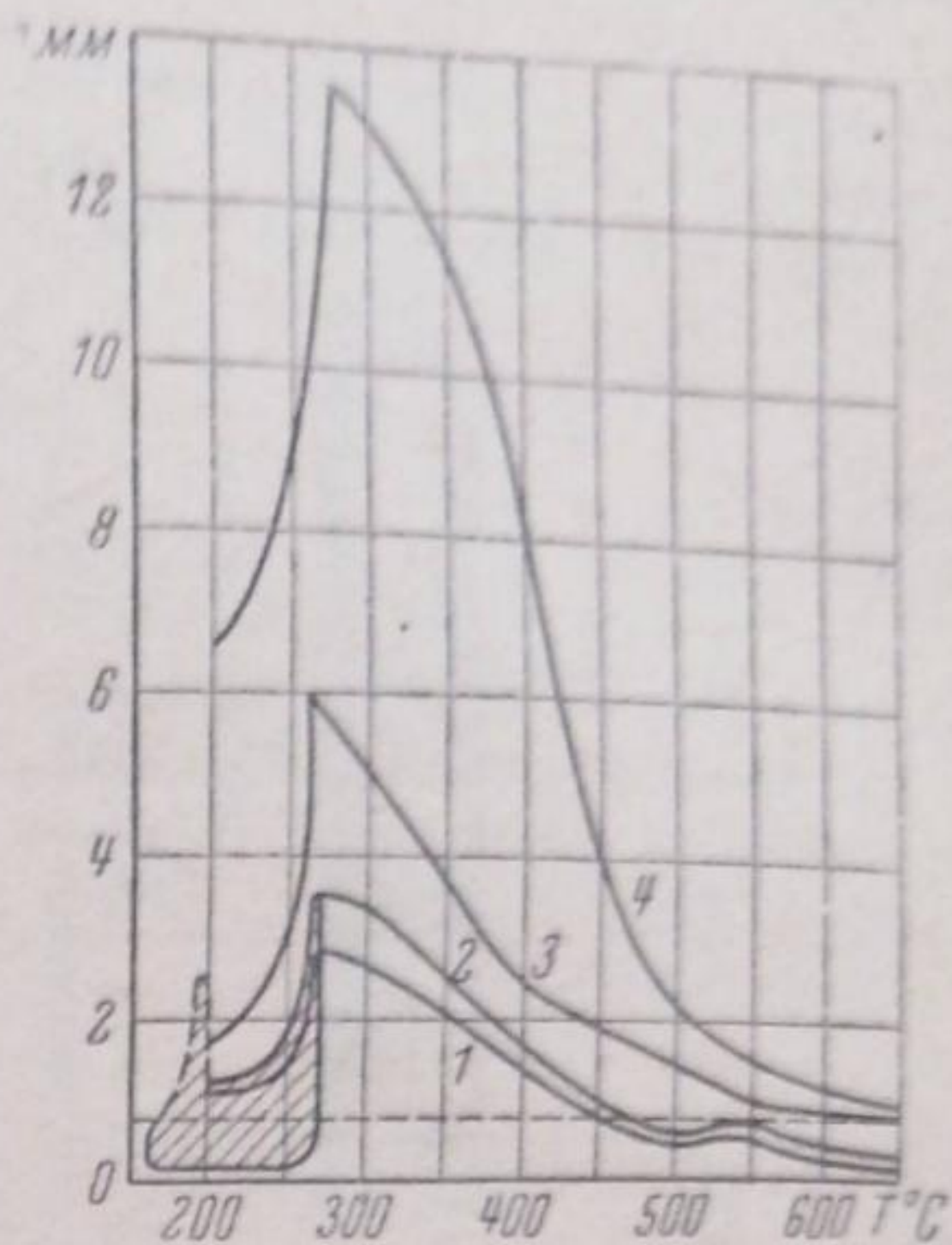


Рис. 1. Области самовоспламенения эфироздушных смесей различного состава. Содержание эфира в воздухе: 1—10%; 2—5%; 3—2%; 4—1%. Заштрихованная площадь показывает область холодного пламени для смеси, содержащей 5% эфира (по данным Тоуниенда и Чемберлена)

<sup>1</sup> Установка была спроектирована и смонтирована механиками Лаборатории окисления углеводов Е. К. Руссианом и В. Журавлевым, за что автор выражает им свою признательность.

использовании различных образцов эфира, при условии, если вести очистку эфира по нижеописанному методу.

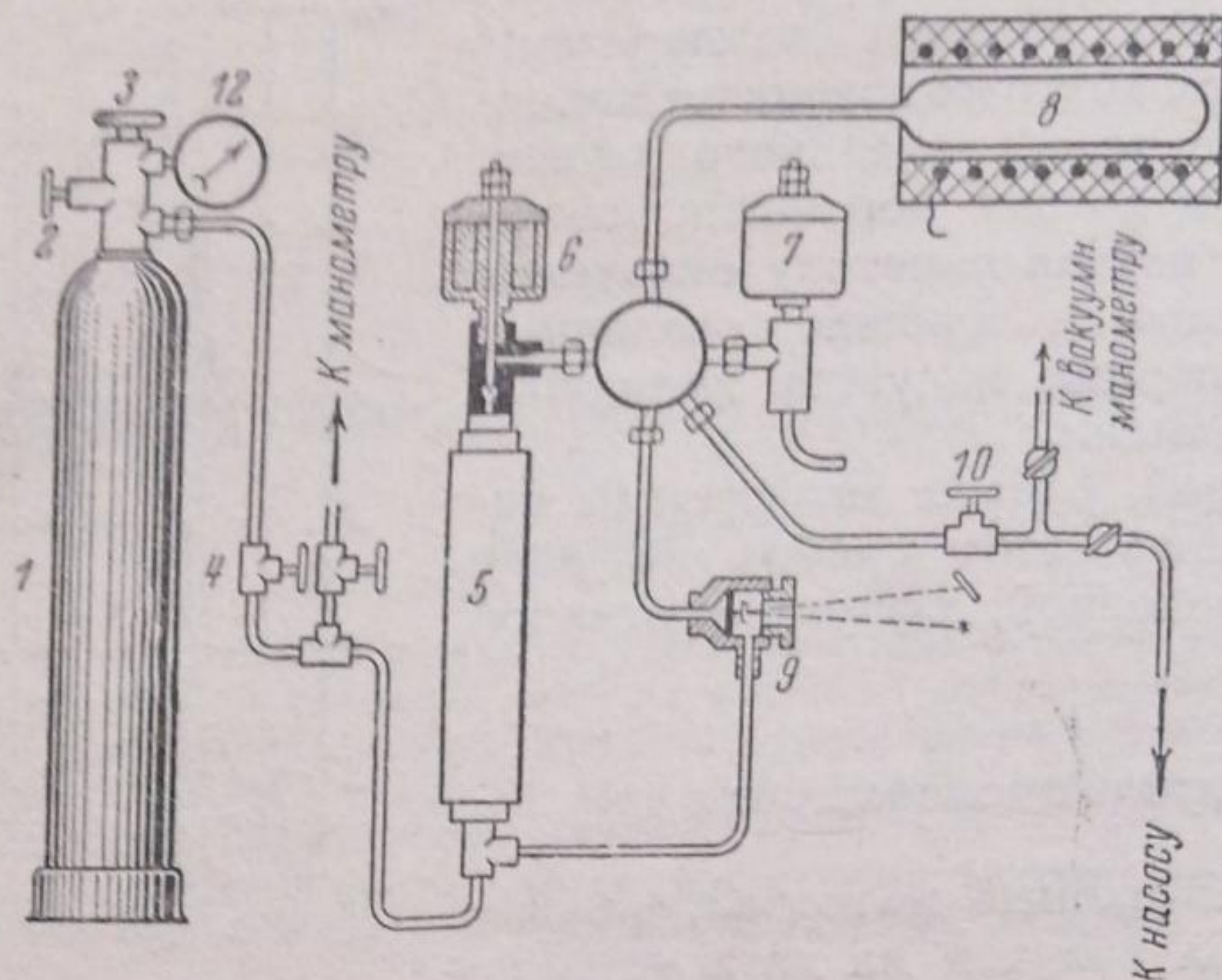


Рис. 2. Схема металлической установки

Этиловый эфир, употреблявшийся для исследования, был получен путем очистки наркотического эфира. Очистка эфира от сернистых соединений производилась длительным встряхиванием его со ртутью. Для осушки склянка с эфиром наполнялась хлористым кальцием и оставлялась на несколько суток. В целях очистки от перекисей и альдегидов эфир перегонялся на водяной бане над металлическим натрием до тех пор, пока натрий не менял своего цвета. Очищенный таким образом эфир фракционировался и чистота его проверялась путем измерения упругости пара при различных температурах. Результаты этих измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

T°С	p мм		Δp
	опыт	по справочнику	
0	180	184,4	-4,4
10	289	287	+2
20	430	433	-3
30	620	—	—
40	912	907	-5

Результаты эксперимента

Области холодного и горячего пламени. Нами исследовались смеси этилового эфира с кислородом разного состава и смесь эфира с воздухом при  $\alpha = 0,3$ . В табл. 2 и 3 даны значения давлений и температур на границе области.

Таблица 2

Границы области холодного и горячего пламени в смеси этилового эфира с воздухом состава  $(C_2H_5O)_2 + 1,8 O_2 + 7,2 N_2$

Холодное пламя		Горячее пламя	
T°С	P мм	T°С	P мм
185	200	188	503
188	123	190	532
190	120	195	550
195,5	111	200	522
200	148	205	491
225	190	211	493
250	214	225	550

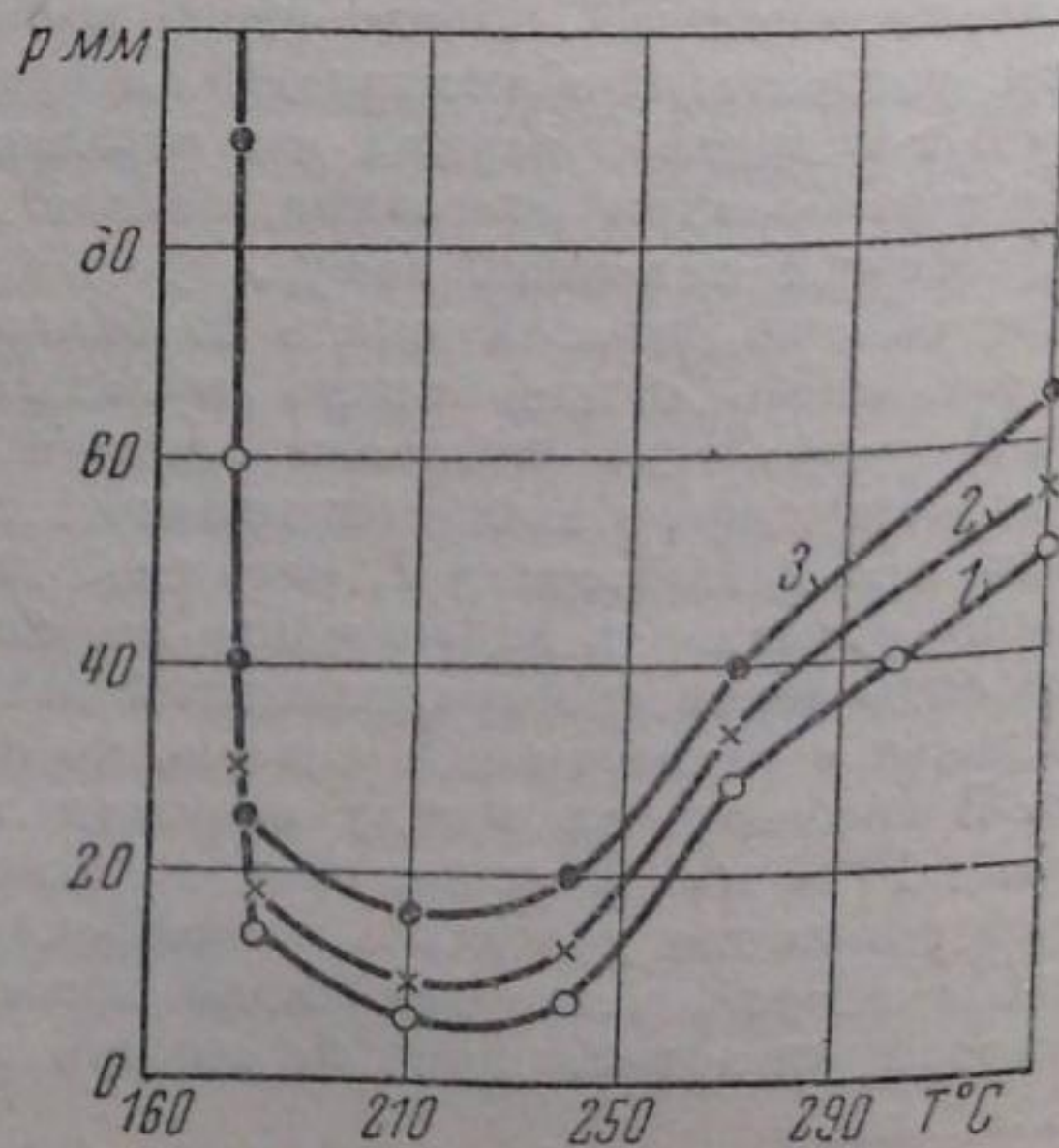


Рис. 3. Области холодного пламени этилового эфира при различных  $\alpha$ : 1 —  $\alpha = 0,1$ ; 2 —  $\alpha = 0,25$ ; 3 —  $\alpha = 0,4$

Как видно из табл. 1 и 2, в согласии с данными Тоуненда, эфирокислородные смеси дают холодное и горячее пламя при более низкой температуре, чем эфировоздушные.

Влияние состава смеси. Области холодного пламени в смеси этилового эфира с кислородом при различных  $\alpha$  в интервале температур 175—380°С даны на рис. 3. Из рисунка видно, что изменение состава смеси от  $\alpha=0,4$  до  $\alpha=0,1$  расширяет область холодного пламени как по давлению, так и по температуре.

Зоны различной кинетики. Как было указано во введении, в настоящей работе мы поставили своей целью выяснить, отличается ли кинетика холодного пламени окисления этилового эфира такими же своеобразными особенностями, которые были замечены в случае окисления метилового эфира.

При подробном исследовании области холодного пламени этилового эфира оказалось, что она, как и в случае метилового эфира, разделяется на 4 зоны различных типов кинетики. Распределение зон различной кинетики по температуре дано на рис. 4, С, а соответствующие кинетические кривые — на рис. 4, D. На рис. 4, А и В даны, для сопоставления, зоны различной кинетики и кинетические кривые метилового эфира. Как видно из рис. 4, С, в 1-й зоне наблюдается двухстадийное воспламенение с периодами индукции холодного пламени  $\tau_1$  и горячего пламени  $\tau_2$ , очень короткого по сравнению с  $\tau_1$ . Во 2-й зоне наблюдается только холодное пламя с довольно продолжительным периодом индукции  $\tau_1$ . 3-я зона характеризуется неизмеримо малым периодом индукции холодного пламени. Сразу после впуска смеси в реакционный сосуд на кинетической кривой можно наблюдать резкий скачок давления, сопровождающий вспышку холодного пламени. После этого скачка давления следует сильное падение его ниже начального значения, а затем наблюдается второй скачок давления и через некоторое время третий. С понижением начального давления все эти скачки давления несколько уменьшаются. 4-я зона также характеризуется отсутствием периода индукции, плоским максимумом давления, сразу после впуска смеси в сосуд, и последующей медленной реакцией.

В 5-й зоне после слабой вспышки холодного пламени с бледным свечением и максимума давления наблюдается очень быстрая реакция, сопровождающаяся весьма длительным бледно-голубым свечением во всем объеме сосуда.

Период индукции холодного пламени. В той части области холодного пламени, где можно измерить период индукции (2-я зона), последний закономерно сокращается с повышением давления. Соответствующие данные для двух смесей разного состава приведены в табл. 4 и 5.

Если экспериментальные результаты изобразить в координатах  $\lg \tau$  и  $\lg(P - P_0)$ , то через соответствующие точки можно провести прямую. Для примера приводим прямую на рис. 5. Из наклона прямых следует, что при  $\alpha=0,25$ ,  $n=0,83$ , а при  $\alpha=0,4$ ,  $n=0,42$ . Таким образом зависимость периода индукции холодного пламени этилового эфира от давления может быть представлена приведенной ниже формулой, которая

Таблица 3

Границы области холодного и горячего пламени в смеси этилового эфира с кислородом состава  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + \text{O}_2$

Холодное пламя		Горячее пламя	
$T^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{мм}}$	$T^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{мм}}$
173	50	175	135
175	30	185	132
218	8	200	150
280	30	220	205
340	25	240	230
		260	285
		320	350
		360	315
		400	285

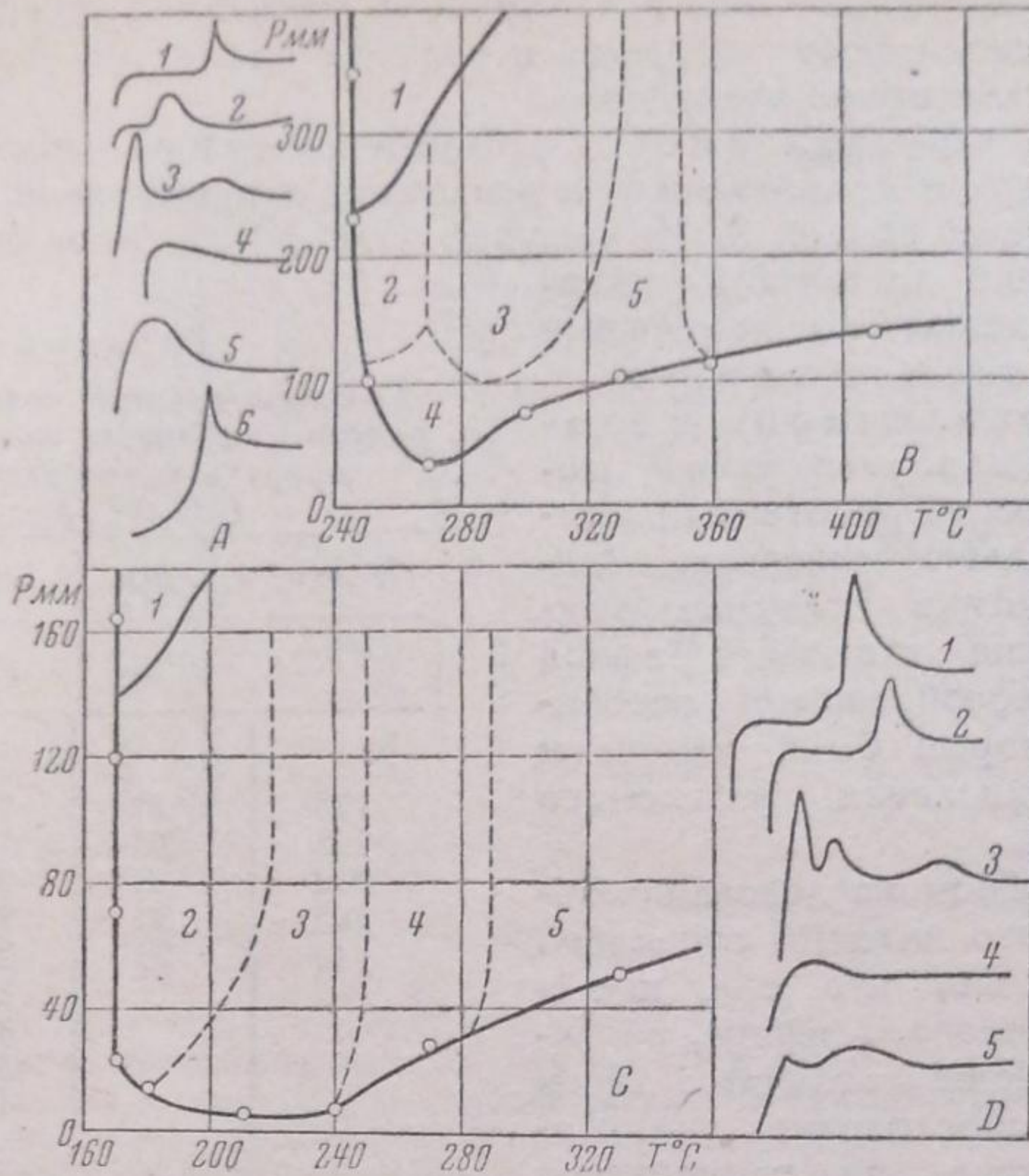


Рис. 4. Области холодного и горячего пламени в смеси этилового эфира с кислородом (С) и в смеси метилового эфира с кислородом (В) при  $\alpha = 0,1$ : 1 — область горячего пламени; 2—5 — области холодного пламени, характеризующиеся различным видом индикаторных диаграмм; А — различные типы индикаторных диаграмм, снятых в областях 1—6 метилового эфира; D — то же для этилового эфира

была предложена Айвазовым и Нейманом [14] для пентано-кислородной смеси:

$$\tau_1 (P - P_0)^n = \text{const.} \quad (1)$$

Здесь  $P_0$  — критическое давление, ниже которого холодное пламя при данной температуре не образуется.

Результаты расчета  $\tau_1$  по формуле (1) приведены в нижней строчке табл. 4 и 5. Как видно из таблиц, расчетные данные хорошо совпадают с экспериментальными.

Таблица 4

Зависимость периода индукции холодного пламени в смеси этилового эфира с кислородом от давления  $\alpha = 0,4$ ,  $T = 180^\circ \text{C}$ ,  $P_0 = 25 \text{ мм}$

P мм	$\tau$ сек.	
	эксперимент	рассчитано по формуле (1)
30	1,012	1,012
33	0,835	0,835
50	0,484	0,512
70	0,440	0,431

Таблица 5

Зависимость от давления периода индукции холодного пламени в смеси этилового эфира с кислородом  $\alpha = 0,25$ ,  $T = 180^\circ \text{C}$ ,  $P_0 = 18 \text{ мм}$

P мм	$\tau$ сек.	
	эксперимент	рассчитано по формуле (1)
30	2,508	2,508
33	2,068	2,068
40	1,496	1,499
50	1,144	1,141
70	0,792	0,790



Как и у углеводородов, в данной зоне области холодного пламени этилового эфира период индукции сокращается с повышением температуры.

Результаты измерений для смесей двух составов приведены в табл. 6 и 7. Если экспериментальные точки изобразить в координатах  $\lg \tau_1$  и  $\frac{1}{T}$ ,

то они ложатся на прямую, как это видно из рис. 6. Следовательно, зависимость периода индукции холодного пламени от температуры можно выразить формулой:

$$\tau_1 e^{-\frac{\gamma}{T}} = \text{const.} \quad (2)$$

Из наклона соответствующих прямых можно найти, что при  $\alpha = 0,25$ ,  $\gamma = 16000$ , а при  $\alpha = 0,4$ ,  $\gamma = 6100$ .

Таблица 6

Зависимость от температуры периода индукции холодного пламени в смеси этилового эфира с кислородом  $\alpha = 0,25$ ,  $P_0 = 70$  мм

T °C	$\tau_1$ сек.	
	эксперимент	рассчитано по формуле (2)
175	3,74	3,72
180	0,836	0,839
200	0,22	0,29
210	0,044	0,044

Таблица 7

Зависимость от температуры периода индукции холодного пламени в смеси этилового эфира с кислородом  $\alpha = 0,4$ ,  $P_0 = 70$  мм

T °C	$\tau_1$ сек.	
	эксперимент	рассчитано по формуле (2)
175	0,61	0,62
180	0,40	0,41
185	0,31	0,25
190	0,18	0,18
225	0	0,03

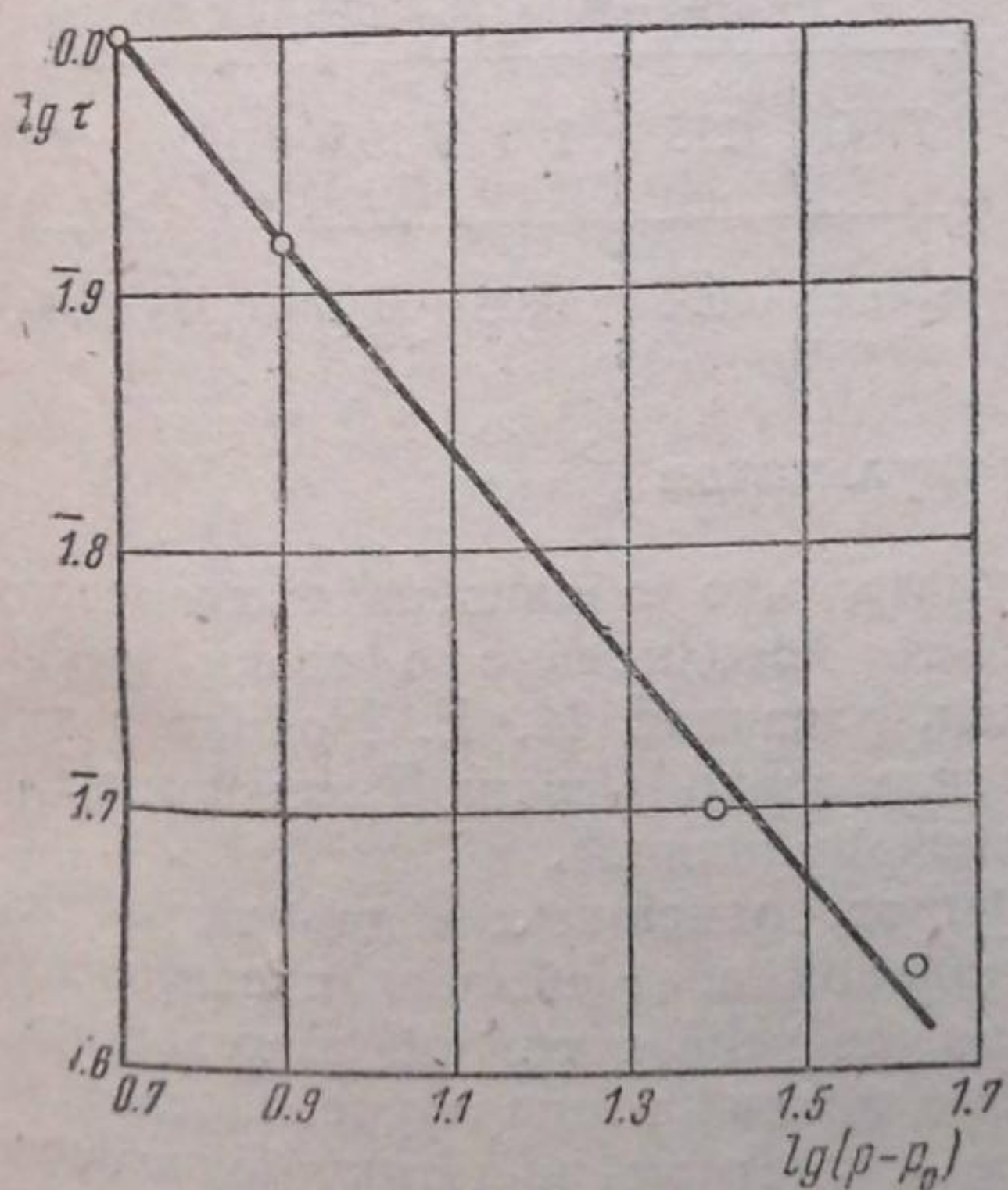


Рис. 5. Зависимость периода индукции холодного пламени этилового эфира от давления в координатах  $\lg \tau$  и  $\lg (P - P_0)$  при  $T = 180^\circ \text{C}$  и  $\alpha = 0,4$

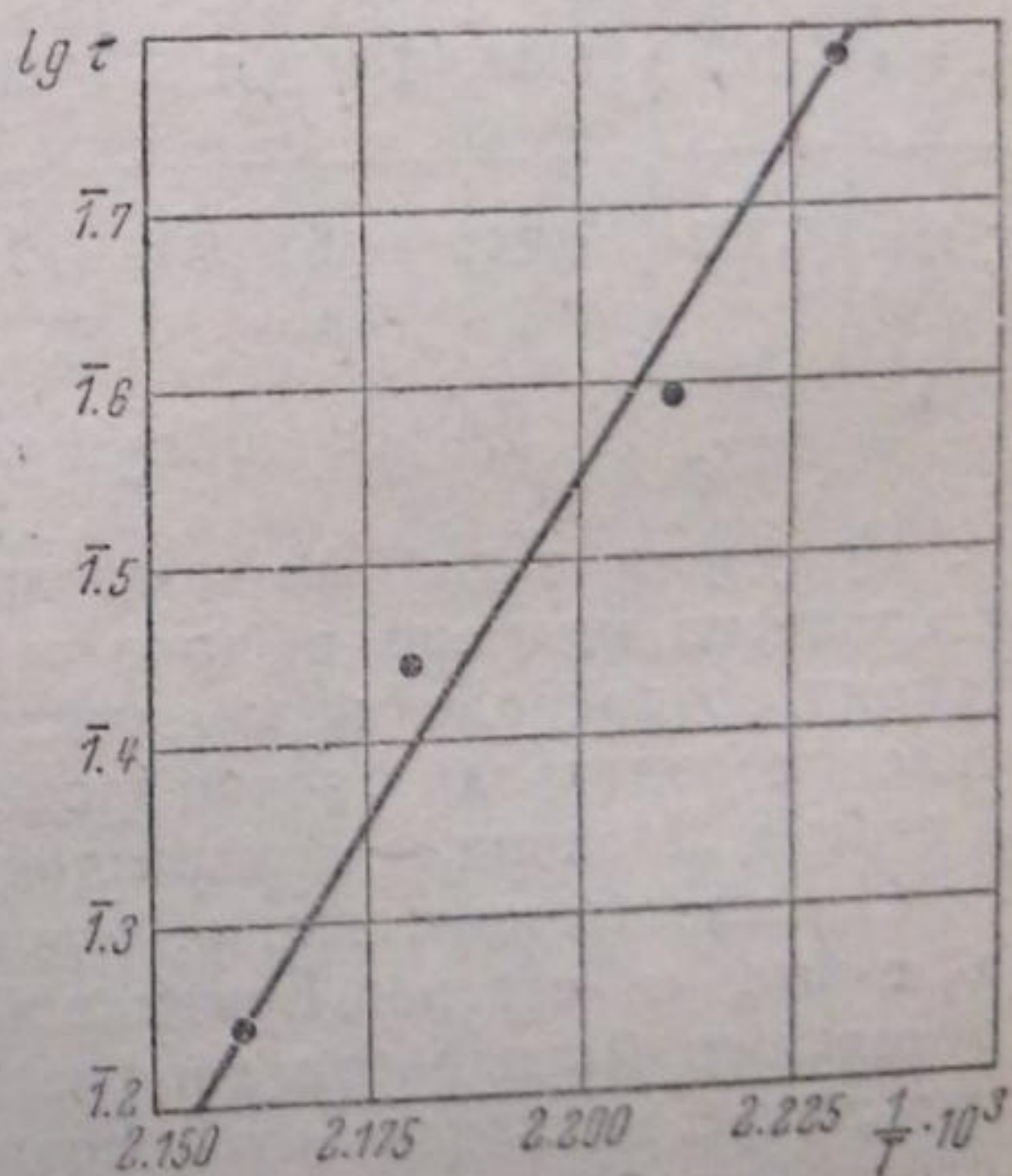


Рис. 6. Зависимость периода индукции холодного пламени этилового эфира от температуры в координатах  $\lg \tau$  и  $\frac{1}{T}$  при  $P_0 = 70$  мм и  $\alpha = 0,4$

Периоды индукции, рассчитанные по формуле (2), приведены в нижних строчках табл. 6 и 7. Они достаточно близки к экспериментальным. В 3, 4 и 5-й зонах периоды индукции настолько малы, что нам не удалось их измерить.

Период индукции горячего пламени. В 1-й зоне наблюдается двухстадийный процесс. На рис. 7 дан образец индикаторной диаграммы, иллюстрирующей изменение давления со временем при реакции в 1-й зоне. Как видно из рисунка, отрезок времени от начала реакции до воспламенения разбивается на  $\tau_1$  — время от начала реакции до возникновения холодного пламени и  $\tau_2$  — время от возникновения холодного пламени до воспламенения. Период индукции холодного пламени  $\tau_1$  изменяется с давлением и температурой в согласии с формулами (1) и (2).

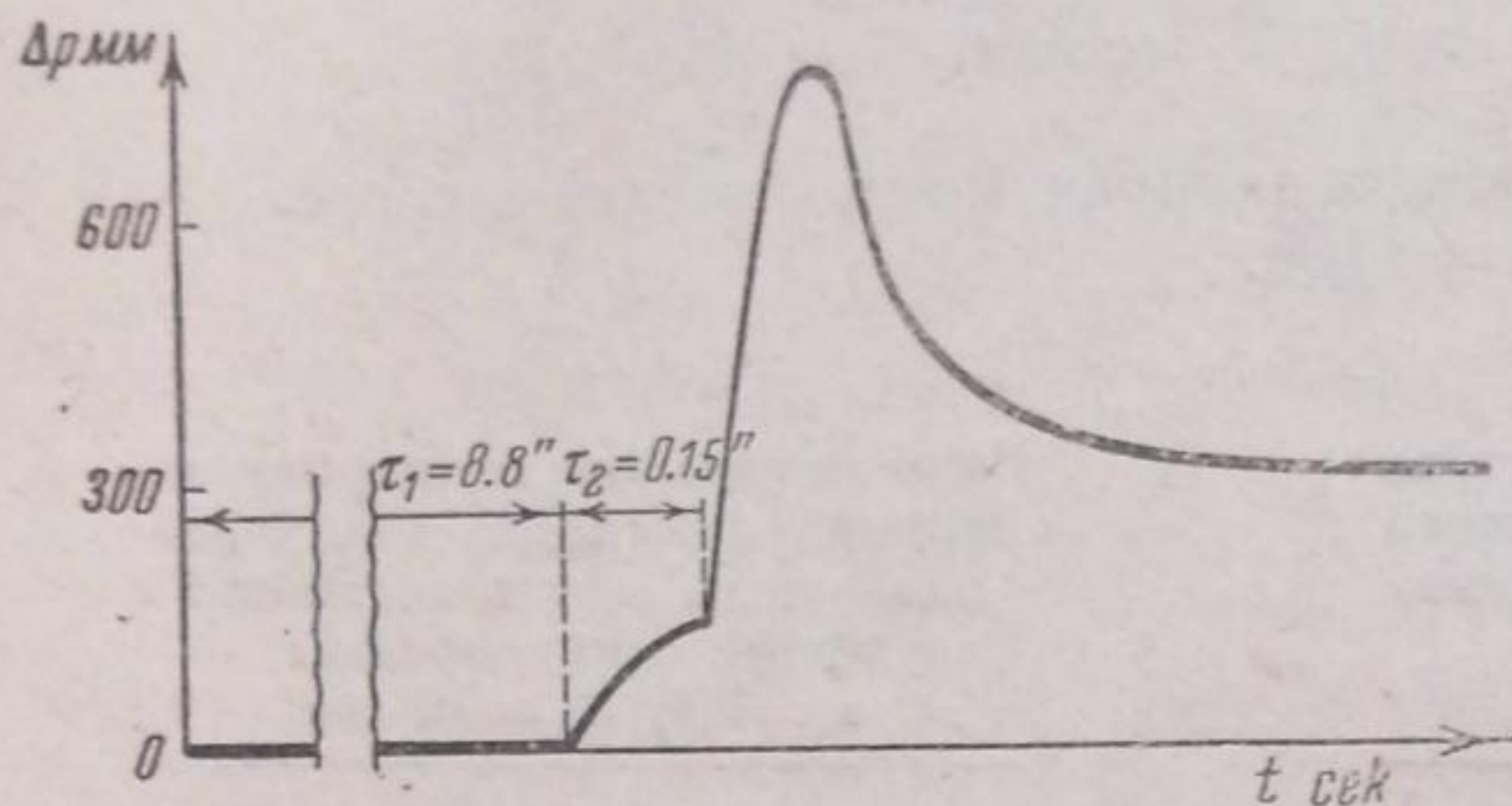


Рис. 7. Кривая изменения давления в реакционном сосуде при двухстадийном воспламенении

Период индукции горячего пламени  $\tau_2$  также имеет максимум при  $195^\circ\text{C}$ , как это видно из табл. 9. По абсолютным значениям  $\tau_2$  не превышает 0,5 сек.

Таблица 8

Зависимость периода индукции горячего пламени в смеси этилового эфира с кислородом от давления при  $\alpha = 0,17$  и  $T = 175^\circ\text{C}$

$P$ мм	132	148	180	195	210
$\tau_2$ сек.	0,392	0,23	0,16	0,12	0,09

Таблица 9

Зависимость периода индукции горячего пламени в смеси этилового эфира с кислородом от температуры при  $\alpha = 0,17$  и  $P_0 = 225$  мм

$T$ $^\circ\text{C}$	175	180	185	191	200
$\tau_2$ сек.	0,055	0,06	0,07	0,073	0,006

### Обсуждение результатов

Полученные данные позволяют думать, что образование холодного и горячего пламени эфиров может быть истолковано с точки зрения теории возникновения холодных пламен, развитой М. Б. Нейманом для углеводородов, или с точки зрения теории, развитой Франк-Каменецким [19] в статье „Механизм двухстадийного воспламенения“.

Сложность кинетики окисления эфиров, описанная в данной работе, а также в статье Ермаковой, Ермоловой и Неймана, посвященной окислению метилового эфира, вероятно, связана с тем обстоятельством, что эфиры окисляются при сравнительно низкой температуре. Последнее предположение подтверждается также сходством кинетики окисления эфиров и ацетальдегида, который тоже дает холодное пламя при низкой температуре (Кейер [16]). Тоуненд и Чемберлен и Тоуненд и Хси, как уже было сказано, при изучении окисления этилового эфира наблюдали зеленое пламя, которое отличается от холодного пламени как по цвету, так по скорости распространения и подъему давления.

Однако авторы не указывают на наличие нескольких областей различных типов кинетики, замеченных нами, что можно объяснить недостаточной чувствительностью методики эксперимента, заключающейся в визуальном наблюдении свечения. Ньюитт и Торнес [17] при изучении

окисления пропана наблюдали в области холодного пламени зоны различного числа (до пяти) скачков холодного пламени. Айвазов и Нейман наблюдали при окислении пентана три скачка холодного пламени. Возможно, что эти факты вызываются теми же причинами, которые приводят к наличию нескольких последовательных холодных пламен при окислении эфиров и альдегида при более низкой температуре.

Таким образом из всех работ по окислению, вышедших за последнее время, только в работе Лаффита и Барона [18] совершенно нет замечаний о каких-либо особенностях кинетики в области холодного пламени. У нас нет оснований сомневаться в справедливости данных, полученных как Лаффитом и Бароном, так и нами; однако, можно думать, что отсутствие указаний на особенности холоднопламенного окисления этилового эфира в работе Лаффита и Барона объясняется несовершенством их методики исследования.

Действительно, как сообщают авторы, они определяли границы области холоднопламенного окисления визуальным наблюдением свечения в реакционном сосуде. На рис. 8 представлена область холодного пламени, а также даны примерные очертания зон различных типов кинетики, полученных нами (1), и границы области холодного пламени (2), полученные Лаффитом и Бароном.

Как видно из рисунка, пределы области холоднопламенного окисления, полученные нами, лежат гораздо ниже и не имеют ярко выраженного максимума давления, обозначенного у Лаффита и Барона буквой М.

Такое различие в нижних пределах области можно объяснить только тем, что здесь свечение очень бледно и только с помощью фоторегистрации нам удалось заметить скачки давления, соответствующие холодному пламени.

Таблица 10

Данные для проверки закона  $P_{O_2} \cdot P_0 = const$  по результатам настоящей работы и Лаффита и Барона

$\alpha$	$P_{min}$	$P_{N_2}$	$P_{O_2}$	$P_0$	$P_{O_2}/P_0$	$P_{O_2} \cdot P_0$	$d$ сосуда, мм
----------	-----------	-----------	-----------	-------	---------------	---------------------	----------------

Данные автора

0,1	6	0	2,3	3,7	0,6	8,5	25
0,25	10	0	6	4	1,5	24	25
0,4	17	0	12	5	2,4	60	25
0,3	110	70	20	11	1,8	220	25

Данные Лаффита и Барона

0,8	43	28,7	4,8	9,5	0,5	46	20
0,17	42	28	7	7	1	43	20
0,33	42	28	0,3	4,7	2	43,5	20

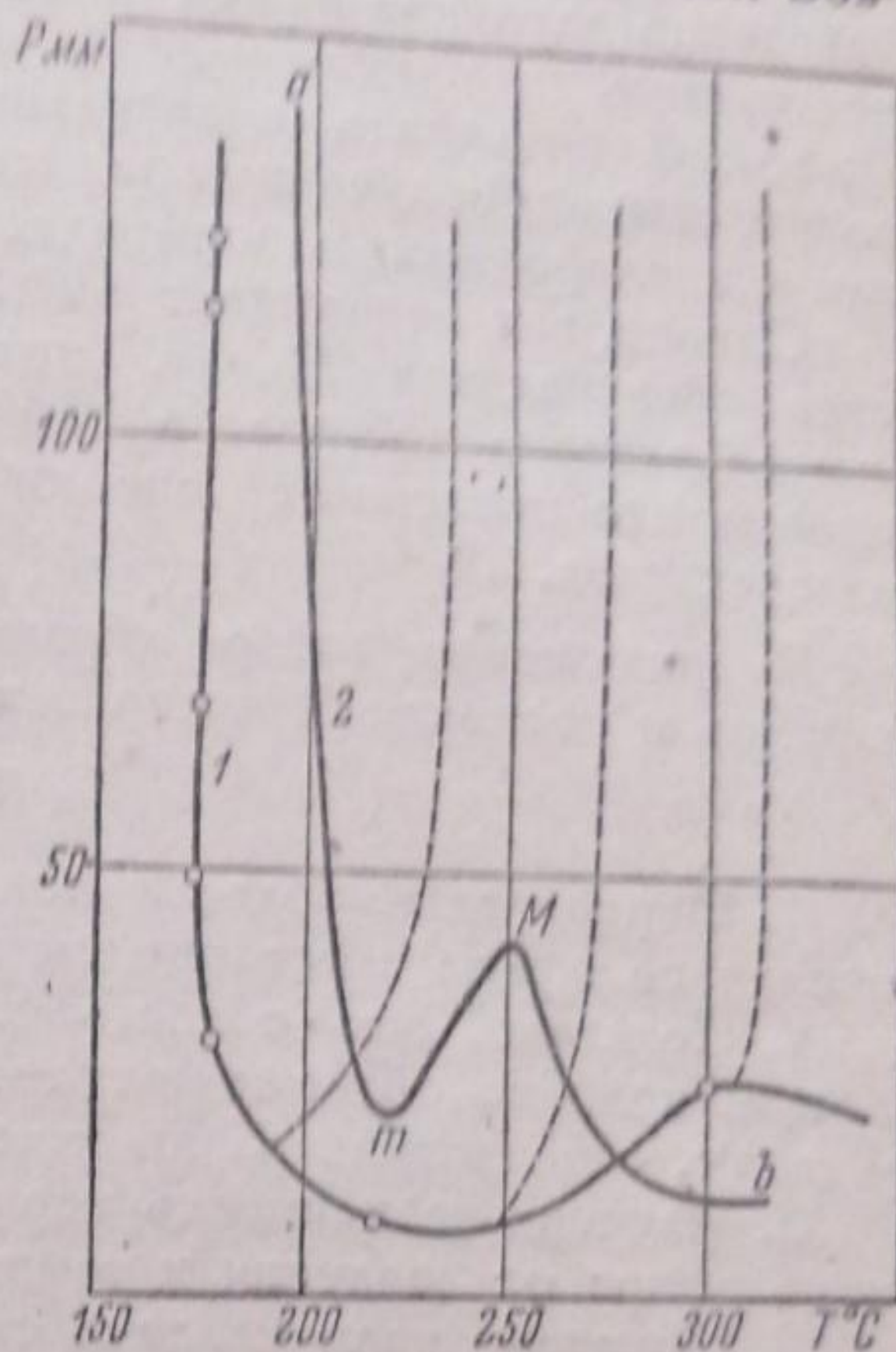


Рис. 8. Области холодного пламени смесей: 1 —  $(CH_3CH_2)_2O + O_2$  (по нашим данным); 2 —  $(CH_3CH_2)_2O + O_2 + 3N_2$  (по данным Лаффита и Барона)

Отсюда, естественно, у нас возникло сомнение в справедливости закона, предложенного Лаффитом и Бароном. Последние исследователи утверждают, что в минимуме давления для всех составов смеси произведение давления эфира на давление кислорода  $P_{O_2} \cdot P_v$  есть величина постоянная.

Чтобы проверить справедливость этого закона, мы взяли данные наших опытов, полученные для смесей различного состава как воздушных, так и кислородных, и попытались применить вышеуказанный закон.

Однако, как показывает табл. 10, нам не удалось получить постоянства произведения  $P_{O_2} \cdot P_v$ , хотя по данным Лаффита и Барона для смесей разного состава, в том числе и близких по составу к нашим смесям, это постоянство соблюдается, как это видно из трех последних строчек табл. 10.

В заключение автор выражает благодарность М. Б. Нейману за помощь и постоянный интерес к работе.

### Выводы

1. Определены области холодного и горячего пламени в смесях этилового эфира с кислородом и воздухом разного состава.
2. Показано, что область холодного пламени этилового эфира, подобно области метилового эфира, может быть разделена на 4 зоны, отвечающие различным типам кинетики.
3. Изучена зависимость периода индукции холодного пламени этилового эфира от давления и температуры.
4. Показано наличие двух стадий в процессе возникновения горячего пламени этилового эфира при низких температурах.

Ленинград  
Институт химической физики  
Лаборатория окисления углеводов

Поступило в редакцию  
4 января 1940 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Ермакова, А. П. Ермолова, М. Б. Нейман, Журнал физич. химии 13, 1728, 1939.
2. W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 41, 363, 1882.
3. White a. Price, J. Chem. Soc., 115, 1462, 1919.
4. White, J. Chem. Soc., 121, 1248, 1922.
5. White, J. Chem. Soc., 122, 1261, 1922.
6. Mak-Kelland a. Gill, Pr. Dublin. Soc., 16, 109, 1920.
7. Mak-David, J. Chem. Soc., 111, 1003, 1917.
8. Л. С. Гибянский, Acta Physicochimica URSS, 9, 621, 1938.
9. Townend a. Chamberlain, Proc. Roy. Soc., 158, 415, 1937.
10. M. S. Hsieh a. Townend, J. Chem. Soc., 332, 1939.
11. А. В. Белов, Труды ЛИИ, 1939.
12. М. Б. Нейман, Успехи химии, 7, 341, 1938.
13. Сборник физических констант, ОНТИ, 1938.
14. Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман, Журнал физич. химии, 8, 543, 1936.
15. Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман и И. Ханова, Изв. АН СССР, сер. химич., 307, 1938.
16. Н. Кейер, Дипломная работа, ЛИИ, 1939.
17. Newitt a. Torner, J. Chem. Soc., 16, 69, 1937.
18. P. Laffite a. J. Baron, Bull. Soc. Chem., 4, 1271, 1937.
19. Д. А. Франк-Каменецкий, Журнал физич. химии, 14, 30, 1940.

## КИНЕТИКА ПАРА-ОРТОПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДОРОДА НА УГЛЕ

Р. Бурштейн

В предыдущих работах<sup>1</sup> было показано, что поверхность угля не однородна по отношению к пара-ортопревращению водорода и реакции обмена  $H_2 + D_2$ . При исследовании кинетики пара-ортопревращения на угле мы наблюдали два рода активных центров. Эти центры отравляются водородом, адсорбированным при высокой температуре. Для отравления центров первого рода надо на поверхность угля посадить значительно меньше водорода, чем для отравления центров второго рода. При исследовании кинетики пара-ортопревращения при различных температурах было показано, что эта реакция имеет небольшой положительный температурный коэффициент, соответствующий энергии активации в 300 кал. На поверхности чистого угля температурный коэффициент имеет положительное значение при проведении реакции как статическим, так и динамическим методами. При исследовании пара-ортопревращения на отравленном угле в случае применения статического метода, в условиях, когда весь участвующий в реакции водород находится в адсорбированном состоянии, наблюдается положительный температурный коэффициент, а при применении динамического метода — отрицательный температурный коэффициент.

Как было показано ранее, для объяснения этих явлений надо предположить, что порядок реакции пара-ортопревращения различен на чистом и на отравленном угле; на чистом угле реакция идет по нулевому порядку, а на отравленном — по первому.

Для проверки этих выводов в настоящей работе исследовался порядок реакции на чистом и на отравленном угле.

Описанные здесь опыты проводились аналогично опытам, описанным в предыдущих работах.

Обезгаживание угля производилось в кварцевом сосуде при  $950^\circ C$  не менее двух суток. В промежутках между опытами уголь не приводился в соприкосновение с воздухом.

Время, нужное для обезгаживания, зависит от природы и способа приготовления угля; чистым углем мы считали такой уголь, у которого активность практически не менялась при дальнейшем обезгаживании. Все опыты проводились с 2 г угля статическим методом при  $90^\circ K$ . После обезгаживания угля в часть установки, отделенной краном от прибора, в котором находился уголь, набиралось некоторое количество водорода, измерялось давление, затем кран открывался и водород попадал в прибор, в котором находился катализатор. Изотермы адсорбции водорода представлены на рис. 1.

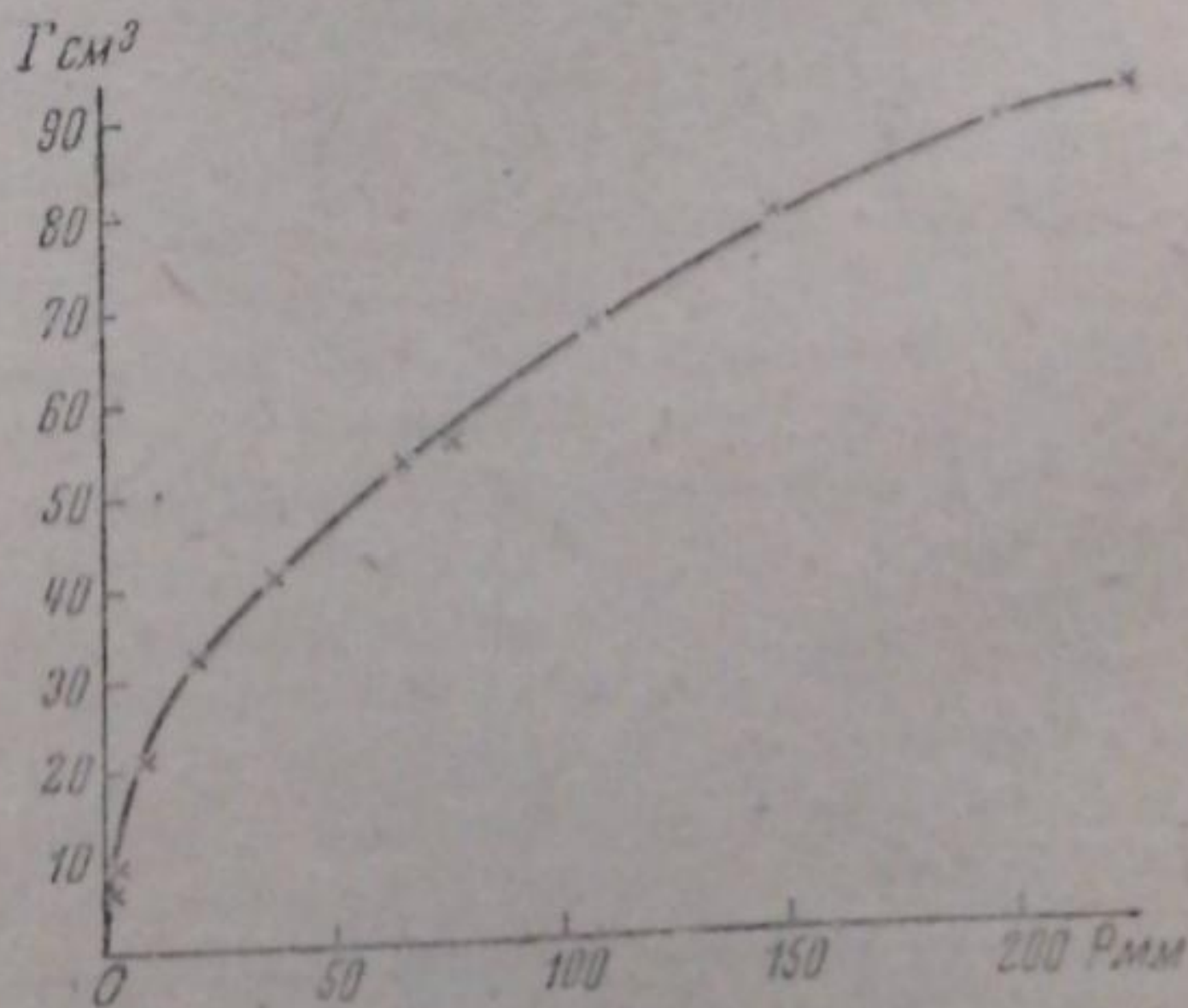


Рис. 1

<sup>1</sup> Р. Бурштейн, Журнал физич. химии, 6, 243, 1935; 9, 19, 1937; 12, 185, 1938.

Таблица 1

$P$	$A$	$\Gamma$	$v$	$\tau_{1/2}$	$P$	$A$	$\Gamma$	$v$	$\tau_{1/2}$
I серия					II серия				
1	6,4	6,35	0,03	40	2	9,1	8,95	0,12	40
1,2	6,7	6,6	0,080	42	20,9	33,0	31,8	0,14	120
8,8	21,5	20,8	0,075	140	39,2	46,4	43,4	0,15	152
36,4	44,0	41,2	0,10	220	64,8	58,1	53,0	0,14	200
75,0	60,3	54,6	0,095	315	144,8	90,1	79,0	0,14	330
222,5	109,0	92,0	0,09	618	194,4	100,4	89,0	0,12	430

$P$  — конечное давление в миллиметрах Hg;  $A$  — количество водорода, участвующее в реакции, в кубических сантиметрах;  $\Gamma$  — адсорбция в кубических сантиметрах;  $v$  — скорость реакции в см<sup>3</sup>/сек;  $\tau_{1/2}$  — время половинного превращения в секундах.

До начала адсорбции уголь охлаждался до температуры жидкого воздуха в течение двух часов. Измерение кинетики пара-ортопревращения производилось по изменению сопротивления проволоочки при давлении 12—15 мм. Измерительный сосуд находился при 90° K, нить нагревалась до 170° K; измерение давления производилось манометром с точностью 0,1—0,2 мм.

Адсорбционное равновесие водорода на угле устанавливалось практически в течение 1 мин. После установления равновесия кран, соединяющийся с прибором, в котором находился уголь, закрывался и водород, находящийся в остальной аппаратуре, откачивался (если его давление превышало 1—2 мм). Контрольные опыты показали, что за время установления адсорбционного равновесия водород, находящийся вне адсорбционного сосуда, практически не превращается и поэтому можно было считать, что в превращении участвует водород, адсорбированный на угле, и водород, находящийся в адсорбционном сосуде в газовой фазе. Через определенное время после начала реакции сосуд с жидким воздухом снимался, водород в течение нескольких секунд десорбировался с угля, и определялось количество превращенного водорода. После проведения опыта превращенный водород из установки откачивался и уголь обезгаживался при комнатной температуре, затем опыт повторялся снова, при другом давлении. Таким образом были проведены опыты при конечном давлении от 1 до 220 мм. Для того чтобы установить, насколько эти опыты воспроизводятся, уголь снова обезгаживался при высокой температуре и снова определялась зависимость между константой скорости и количеством водорода, участвующего в реакции.

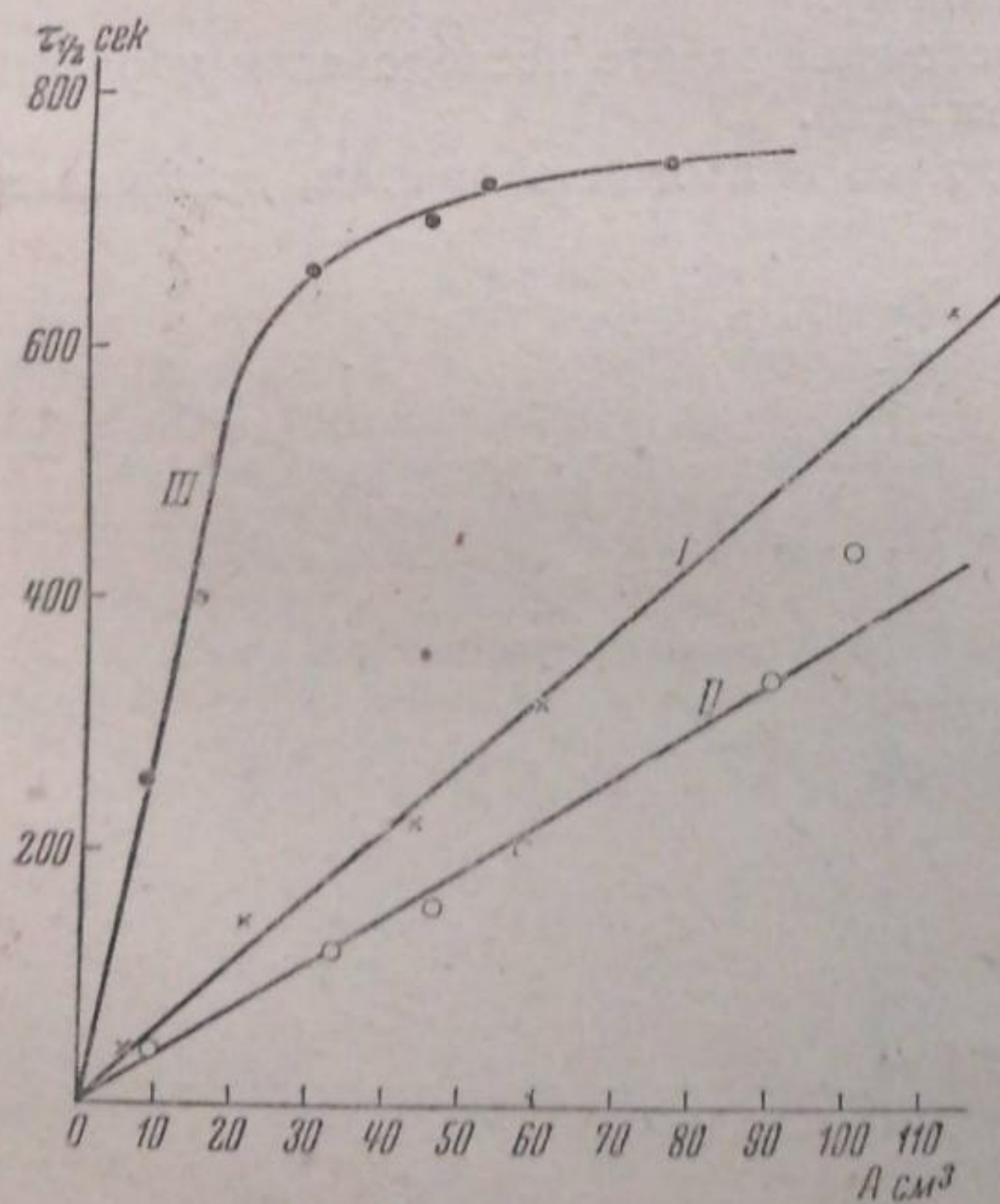


Рис. 2

Результаты двух серий таких опытов, произведенных в разное время с интервалом в один месяц, приведены в табл. 1 и на рис. 2 (I и II).

На рис. 2 на оси абсцисс отложено количество водорода  $A$ , а на оси ординат — время половинного превращения. В интервале между обеими сериями уголь подвергался обезгаживанию при 950° C.

Таблица 2

$P$	$A$	$\Gamma$	$v$	$\tau_{1/2}$	$k$
1,4	7,84	7,73	0,015	256	0,0019
4,0	14,3	14,0	0,018	396	0,0012
14,5	28,72	27,6	0,021	660	0,00073
35,0	43,90	41,6	0,030	696	0,00068
44,8	50,8	46,0	0,032	708	0,00063
106,0	75,1	67,0	0,047	720	0,00063

Как видно из этих данных, обезгаживание в течение одного месяца несколько увеличило скорость реакции, но зависимость между скоростью реакции и количеством водорода осталась той же. Опыты с отравленным углем производились аналогично опытам с чистым углем с той только разницей, что после обезгаживания угля при  $950^{\circ}\text{C}$  производилось отравление его поверхности путем адсорбции определенного количества водорода при  $500^{\circ}\text{C}$ . Зависимость  $\tau_{1/2}$  пара-ортопревращения от количества водорода  $A$  представлена в табл. 2, где  $k = \frac{v}{A}$ , и на рис. 2 (III).

В этих опытах количество адсорбированного водорода при  $500^{\circ}\text{C}$  было равно  $0,2\text{ см}^3$  на 1 г угля.

### Обсуждение результатов

Как видно из приведенных данных, на чистом угле скорость превращения практически не зависит от концентрации водорода при изменении последней в 17 раз. Этот факт говорит о том, что на поверхности чистого угля реакция преимущественно протекает на активных центрах первого рода. Эти центры достигают насыщения уже при малых давлениях и поэтому увеличение концентрации водорода не влияет на скорость реакции, т. е. в этом случае реакция протекает по нулевому порядку. Таким образом для того, чтобы произошла реакция, водород, адсорбированный по всей поверхности угля, должен диффундировать к активным участкам первого рода, так как последние определяют скорость реакции.

На отравленном угле при малых концентрациях скорость реакции мало растет с увеличением концентрации водорода, а при больших — скорость реакции растет пропорционально концентрации. Увеличение константы скорости (табл. 2) при малых концентрациях следует, повидимому, объяснить неоднородностью поверхности; возможно, что здесь осталось неотравленным некоторое количество центров первого рода. В области больших концентраций реакция пара-ортопревращения на отравленном угле имеет порядок, близкий к единице. Руммель<sup>1</sup>, измеряя зависимость константы скорости пара-ортопревращения от давления, нашел, что эта реакция при давлениях выше 7 мм имеет первый порядок. Данные, полученные в опытах Руммеля, хорошо сходятся с нашими данными для отравленного угля. Повидимому, уголь в опытах Руммеля был плохо обезгажен.

Сопоставляя данные, полученные нами ранее по исследованию температурной зависимости скорости пара-ортопревращения, с данными, выражающими зависимость скорости реакции от концентрации, можно сделать следующие выводы. При исследовании кинетики пара-ортопревращения на отравленном угле статическим методом, мы получили положительный температурный коэффициент, соответствующий энергии активации в 350 кал. Следует отметить, что измерения статическим методом производились при низких температурах в условиях, когда практически весь участвующий в реакции водород находился в адсорбированном состоянии, т. е. мы измеряли истинную энергию активации. При исследовании кинетики пара-ортопревращения динамическим методом, в условиях, когда адсорбция меняется с температурой, наблюдается отрицательный температурный коэффициент, соответствующий кажущейся энергии активации в 1300 кал. Принимая во внимание, что пара-ортопревращение на отравленном угле идет примерно по первому порядку, легко связать результаты, полученные статическим и динамическим методами. Так как теплота адсорбции водорода на угле равна 1600 кал, то истинная энергия активации  $E = 1600 - 1300 = 300$  кал. Таким образом получается согласие между обоими методами. Следует, однако, отметить,

<sup>1</sup> Rummel, Z. physik. Chem., A 167, 221, 1933.

что приведенное здесь значение для теплоты адсорбции относится к обезгаженному углю, и поэтому эти выводы справедливы, если теплота адсорбции заметно не изменяется при отравлении поверхности. На поверхности чистого угля пара-ортопревращение имеет положительный температурный коэффициент, соответствующий энергии активации в 300 кал, как при проведении реакции статическим, так и динамическим методами.

Как видно из приведенных здесь данных, пара-ортопревращение на чистом угле идет по нулевому порядку. В этом случае, как известно, истинная энергия активации доступна наблюдению, несмотря на то, что количество адсорбированного водорода меняется с температурой, так как на чистом угле реакция протекает преимущественно на центрах первого рода, которые достигают насыщения при малых значениях адсорбции.

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

Поступило в редакцию  
22 октября 1939 г.

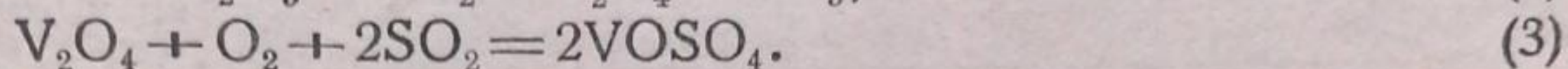
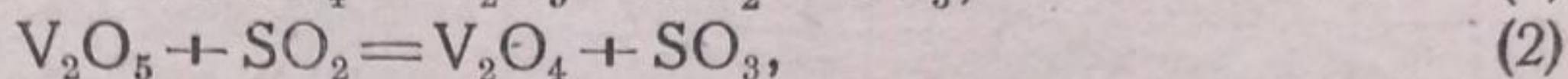
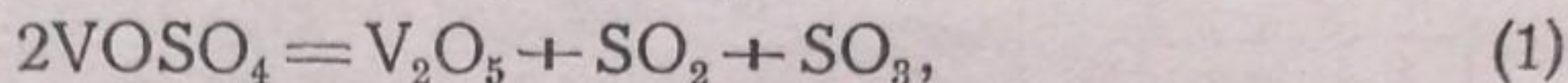


## СКОРОСТЬ СОРБЦИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА ПЯТИОКИСЬЮ ВАНАДИЯ

Г. К. Боресков и Э. Э. Рудерман

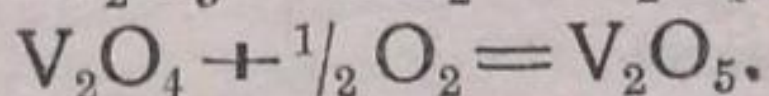
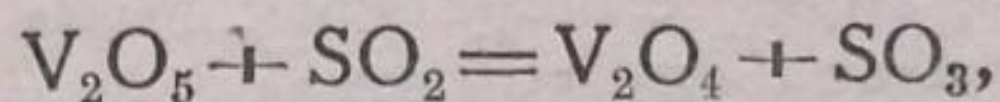
Механизм окисления сернистого газа на окисных катализаторах, в частности на пятиокиси ванадия, являющейся активной составной частью наиболее распространенных промышленных контактных масс, выяснен совершенно недостаточно. Обычно этот процесс рассматривается как ряд последовательных взаимодействий реагирующих веществ с катализатором с образованием промежуточных соединений.

Так, Нейман [1] предполагает следующий цикл промежуточных реакций:

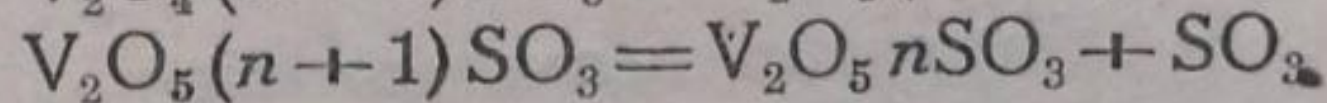
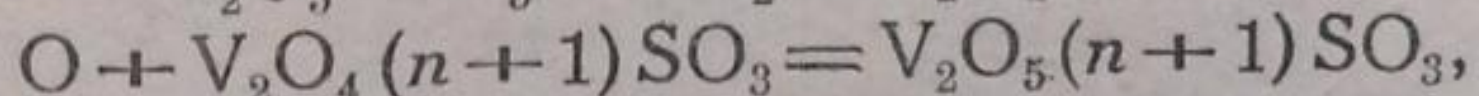
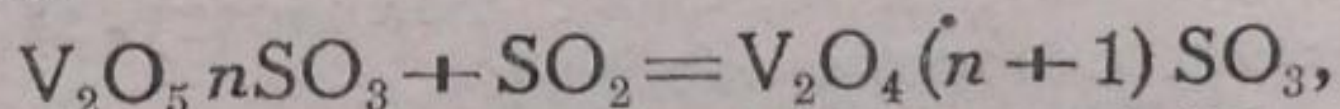


Малая скорость реакции (1) лимитирует, по его мнению, скорость всего процесса при низких температурах. Указанные промежуточные соединения предполагаются идентичными кристаллическим веществам того же состава, описанным в литературе, и свойства последних используются для обоснования всей схемы.

Ряд авторов (Маклаков и сотрудники [2], Зигерт [3]) ограничивается более простой схемой, полагая, что единственным промежуточным продуктом является  $\text{V}_2\text{O}_4$ :



Башалар [4] полагает, что промежуточными соединениями являются сульфаты пяти- и четырехвалентного ванадия, между которыми протекают следующие реакции:



(соединение пятивалентного ванадия с  $\text{SO}_3$  желтого цвета, а четырехвалентного — зеленого). Башалар указывает, что эти соединения могут быть изолированы и  $n$  лежит между 2 и 3.

Во всех этих схемах предполагается, что промежуточные соединения образуют отдельные фазы. Нам кажется маловероятным течение процессов гетерогенного катализа с непрерывным изменением структуры катализатора в соответствии с образованием и разрушением подобных промежуточных соединений. Мы полагаем, что в процессе окисления  $\text{SO}_2$  на окисных катализаторах кристаллическая структура и состав катализатора в основном сохраняются постоянными. Взаимодействие с реагирующими веществами ограничивается поверхностными молекулами катализатора, и свойства промежуточных образований не должны быть тождественны свойствам известных кристаллических соединений. Недо-

статком этой точки зрения являются слишком широкие возможности, которые она дает для объяснения экспериментальных фактов. Эта точка зрения может оказаться практически полезной лишь после определения границ устойчивости возможных промежуточных комплексов и скоростей их образования и разложения. Для решения этой задачи по отношению к процессу окисления  $\text{SO}_2$  на пятиокиси ванадия мы пошли по пути раздельного изучения возможных процессов взаимодействия катализатора с отдельными участниками реакции.

Настоящая работа является первым этапом намеченного цикла, ставящего себе целью выяснение механизма окисления  $\text{SO}_2$  на ванадиевых контактных массах.

Адсорбцию сернистого газа на пятиокиси ванадия изучали Нейман и Гебель [5] также с целью выяснения механизма каталитического окисления  $\text{SO}_2$ . Они работали при постоянном объеме с препаратом Кальбаума плотностью 3,32 и ограничились измерением адсорбционного равновесия. Результаты Неймана и Гебеля приведены на рис. 1. Они нашли, что при  $100^\circ\text{C}$  равновесие не устанавливается и количество адсорбированного  $\text{SO}_2$  медленно нарастает, по мере увеличения длительности

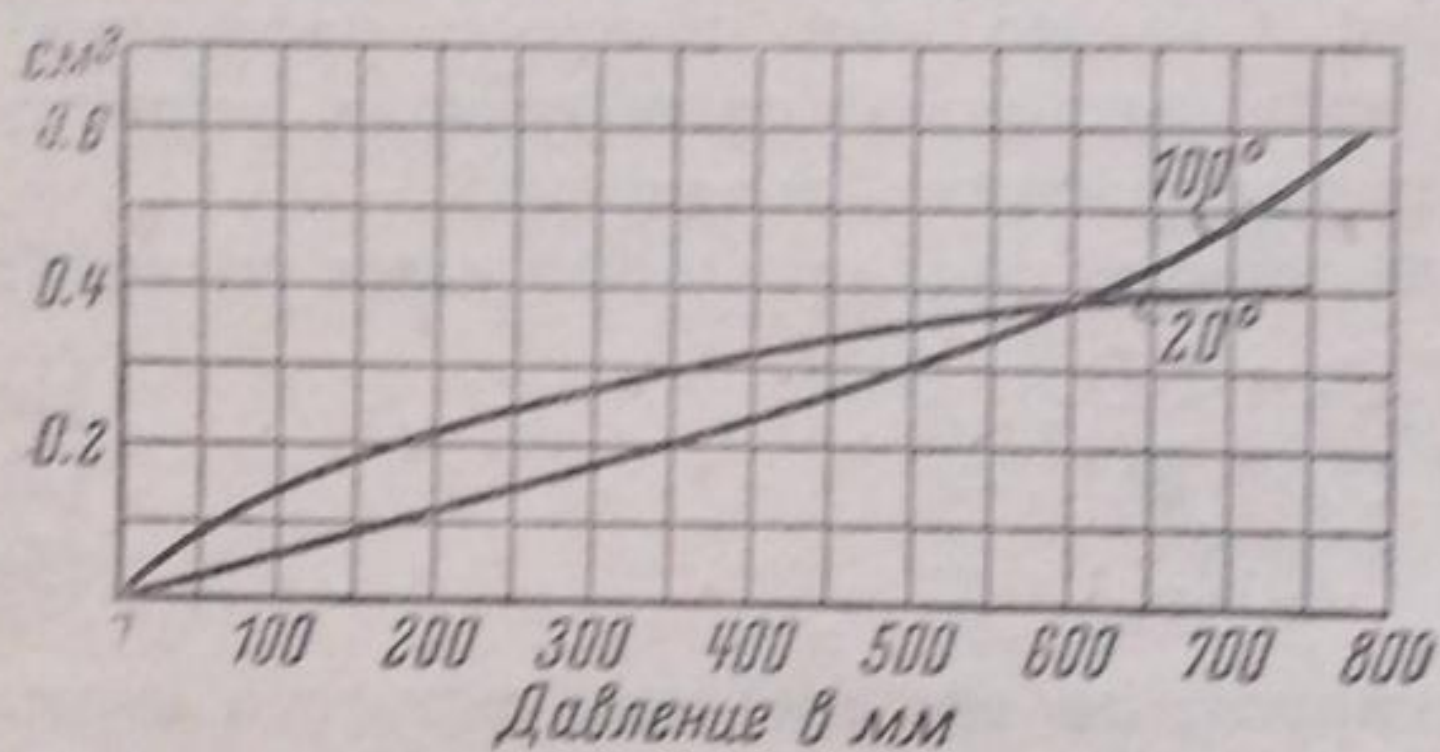


Рис. 1. Сорбция  $\text{SO}_2$  на  $\text{V}_2\text{O}_5$  при  $20$  и  $100^\circ\text{C}$

соприкосновения с пятиокисью. При  $100^\circ\text{C}$  и  $761$  мм через  $72$  часа было адсорбировано  $0,624$  см<sup>3</sup> на  $1$  г. На основании этих результатов Нейман и Гебель заключили, что при  $100^\circ\text{C}$  уже начинается химическое взаимодействие  $\text{SO}_2$  с пятиокисью ванадия, а следовательно, при каталитическом окислении  $\text{SO}_2$  на  $\text{V}_2\text{O}_5$ , протекающем при температурах выше  $400^\circ\text{C}$ , адсорбция не может играть никакой роли и механизм катализа, в соответствии с ранее предложенной Нейманом схемой, сводится к промежуточным химическим реакциям, а именно, к образованию и разложению сульфата ванадила. На основании этого они сочли излишним продолжать изучение адсорбции  $\text{SO}_2$  на  $\text{V}_2\text{O}_5$  при температурах выше  $100^\circ\text{C}$ . Повидимому, Нейман и Гебель под адсорбцией понимали лишь ван-дер-ваальсовскую адсорбцию, которая действительно не играет сколько-нибудь существенной роли в катализе при высоких температурах. Они не учли, однако, возможности хемосорбции, которая должна играть решающую роль при катализе. Мы сочли поэтому интересным провести изучение адсорбции  $\text{SO}_2$  пятиокисью ванадия при высоких температурах, уделив основное внимание определению скорости сорбции.

### Методика исследования

**Описание установки.** Измерение скорости сорбции проводилось при постоянном давлении в установке, изображенной на рис. 2. Здесь  $A$  и  $A_1$  — колбы, служившие сборниками  $\text{SO}_2$  и кислорода;  $B$  — бюретка, градуированная на  $0,1$  см<sup>3</sup> и служившая для измерения количества поглощаемого газа;  $R$  — регулятор давления, соединенный с электролизером ( $E$ ), меняющим уровень ртути в бюретке;  $M_1$  и  $M_2$  — манометры для измерения давления в адсорбционной системе и при наполнении бюретки;  $S$  — сосуд из стекла пайрекс, содержащий адсорбент;  $Z$  — ртутный затвор.

Объем адсорбционного сосуда равнялся  $6,1$  см<sup>3</sup>. Адсорбционный сосуд, бюретка, регулятор давления и ртутный затвор соединены между собой капиллярными трубками диаметром  $2$  мм. Суммарный объем этих трубок составлял около  $4$  см<sup>3</sup>. Выяснилось, что вакуумная смазка, содержащая каучук, быстро разрушается сернистым газом, поэтому краны, подвергавшиеся действию  $\text{SO}_2$ , смазывались американским вазелином, прогретым в вакууме. Шлиф ( $J$ ) у адсорбционного сосуда не смазывался, а уплотнялся нитрином. Остальные краны смазывались обычной вакуумной смазкой. Температура замерялась с помощью хромель-алюмелевой термпары и термометра, помещаемых в алюминиевую болванку, окружающую адсорбционный сосуд.

Сернистый газ, служивший для заполнения колбы  $A_1$ , получался из стального баллона с сжиженным газом и конденсировался сначала в стеклянном баллончике. В колбу  $A_1$  вводилась средняя фракция, пропускавшаяся предварительно через трубки с пятиокисью фосфора. На дне колбы также помещалась пятиокись фосфора и газ выдерживался в колбе до начала опытов в течение 5 суток.

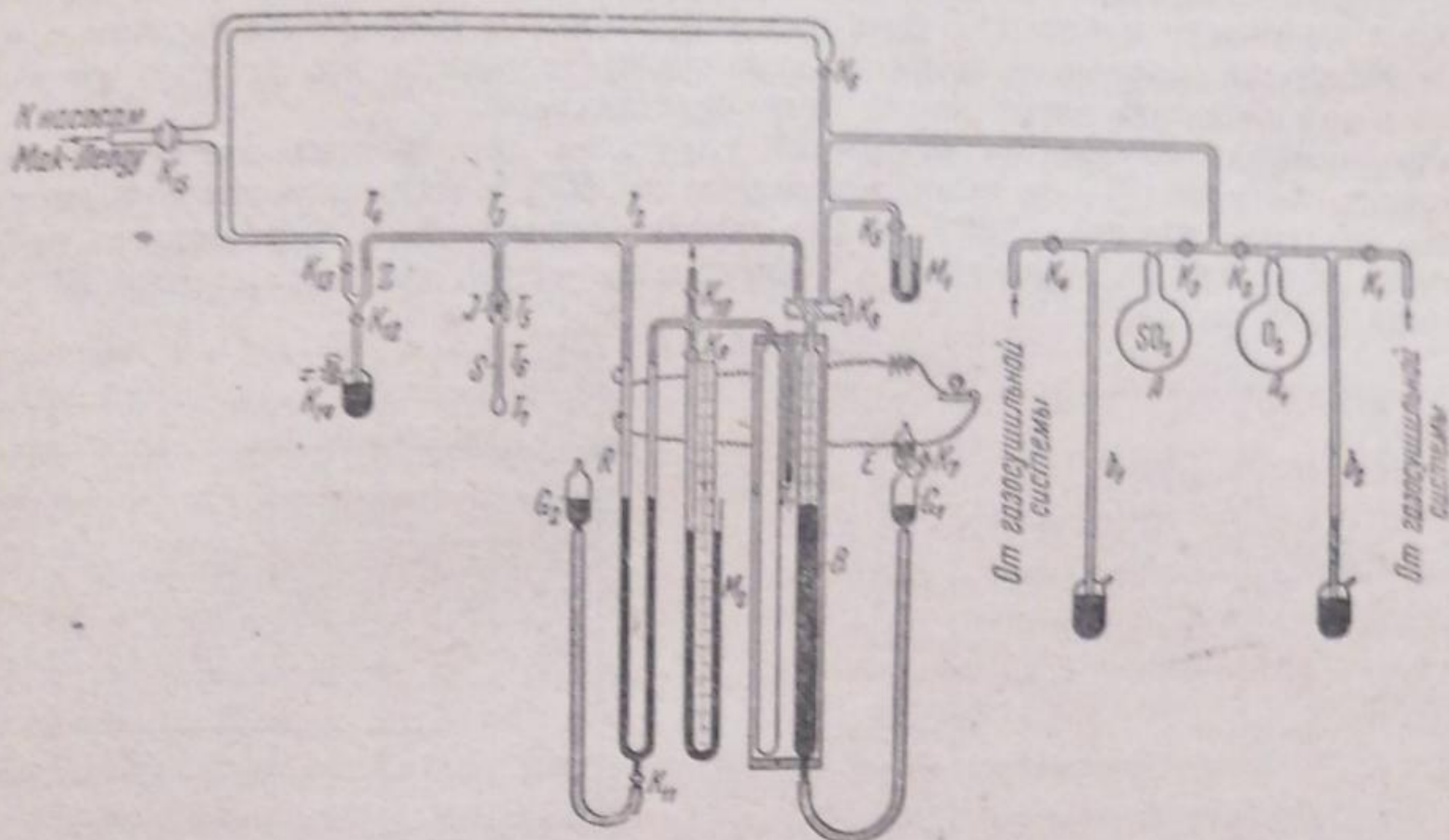


Рис. 2

Приготовление пятиокиси ванадия. Пятиокись ванадия готовилась из продажного ванадата аммония Гослаборснабжения. Ванадат аммония растворялся в горячей воде и раствор подкислялся двумя эквивалентами азотной кислоты. При кипячении получающегося оранжевого раствора оседают хлопья красно-бурого гидрата пятиокиси ванадия. Этот осадок отфильтровывался, промывался водой, подкисленной азотной кислотой, и путем обработки раствором аммиака вновь переводился в ванадат аммония.

После охлаждения смеси до  $0^\circ$ , полученные кристаллы ванадата аммония отсасывались на воронке Бюхнера, промывались небольшим количеством холодной воды, растворялись в горячей воде и указанным выше способом из них вновь осаждался гидрат пятиокиси ванадия. Двукратное повторение этого цикла позволило получить продукт, не содержащий заметных количеств примесей. Гидрат пятиокиси ванадия после промывки водой сушился при  $100-120^\circ$ , растирался и прогревался в токе кислорода при  $450^\circ$  в течение 5 часов. Полученный после указанной обработки препарат пятиокиси ванадия представлял собой яркоокрашенный порошок оранжевого цвета.

Исследование препарата с помощью поляризационного микроскопа показало, что он состоит из крупинок поперечником от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  см. В поляризованном свете при скрещенных николях большинство частиц не затухает полностью, что указывает на сложность их строения. Средний поперечник частиц, затухающих одновременно, т. е. представляющих собой однородные кристаллиты, составлял  $2 \cdot 10^{-4}$  см. Препарат был подвергнут также рентгеновскому исследованию по методу Дебая-Шеррера на ионной трубке с хромовым анодом<sup>1</sup>.

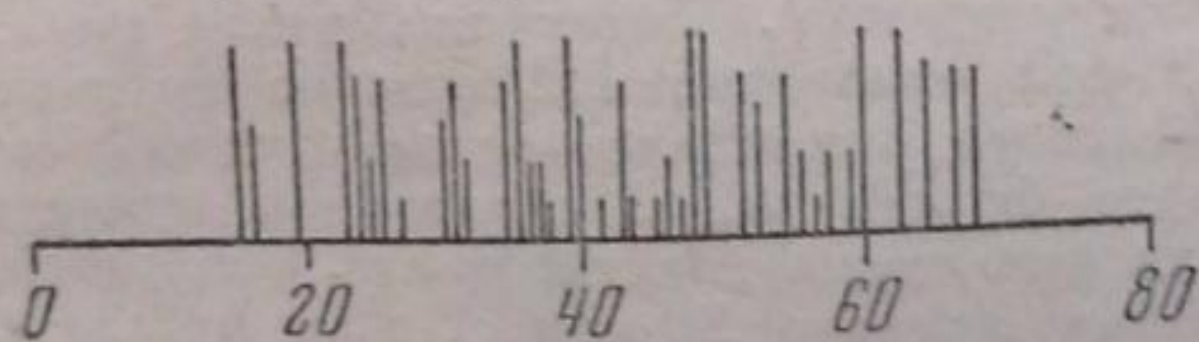


Рис. 3а

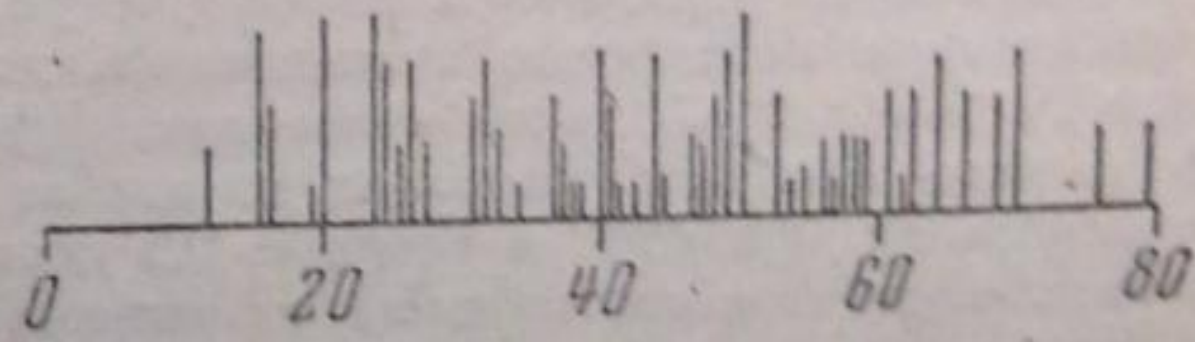


Рис. 3б

На рис. 3а приведена диаграмма расположения и интенсивности дебаевских колец для нашего препарата.

Для сравнения на рис. 3б приведена такая же диаграмма из работы Кетелара [6], исследовавшего кристаллы пятиокиси ванадия, полученные из расплава. Совпадение расположения и интенсивности линий показывает, что полученный нами препарат обладает той же кристаллической структурой, что и кристаллизующийся из расплава, а именно, принадлежит к ромбической системе и характеризуется следующими размерами элементарного объема:

$$a = 11,48 \text{ \AA}, \quad b = 4,36 \text{ \AA}, \quad c = 3,55 \text{ \AA}, \quad z = 2.$$

<sup>1</sup> Рентгеновское исследование выполнено рентгенолабораторией НИУИФ под руководством Соймоновой.

На рентгенограмме образца, не подвергнутого предварительному измельчению, на фоне основных четких линий наблюдаются отдельные игообразные, более интенсивные почернения. Это показывает, что наряду с преобладающим содержанием кристаллов с поперечником порядка  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см имеются более крупные кристаллы, достигающие  $10^{-3}$  см.

Проведение опыта. Для каждого опыта в адсорбционный сосуд загружалось от 4 до 5 г пятиоксида ванадия. Очень важно было найти правильные условия предварительной обработки препарата, которые позволили бы удалить все летучие загрязнения и вместе с тем избежать диссоциации пятиоксида ванадия.

Экстраполяция результатов измерений упругости диссоциации пятиоксида ванадия, проведенных Миланом [7] при температурах выше  $550^{\circ}$ , к низким температурам показывает, что давление порядка  $10^{-4}$  мм Hg достигается при  $300^{\circ}$ . Согласно же непрямым измерениям упругости диссоциации  $V_2O_5$  Ивази и Нацеи [8], давление порядка  $10^{-4}$  мм Hg достигается уже при  $200^{\circ}$ .

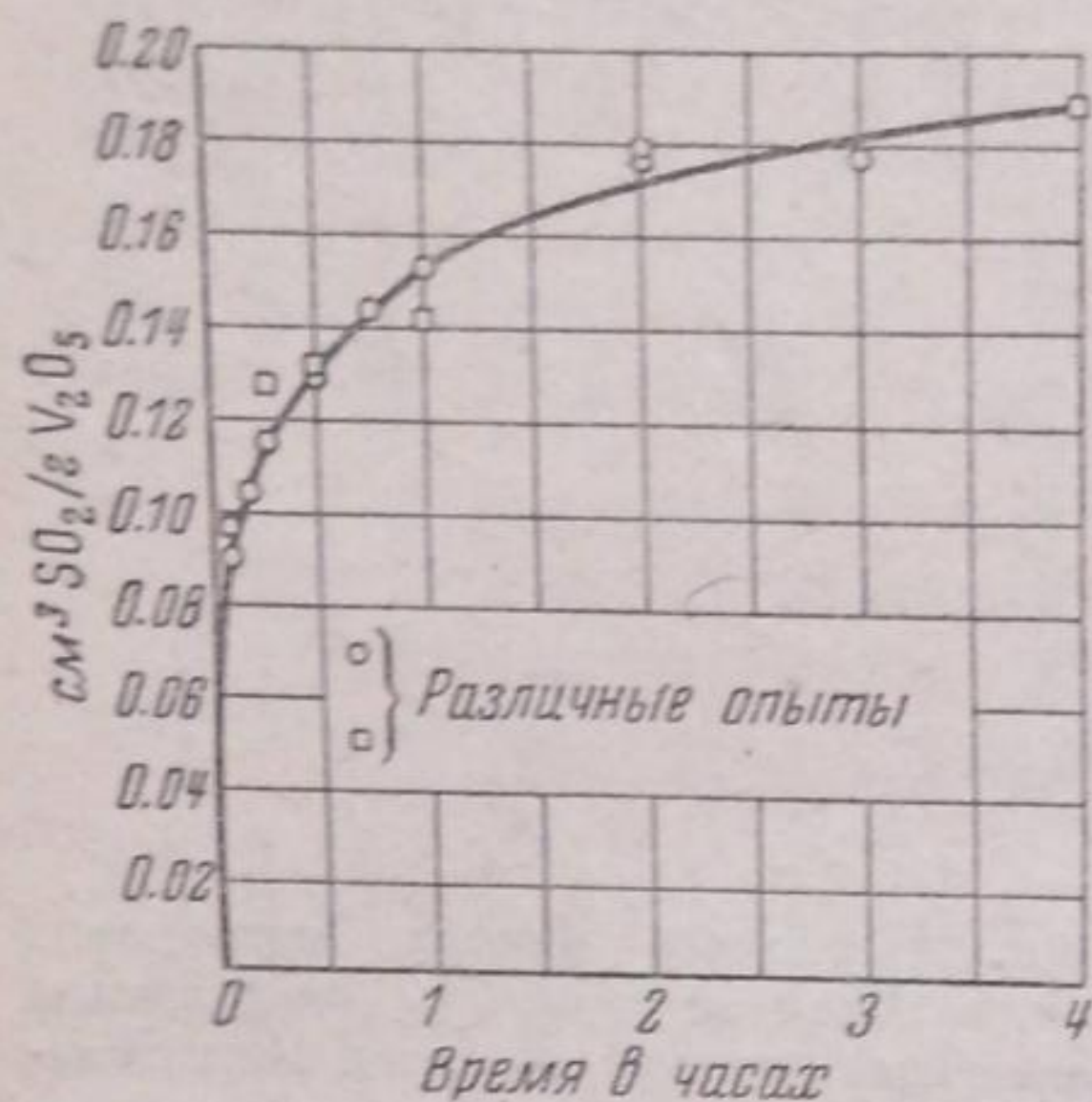


Рис. 4. Воспроизводимость сорбции  $SO_2$  при  $393^{\circ}C$

Исходя из этого, мы пытались вначале проводить предварительную откачку препарата при  $200^{\circ}$  до давления  $10^{-4}$  мм Hg. Однако было установлено, что имеет место взаимодействие паров смазки с катализатором. Для того чтобы уменьшить возможность диффузии паров смазки от крана газовой бюретки, мы избегали длительного сохранения образца в вакууме. В соответствии с этим мы остановились на следующем методе предварительной обработки образца. После загрузки препарата адсорбционный сосуд присоединялся к установке и шпиф (Л) уплотнялся пицеином. Затем включался нагрев, температура постепенно поднималась до  $494^{\circ}$  при одновременной откачке до давления  $10^{-5}$  мм Hg. После этого адсорбционный сосуд отключался от вакуумной части и в него вводился кислород из колбы А через бюретку В. С кислородом препарат прогревался при  $494^{\circ}$  в течение 0,5 часа, после чего вновь эвакуировался. Эвакуирование и обработка кислородом проводились последовательно 3 раза. После последней обработки кислородом адсорбционный сосуд охлаждался до комнатной температуры и откачивался до давления  $10^{-5}$  мм. Затем в него вводился из бюретки В кислород для определения свободного объема. Адсорбционный сосуд нагревался до температуры опыта и по бюретке отсчитывался вошедший в него объем кислорода. После этого бюретка отключалась от адсорбционной системы, эвакуировалась и заполнялась сернистым газом из колбы А<sub>1</sub>. Тогда адсорбционный сосуд соединялся с вакуумом, откачивался в течение 2—3 минут до достижения давления  $10^{-3}$  мм Hg, отключался от вакуума, соединялся с бюреткой, и проводился замер скорости поглощения сернистого газа.

Предварительно был поставлен ряд холостых опытов для определения количества сернистого газа, поглощаемого поверхностью стекла и смазкой крана бюретки. Количество  $SO_2$ , поглощаемое при 760 мм в холостых опытах, составляло от 0,33 до  $0,36 \text{ см}^3 \text{ NTP}$ , в среднем  $0,35 \text{ см}^3 \text{ NTP}$ .

Как видно из рис. 4 и 5, при данном способе тренировки удается получить воспроизводимые результаты.

Все приведенные в дальнейшем величины даны при NTP.

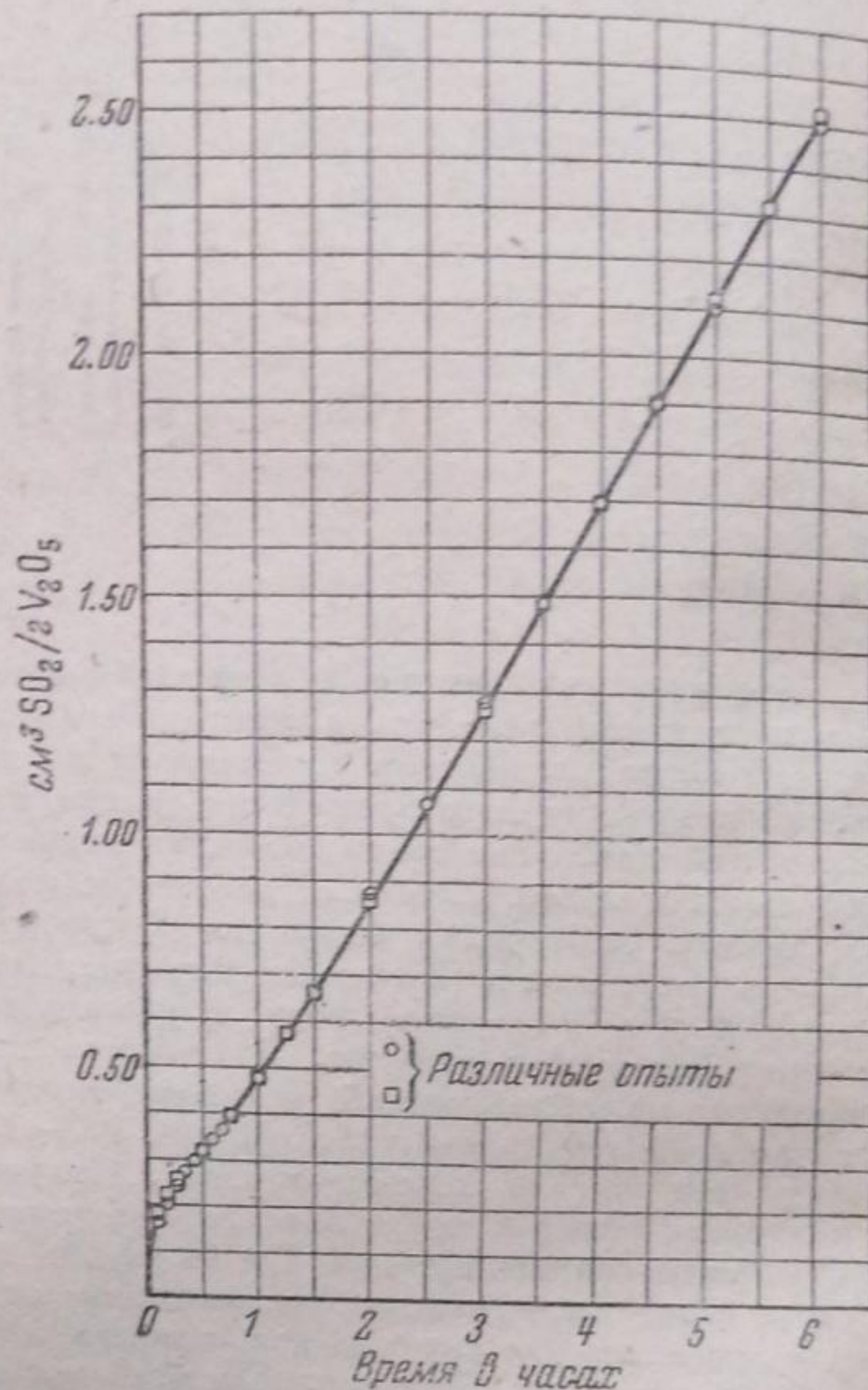


Рис. 5. Воспроизводимость сорбции  $SO_2$  при  $494^{\circ}C$

### Результаты исследования

На рис. 6 и 7 приведены результаты измерения скорости сорбции  $\text{SO}_2$  при различных температурах. Для каждого опыта бралась свежая навеска пятиокиси ванадия. На оси ординат отложена разность объемов  $\text{SO}_2$  в  $\text{см}^3$ , поглощенных в данном и холостом опытах за одинаковое время, отнесенная к 1 г пятиокиси ванадия.

При высоких температурах пятиокись ванадия сорбирует заметные количества  $\text{SO}_2$ . Скорость сорбции, вначале высокая, быстро, однако, спадает до нуля при поглощении около  $0,2 \text{ см}^3 \text{ NTP}$  на 1 г адсорбента. При температурах выше  $425^\circ \text{C}$  скорость сорбции также быстро спадает, но после достижения некоторого минимального значения начинает вновь возрастать и после поглощения приблизительно  $0,8 \text{ см}^3 \text{ NTP}$  на 1 г адсорбента становится приблизительно постоянной. В длительных опытах при  $494^\circ \text{C}$  обнаружено медленное падение скорости сорбции с увеличением количества поглощенного сернистого газа.

Полученные результаты указывают на последовательное протекание двух сорбционных процессов. Скорость первого быстро спадает с увеличением количества поглощенного  $\text{SO}_2$ , скорость же второго, наоборот, быстро возрастает, достигает приблизительно постоянного значения и затем начинает спадать.

Точность наших данных в начальной стадии сорбции, однако, недостаточна для количественных выводов вследствие незначительности адсорбируемого количества газа и заметного поглощения его смазкой кранов.

Скорость первого сорбционного процесса возрастает с повышением температуры. Однако количества адсорбированного газа в конце этого процесса близки между собой. Энергия активации этого процесса может быть грубо оценена методами определения зависимости времени поглощения определенного количества  $\text{SO}_2$  от температуры. Для поглощения, равного  $0,1 \text{ см}^3 \text{ NTP}$  на 1 г, энергия активации оказалась величиной порядка 10 000 кал.

Как упоминалось выше, средний поперечник частиц применявшегося препарата пятиокиси ванадия равен примерно  $10^{-4} \text{ см}$ . Таким образом количество  $\text{SO}_2$ , поглощенного в первом этапе сорбции, близко к количеству, отвечающему покрытию поверхности мономолекулярным слоем.

Скорость второго сорбционного процесса при малой степени покрытия поверхности очень мала. С увеличением количества адсорбированного сернистого газа, при степени покрытия, близкой к величинам, характерным для окончания первого процесса, скорость резко возрастает, но все же и после достижения максимального значения остается небольшой. Так, даже при  $494^\circ \text{C}$  1 г  $\text{V}_2\text{O}_5$  поглощает в час всего  $0,42 \text{ см}^3 \text{ SO}_2$ .

Энергия активации второго процесса при поглощении от 1 до  $2 \text{ см}^3$  составляет 35 000 кал. Если прямолинейные участки кривых для второго сорбционного процесса продолжить вниз до уровня поглощения  $0,2 \text{ см}^3 \text{ NTP}$  на 1 г, то абсциссы точек пересечения будут равны для  $494^\circ$  — 26 мин.,  $490^\circ$  — 35 мин.,  $468^\circ$  — 72,6 мин. и  $443^\circ$  — 235 мин. Если предположить, что поглощение  $0,2 \text{ см}^3$  отвечает завершению первого сорбционного процесса, то эти промежутки времени можно рассматривать как индукцион-

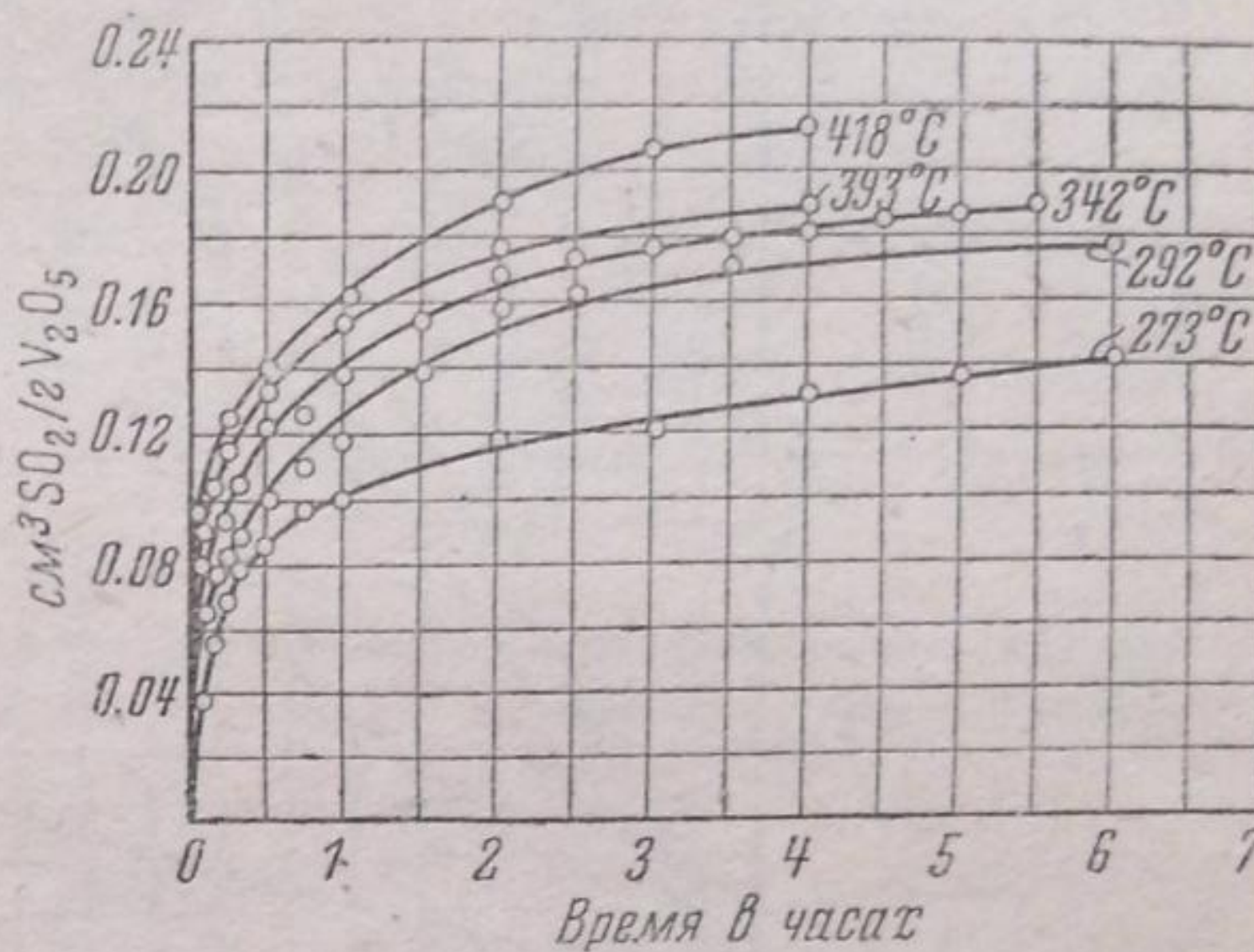


Рис. 6

ные периоды, отвечающие второму сорбционному процессу. Изменение их с температурой позволяет определить энергию активации соответствующего индукционного процесса. Она оказывается порядка 50 000 кал, т. е. превышает энергию активации обоих сорбционных процессов.

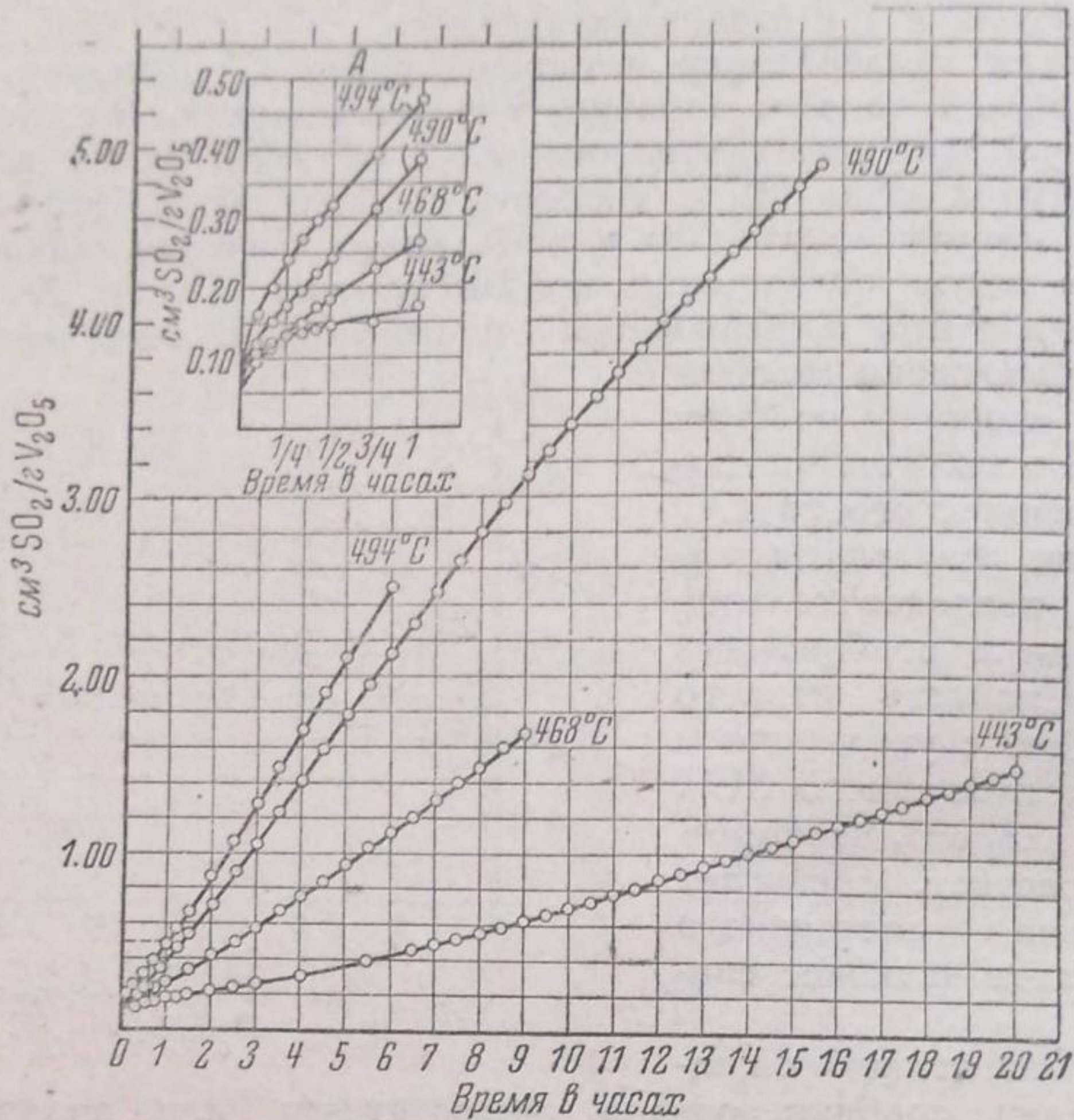


Рис. 7

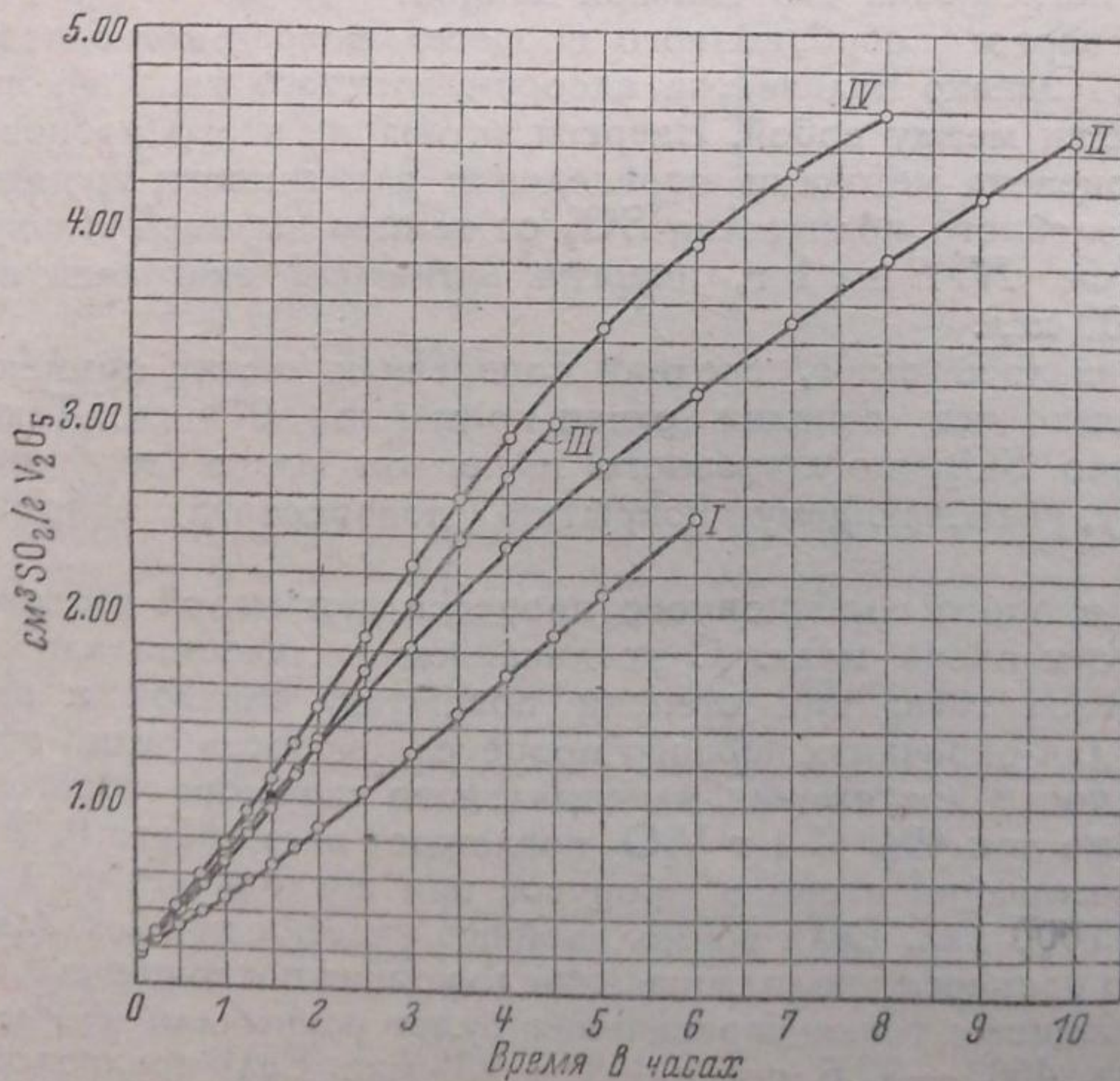


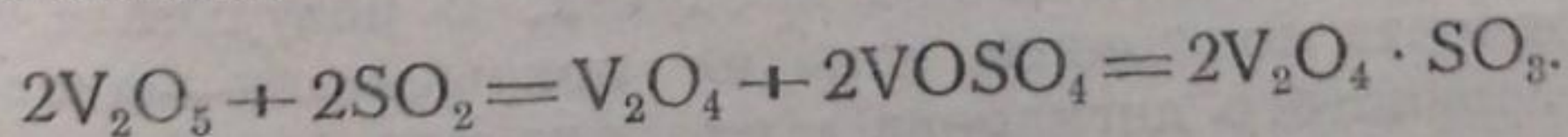
Рис. 8. Последовательная сорбция на одном и том же образце при 494° С.  
I—1-я сорбция; II—2-я сорбция; III—3-я сорбция; IV—4-я сорбция

На рис. 8 приведены результаты последовательных измерений скорости сорбции на одном и том же образце при 495° С.

После каждого опыта образец откачивался при 494° в течение 5 часов до достижения давления 10<sup>-5</sup> мм Hg, а затем подвергался трехкратной попеременной обработке кислородом и эвакуированию до давления 10<sup>-5</sup> мм Hg так же, как и при тренировке свежих образцов. Скорость сорбции при повторных измерениях на одном и том же образце вначале растет, а затем становится постоянной, превышая предшествующую на 60%.

После четырехкратного проведения адсорбции при 494° С, на том же препарате после откачки и тренировки была замерена скорость сорбции при 393° С. Оказалось, что как скорость сорбции, так и конечное поглощенное количество SO<sub>2</sub>, возросли приблизительно на 50% (рис. 9). На рис. 10 приведены результаты измерения скорости сорбции при 393°, последовательно на одном и том же образце при промежуточной откачке и тренировках. Скорость сорбции и конечные поглощенные количества остались неизменными. Эти результаты показывают, что второй этап сорбции связан с изменением кристаллической структуры адсорбента, в то время как первый этап ограничивается поверхностью адсорбента и не меняет его структуру.

Химизм второго этапа сорбции, повидимому, сводится к восстановлению пятиокиси ванадия сернистым газом с образованием четырехокиси ванадия и сульфата ванадила или основного сульфата состава V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · SO<sub>3</sub>, согласно уравнению:



Нейман и Зоннтаг [10], определяя упругости диссоциации сульфата ванадила, не обнаружили перелома, отвечающего образованию основного сульфата. Это, однако, не исключает возможности образования основного сульфата в условиях наших опытов.

Возможно, кроме того, и простое восстановление пятиокиси ванадия сернистым газом с образованием четырехокиси и выделением SO<sub>3</sub> в газовую фазу. Эта реакция не могла быть обнаружена при манометрическом методе исследования, но протекание ее должно сказаться в увеличенном содержании V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в конечном продукте. В табл. 1 приведены

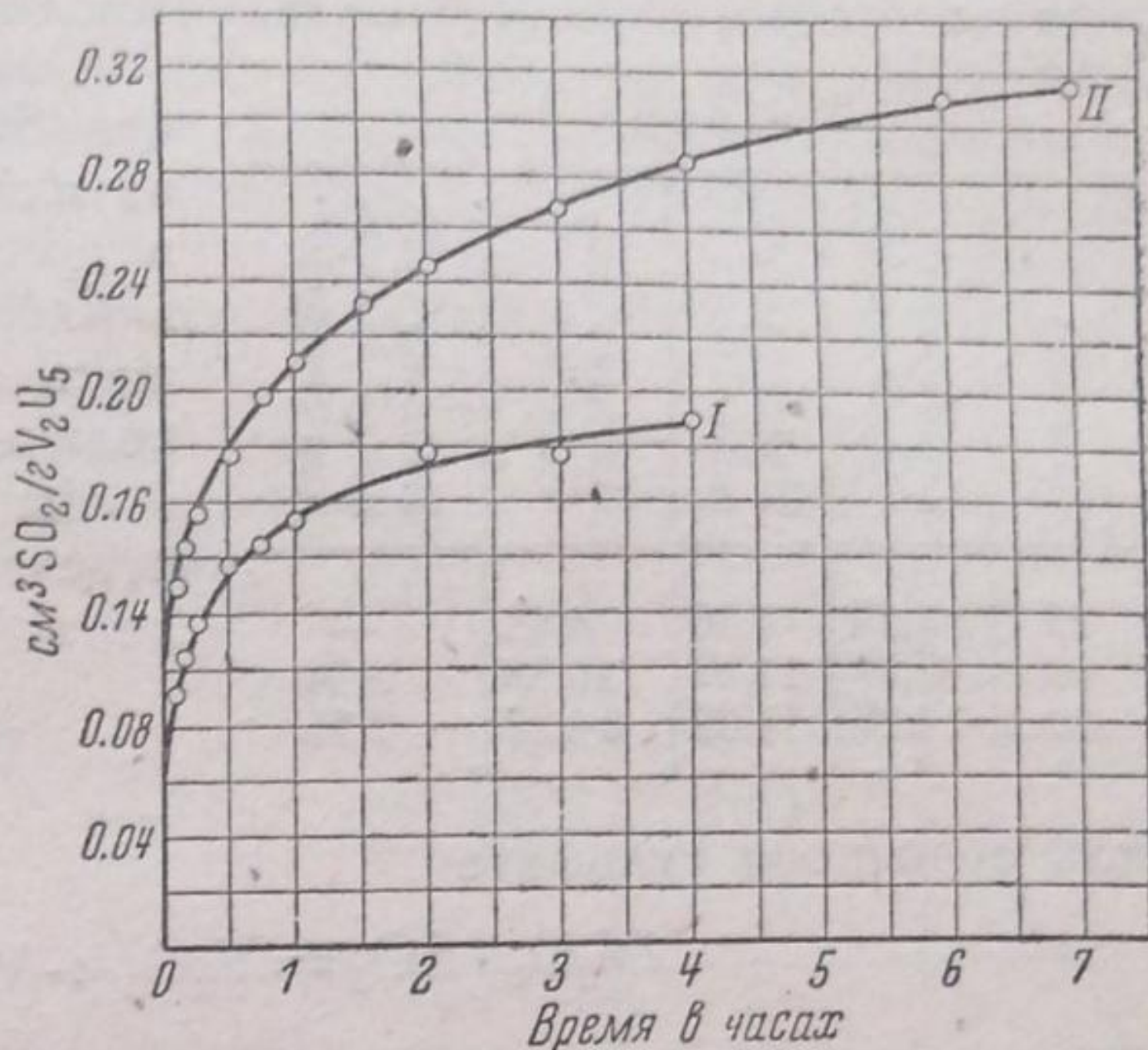


Рис. 9. I — после обработки (трехкратной) при 393° С; II — после обработки (четырекратной) при 494° С

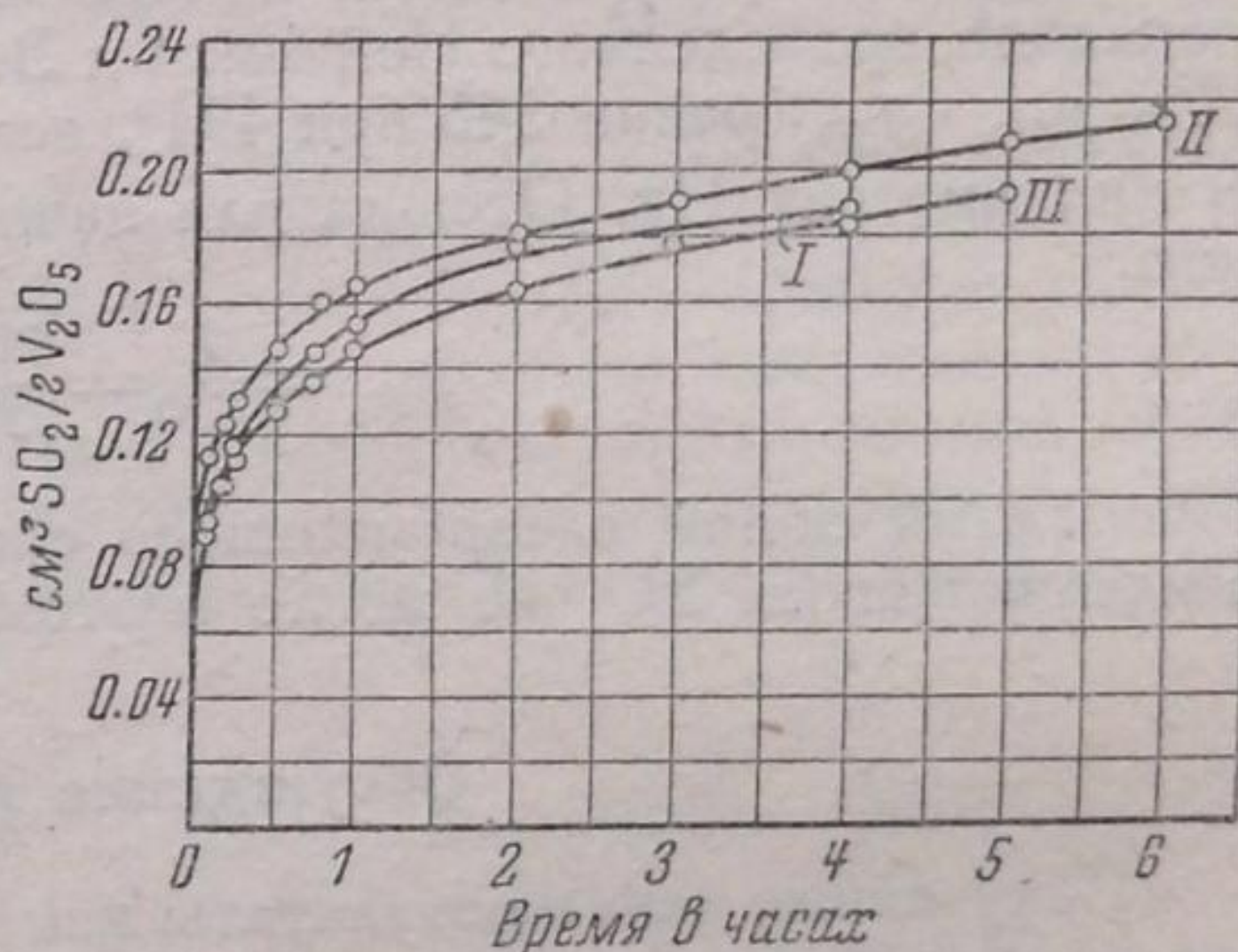


Рис. 10. Последовательная сорбция SO<sub>2</sub> на одном и том же препарате при 393° С: I — опыт 1-й; II — опыт 2-й; III — опыт 3-й

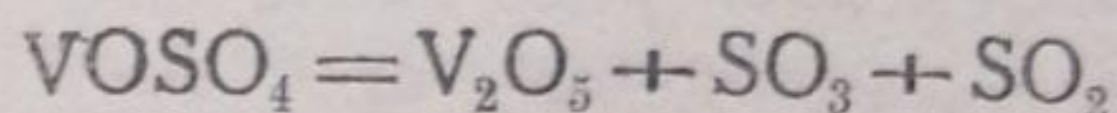
результаты анализа пятиокси ванадия после сорбции различных количеств  $SO_2$  при  $494^\circ$ .

Содержание  $V_2O_4$  определялось путем растворения адсорбента в серной кислоте и последующего титрования перманганатом. Для определения  $SO_3$  навеска адсорбента растворялась в соляной кислоте и из нее хлористым барием осаждался сульфат бария.

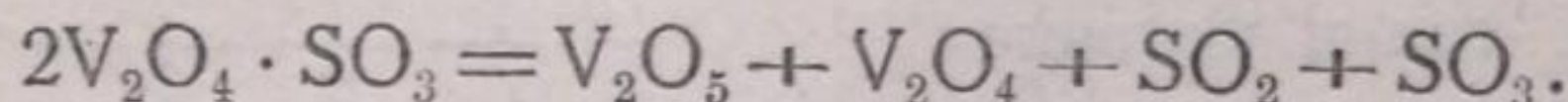
Таблица 1

№ опыта	Сорбировано $SO_2$ моль $\cdot 10^4$	Найдено $V_2O_4$ моль $\cdot 10^4$	Найдено $SO_3$ моль $\cdot 10^4$	Найдено $V_2O_4$ после десорбции моль $\cdot 10^4$
25	4,78	4,86	4,48	—
26	10,79	11,23	10,33	5,34
30	14,17	14,09	14,20	7,16

Результаты анализов показывают, что  $SO_3$  в заметных количествах не переходит в газовую фазу, так как в противном случае содержание  $V_2O_4$  в адсорбенте должно было бы превышать содержание  $SO_3$  и поглощенное количество  $SO_2$ . Уменьшение содержания  $V_2O_4$  после откачки при  $494^\circ$  отвечает разложению сульфата ванадила



или основного сульфата



Таким образом продуктами второго этапа сорбции являются сульфат ванадила и четырехокись ванадия или основной сульфат  $V_2O_4 \cdot SO_3$ .

Отсутствие заметных количеств  $SO_3$  в газовой фазе в наших опытах согласуется с результатами измерения упругости диссоциации сульфата ванадила, проведенного Нейманом и Зонтагом [10]. Константа диссоциации  $K = p_{SO_2} \cdot p_{SO_3}$  равна 545 при  $494^\circ$ , если выразить парциальные давления в миллиметрах Hg. Отсюда для наших опытов ( $p_{SO_2} = 750$  мм) находим, что

$$p_{SO_3} = \frac{K}{750} = \frac{545}{750} = 0,73 \text{ мм.}$$

Свободный объем адсорбционного сосуда был меньше  $5 \text{ см}^3$ . Количество выделяющегося  $SO_3$  не могло поэтому превышать  $0,02 \text{ см}^3 \text{ NTP}$ .

### Обсуждение результатов

Полученные выше результаты измерения скорости сорбции указывают на наложение двух сорбционных процессов: одного, идущего со скоростью, быстро спадающей по мере покрытия поверхности, и второго, скорость которого, наоборот, только после определенного покрытия поверхности становится заметной. Первый процесс можно рассматривать как сорбцию  $SO_2$  на поверхности пятиокси ванадия. Второй процесс представляет собой, по нашему мнению, взаимодействие  $SO_2$  с пятиокисью ванадия с образованием кристаллического продукта. В результате первого процесса поверхность пятиокси ванадия покрывается адсорбированными молекулами сернистого ангидрида и сорбция приостанавливается. Можно предположить, что для продолжения поглощения  $SO_2$  образовавшаяся поверхностная пленка должна разрушиться, поверхностные атомы ванадия, связанные с  $SO_2$ , отделиться от остальной решетки и образовать кристаллические зародыши новой фазы. Протеканием этого процесса, вероятно, и определяется величина индукционного периода, предшествующего второму этапу сорбции.

Выше было показано, что при некоторых допущениях из экспериментальных данных можно определить, что энергия активации этого процесса порядка  $50\,000$  кал. В дальнейшем, вероятно, происходит рост



образовавшихся кристаллов продукта за счет основного кристалла пятиокиси ванадия в результате взаимодействия с  $SO_2$ . Этот процесс и представляет собой второй этап сорбции. Он требует меньшей энергии активации, чем процесс образования зародышей: около 35 000 кал.

Скорость второго этапа остается на некотором участке приблизительно постоянной, а в дальнейшем медленно спадает. Это можно объяснить тем, что вначале процесс лимитирует скорость химического взаимодействия, в дальнейшем же, по мере накопления продукта, процесс начинает тормозиться также и диффузией  $SO_2$  в зону реакции.

Интересно сопоставить найденные значения скорости сорбции  $SO_2$  пятиокисью ванадия со скоростью каталитического окисления  $SO_2$  на том же препарате. В табл. 2 приведены результаты измерения скорости окисления  $SO_2$ , проведенного В. П. Плигуновым [11]. В этом исследовании применен тот же препарат пятиокиси ванадия, как и в изложенных выше сорбционных измерениях, но приготовленный в виде таблеток диаметром 8,5 мм и толщиной 4 мм, которые разрезались на 4 части. Каталитическая активность определялась динамическим методом в изотермической установке с газовой смесью, содержащей 4,5%  $SO_2$ , 20,0% кислорода и 75,5% азота.

Во всем интервале исследованных температур (400—520°) катализатор не изменил своего состава. Образование сульфата ванадила не имело места, хотя длительность испытания составляла около 100 час. Кажущаяся энергия активации равна 36 000 кал. Путем интерполяции можно определить степень окисления для температур, при которых определялись скорости сорбции.

Таблица 2

Каталитическая активность чистой пятиокиси ванадия. Скорость газовой смеси 200 см<sup>3</sup>/мин. Количество катализатора 33,7 г

Температура °C	Начальная концентрация $SO_2$ , %	Конечная концентрация $SO_2$ , %	Степень окисления
520	4,41	1,54	65,0
500	4,51	2,09	52,8
480	4,50	2,61	42,0
460	4,42	3,16	27,6
440	4,47	3,56	20,4

Таблица 3

Температура °C	Степень окисления	$SO_2$ в см <sup>3</sup> NTP	
		окисляемый в 1 час на 1 г $V_2O_5$	сорбируемый в 1 час на 1 г $V_2O_5$ при 2-м этапе сорбции
494	48,8	26,3	0,40
490	46,2	25,0	0,36
468	33,3	18,0	0,18
443	21,5	11,6	0,08

В табл. 3 приведены соответствующие значения и вычисленные с их помощью средние скорости окисления  $SO_2$  в см<sup>3</sup> NTP в час на 1 г пятиокиси ванадия. Для сравнения приведены значения скорости второго этапа сорбции, отвечающего образованию кристаллических продуктов. Сопоставление этих чисел позволяет заключить, что последний процесс не может служить промежуточной стадией каталитического окисления. Это выявляется еще отчетливее, если учесть, что скорость сорбции измерялась при давлении  $SO_2$  в 20 раз большем, чем начальное парциальное давление  $SO_2$  при катализе. Скорость первого этапа сорбции

сернистого газа трудно установить с достаточной точностью, особенно для начальных стадий процесса. Можно, однако, утверждать, что она во всяком случае достаточно велика, чтобы являться одним из этапов каталитического окисления.

Если первая стадия сорбции действительно служит одним из этапов каталитической реакции, то она все же не может быть лимитирующим этапом, так как соответствующая ей энергия активации (10 000 кал) не совпадает с энергией активации каталитического окисления (36 000 кал). Лимитирующим этапом, вероятно, является реакция окисления связанного  $SO_2$ , требующая повышенной энергии активации по сравнению с адсорбцией. При низких температурах скорость суммарного процесса будет в этом случае целиком определяться скоростью окисления, и поверхность пятиокси ванадия в значительной части должна быть заполнена  $SO_2$ . С повышением температуры скорость окисления растет быстрее скорости сорбции и количество  $SO_2$  на поверхности снижается. Это объясняет, почему даже при длительной обработке пятиокси ванадия газовой смесью, содержащей наряду с сернистым газом избыток кислорода, сульфатизация не имеет места.

### Выводы

1. Определялась скорость сорбции  $SO_2$  пятиокисью ванадия в интервале температур от 100 до 500° при давлении 750 мм Hg.

2. Установлено, что скорость сорбции, высокая вначале, быстро спадает почти до нуля при поглощении около 0,2 см<sup>3</sup> *NTP* на 1 г. При температурах выше 425° скорость сорбции вновь начинает возрастать, достигает максимального значения, остающегося приблизительно постоянным на значительном участке, и в дальнейшем медленно спадает.

3. Полученные результаты объяснены наложением двух процессов: хемосорбции  $SO_2$  и взаимодействия  $SO_2$  с пятиокисью ванадия с образованием кристаллических продуктов.

Энергия активации первого процесса составляет около 10 000 кал, второго — около 35 000 кал. Второму процессу, повидимому, предшествует период индукции, связанный с образованием зародышей кристаллизации и требующий энергии активации порядка 50 000 кал.

4. Найденные значения скорости сорбции сопоставлены со скоростью каталитического окисления  $SO_2$  на том же препарате.

Установлено, что скорость второго этапа сорбции, приводящего к образованию кристаллических продуктов, слишком мала для того, чтобы являться стадией каталитического окисления  $SO_2$ . Скорость же сорбции в начальной стадии достаточно велика для того, чтобы явиться этапом каталитической реакции.

Москва  
НИУИФ  
Лаборатория катализа

Поступило в редакцию  
17 ноября 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Neumann, Z. Elektrochem., 35, 42, 1929.
2. Маклаков и сотрудники, Журнал химич. промышленности, 1936.
3. Н. Siegert, Beihefte zu den Angewandte Chemie, H. 27, 1937.
4. Bachalard, Chimie et Industrie, 27, 15, 1932.
5. Neumann u. Gaebel, Z. Electrochem., 40, 764, 1934.
6. Ketelaar, Z. Kristall., A 95, 9, 1936.
7. Milan, J. Phys. Chem., 33, 498, 1929.
8. R. Iwase u. H. Nasei, Chem. Abstr., 31, 3766, 1937.
9. С. З. Рогинский и Зельдович, Acta Physicochimica URSS, 1, 554, 1934.
10. В. Neumann u. A. Sonntag, Z. Elektrochem., 39, 799, 1933.
11. Г. К. Боресков и В. П. Плигунов (готовится к печати).

## ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

IV. К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНСТАНТ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ<sup>1</sup>

Ф. Марей

Современное представление о механизме полимеризации, развитое Штаудингером и Фростом, приводит к необходимости введения трех постоянных величин, соответственно трем частичным реакциям, из которых состоит общий процесс полимеризации (реакция активации, роста цепи и обрыва). Определение каждой из этих констант в отдельности играет существенную роль для характеристики процесса, поскольку длины возникающих полимерных молекул определяются, по крайней мере при низких температурах, исключительно величинами скоростей реакций активации, роста и обрыва. Процесс активации наиболее доступен непосредственному измерению. Если не принимать во внимание некоторых других побочных явлений (разветвление, деполимеризация и пр.), то можно сказать, что количество заподимеризованного вещества в основном лимитируется первичной реакцией. Поэтому определение постоянной активации можно производить путем непосредственного измерения количества полимеризата. Этим способом производил измерения Шульц<sup>2</sup>.

Необходимо заметить, что средняя степень полимеризации должна рассматриваться при этих измерениях как постоянная величина, что, как показывает опыт, действительно имеет место, если ограничиваться сравнительно высокими температурами. При этих условиях оказывается возможным определить не только постоянную активации, но также величину отношения постоянной роста цепи к постоянной реакции обрыва, которая в этом случае отождествляется со средней степенью полимеризации,

$$\bar{p} = \frac{k_1}{k_2}$$

Однако, уже с 130° (и ниже) наблюдается явный рост средней степени полимеризации со временем. В дальнейшем мы покажем, что этот факт может быть использован для получения абсолютных значений  $k_1$  и  $k_2$ .

В работе „О механизме полимеризации“<sup>3</sup> показано, что задача цепной полимеризации с обрывом цепей приводит к следующей системе уравнений:

$$\frac{dC_1}{dZ} = a - C_1^*$$

.....  
 .....

<sup>1</sup> Напечатанные ранее в Acta Physicochimica, 9, 741, 1938 статьи: „On the mechanism of polymerization“ и „On a case of polymerization“ входят в серию „Исследование аморфного состояния“ за № 15 и 16.

<sup>2</sup> Z. physik. Chem., B 34, 187, 1936.

<sup>3</sup> Acta Physicochimica URSS, 9, 741, 1938.

$$\frac{dC_j}{dZ} = \beta C_{j-1} - C_j^*,$$

$$\dots \dots \dots$$

где  $Z$  определяется как

$$Z = (k_1 + k_2) \int_0^t C_1 dt,$$

а  $C_j$  и  $C_j^*$  — соответственно концентрации невозбужденных и возбужденных полимерных молекул.

Решение этой системы дает:

$$C_j^* = \frac{a}{k_1 + k_2} \beta^{j-1} \cdot e^{-z} \sum_j \frac{Z^j}{j!}$$

$$C_j = \left(\frac{a}{k_1}\right) \left(\frac{k_2}{k_1}\right) \beta^j \int_0^z \left( e^{-z} \sum_{j-1} \frac{Z^j}{j!} \right) dZ.$$

Покажем сначала характер приближения, приводящий к результату  $\bar{p} = \frac{k_1}{k_2}$ . Составляя  $\bar{p}$ , имеем:

$$\bar{p} = \frac{\frac{a}{k_1 + k_2} \cdot \sum_1^{\infty} (j+1) \beta^j e^{-z} \sum_{j+1}^{\infty} \frac{Z^j}{j!} + \frac{ak_2}{k_1^2} \sum_1^{\infty} (j+1) \beta^{j+1} \int_0^z \left( e^{-z} \sum_j \frac{Z^j}{j!} \right) dZ}{\frac{a}{k_1 + k_2} \cdot \sum_1^{\infty} \beta^j e^{-z} \sum_{j+1}^{\infty} \frac{Z^j}{j!} + \frac{ak_2}{k_1^2} \sum_1^{\infty} \beta^{j+1} \int_0^z \left( e^{-z} \sum_j \frac{Z^j}{j!} \right) dZ + \sum_j \frac{Z^j}{j!}}$$

Если теперь считать, что  $f(Z, j) = \frac{j}{e^z} \cong 1$ , то

$$\bar{p} = \frac{\sum_1^{\infty} (j+1) \beta^{j+1}}{\sum_1^{\infty} \beta^{j+1}} = \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \lg \sum_1^{\infty} \beta^{j+1} = -\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \lg (1 - \beta) = \frac{k_1}{k_2},$$

т. е. мы приходим к результату, полученному Шульцем из вероятностных соображений. Несомненно, что приближенное равенство

$$f(Z, j) \cong 1$$

в большей степени выполняется при высоких температурах, поскольку при этих условиях мы имеем дело с низкополимерным продуктом. Тот факт, что при высоких температурах  $\bar{p} \cong \text{const}$ , доказывает возможность указанного приближения. Как уже было сказано, при более низких температурах картина меняется; здесь  $\bar{p} \neq \text{const}$ , так что равенство  $f(Z, j) \cong 1$  не может считаться законным. Мы получим поэтому точное выражение для  $\bar{p}$ , из которого окажется возможным, по двум измерениям, определить  $k_1$  и  $k_2$ .

Так как

$$\sum_1^{\infty} C_j^* = a e^{-z} \sum_1^{\infty} \left( \beta^{j-1} \sum_j \frac{Z^j}{j!} \right) = \frac{a}{\beta - 1} (e^{z(\beta-1)} - 1),$$

$$\sum_1^{\infty} C_{j+1} = (1 - \beta) a \int_0^z \left[ e^{-z} \sum_1^{\infty} \left( \beta^{j-1} \sum_j^{\infty} \frac{Z^p}{p!} \right) \right] dZ =$$

$$= a \left[ Z + \frac{1}{\beta - 1} - \frac{e^{z(\beta-1)}}{\beta - 1} \right],$$

$$\sum_1^{\infty} j C_j^* = \frac{a e^{-z}}{(\beta - 1)^2} [\beta^2 Z e^{\beta z} - \beta Z e^{\beta z} - e^{\beta z} + e^z],$$

$$\sum_1^{\infty} (j+1) C_{j+1} = \frac{a}{1 - \beta} \left[ e^{z(\beta-1)} \left( \beta Z - \frac{2}{\beta - 1} \right) + Z(2 - \beta) + \frac{2}{\beta - 1} \right],$$

то

$$\bar{p} = \frac{\sum_1^{\infty} j C_j^* + \sum_1^{\infty} (j+1) C_{j+1}}{\sum_1^{\infty} C_j^* + \sum_1^{\infty} C_{j+1}} = \frac{e^{z(\beta-1)} - 1}{Z(\beta - 1)^2} + \frac{\beta - 2}{\beta - 1} \approx \frac{k_1}{k_2} \left( 1 - \frac{1}{k_2 \varphi(t)} \right), \quad (1)$$

где  $\varphi(t)$  определяется как

$$\varphi(t) = \int_0^t C_1 dt.$$

Пусть  $\bar{p}_1$  и  $\bar{p}_2$  — величины, соответствующие  $\varphi(t_1)$  и  $\varphi(t_2)$ ; тогда из (1) получаем:

$$k_2 = \frac{\bar{p}_1 \varphi(t_1) - \bar{p}_2 \varphi(t_2)}{\varphi(t_1) \varphi(t_2) (\bar{p}_1 - \bar{p}_2)},$$

$$k_1 = \frac{[\bar{p}_1 \varphi(t_1) - \bar{p}_2 \varphi(t_2)]^2}{\varphi(t_1) \varphi(t_2) [\varphi(t_1) - \varphi(t_2)] (\bar{p}_1 - \bar{p}_2)}.$$

Таким образом мы получили выражения для  $k_1$  и  $k_2$ , которые содержат непосредственно измеряемые величины. Для определения  $k_1$  и  $k_2$  мы воспользуемся измерениями, выполненными Шульцем и Гузема-ном<sup>2</sup>. Беря в качестве исследуемого вещества стирол, указанные авторы получили приведенные в табл. 1 результаты.

Таблица 1

Температура °C	Время, час.	0/0 заполи- меризо- ванного вещества	$\bar{p}$
100,5	8,1	24,5	1850
	18,0	48,4	2220
	30,0	71,6	2320
	50	81,3	2520
113,5	4	30,5	1580
	8	42,9	1820
	17	74,2	2030
131,5	2	39,1	1230
	3,17	52,3	1240
	8	77	1390

Таблица 2

Температура °C	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^5$
100,5	3,6	1,4
	3,6	1,5
	3,0	0,8
113,5	7,0	3,0
	6,0	2,5 2,86
131,5	8,0	6,2
	11,0	11,8

Вычисляя отсюда  $\varphi(t)$  и подставляя в (1)  $\bar{p}$  и  $\varphi(t)$ , получаем следующие результаты (табл. 2).

Вычисляя из этих данных по уравнению:

$$u = 4,6 \frac{T' T''}{T'' - T'} \lg \frac{k''}{k'}$$

энергию активации  $u_1$  и  $u_2$ , получаем

$$u_2 = 20\,000 \text{ кал/моль}, \quad u_1 = 10\,000 \text{ кал/моль}.$$

### Выводы

1. Показана возможность определения констант реакций обрыва и роста цепи путем наблюдения за ходом изменения средней степени полимеризации со временем.
2. Получена энергия активации реакций обрыва ( $u_2$ ) и роста ( $u_1$ ) цепи.
3. Из вычисленных значений  $k_2$  и  $k_1$  можно заключить, что реакция роста цепи должна протекать по крайней мере в  $10^3$  раз быстрее, чем реакция обрыва.

Ленинград  
Физико-технический институт  
Лаборатория аморфного состояния

Поступило в редакцию  
13 октября 1939 г.

## ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА В ФАКЕЛЬНОМ РАЗРЯДЕ УЛЬТРАВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

П. А. Серебряков

Настоящая работа посвящена изучению окисления азота воздуха под действием факельного электрического разряда при атмосферном давлении<sup>1</sup>.

### Методика эксперимента

Электрическая часть установки. Факельный разряд ультравысокой частоты получался от генератора незатухающих колебаний частоты порядка  $10^7$  герц, собранного по трехточечной схеме на лампах Б—К 500.

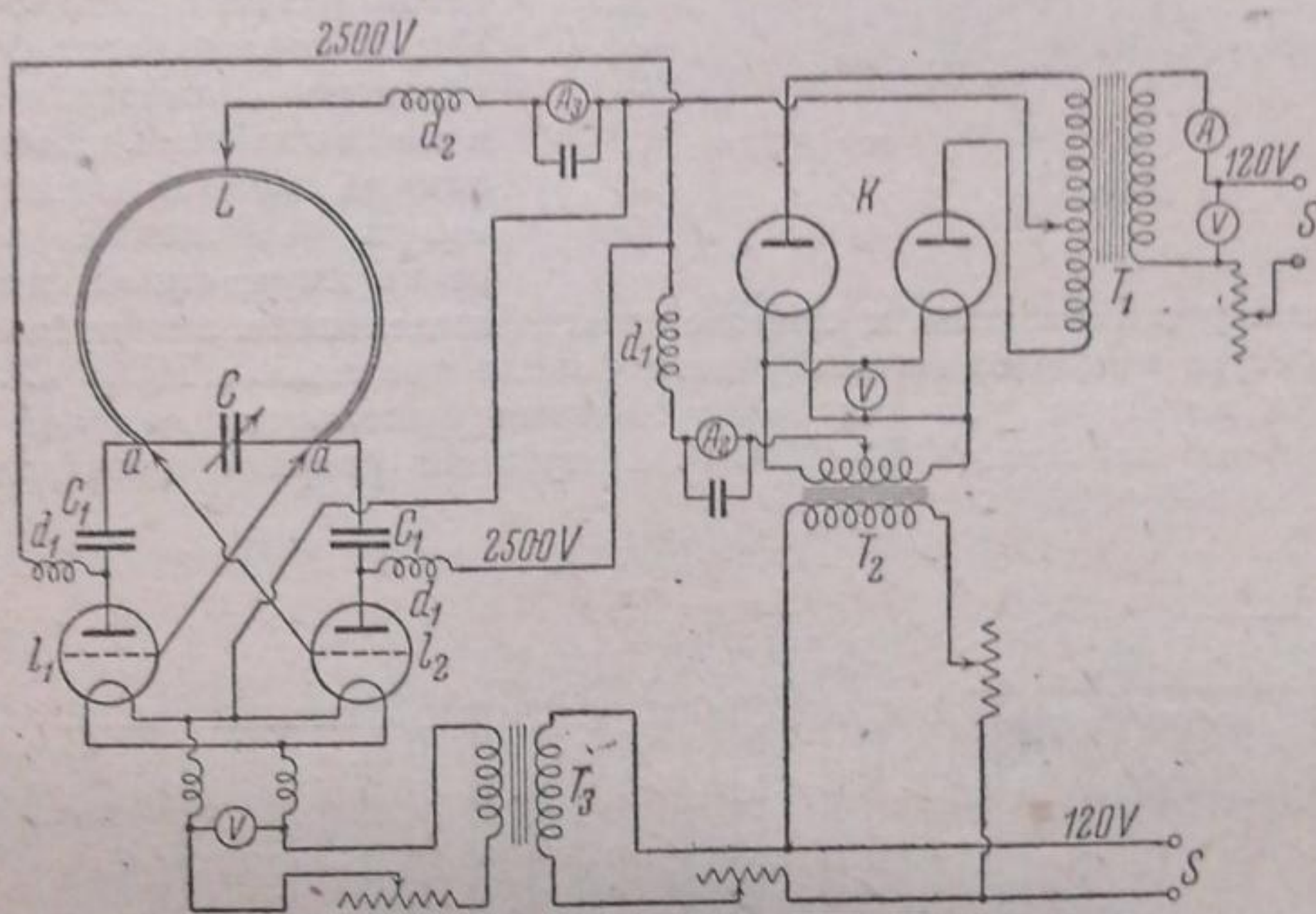


Рис. 1

Принципиальная схема электрической части установки изображена на рис. 1. Питание анода ламп производилось от высоковольтного трансформатора  $T_1$ , первичная обмотка которого была включена в 120 V сеть городского тока. Высокое напряжение, порядка 3 kV, выпрямленное при помощи кенотронов  $K$ , через миллиамперметр  $A_2$  подавалось на аноды генераторных ламп  $I_1$  и  $I_2$ . Сетки этих ламп были присоединены к колебательному контуру  $CL$ . Самоиндукцией этого контура служил один виток (диаметром 31 см) из толстой медной трубки  $L$ , а конденсатором переменной емкости  $C$  — два медных диска радиуса 7,5 см, перемещающихся вдоль оси. В цепь сетки был включен миллиамперметр  $A_3$ . Во избежание излишних, „паразитных“ емкостей, длина соединительных проводов была сведена до минимума; для устранения проникновения тока высокой частоты в измерительные приборы, в схему были включены дроссели  $d_1$  и  $d_2$ . Накал кенотронов производился от трансформатора  $T_2$ , а накал ламп — от трансформатора  $T_3$ .

С генерирующим контуром был индуктивно связан второй резонирующий разомкнутый контур, состоящий из нескольких витков медной проволоки. На любом конце этого контура, т. е. в месте наибольшего напряжения, получался факельный разряд

<sup>1</sup> Идея применения факельного разряда для возбуждения химической реакции принадлежит проф. А. С. Предводителеву, по инициативе которого и была поставлена настоящая работа.

Собранная установка давала возможность работать в диапазоне волн от 8 до 19 м. Длина волны измерялась специально изготовленным волномером с неоновой лампой в качестве индикатора.

**Разряд.** При выборе наиболее эффективной формы разряда ультравысокой частоты при атмосферном давлении, в лаборатории был проделан ряд опытов по испытанию рядов различной формы. Наиболее широко изученный коронный разряд в условиях ультра-



Рис. 2

высокой частоты получался крайне неустойчивым. Свечение газа появлялось лишь в области, непосредственно прилегающей к коронирующему электроду. Это свечение не носило характера сплошного светящегося слоя, а состояло из ряда чрезвычайно мелких иголок белого цвета. Повышением напряжений на коронирующем электроде, изменением диаметра электрода и остальных факторов не удалось захватить свечением больший объем. Всякие попытки в этом направлении оканчивались наступлением пробоя.

Вследствие этого мы отказались от получения короны и перешли к разряду, локализованному на острие, т. е. к факельному разряду. Такой разряд отличается большой устойчивостью и имеет, подобно дуге, резкую границу разрядного пространства.

Первое, весьма краткое описание этого разряда дано Зилитинкевичем<sup>1</sup>. Рис. 2 представляет фотоснимок с факельного разряда, применявшегося в наших опытах. Как видно из фотоснимка, разряд имеет форму пламени свечи. Факельный разряд обладает резко выраженной слоистостью, отлича-

ется большой устойчивостью и сопровождается выделением значительного количества тепла (температура наиболее горячей части факела превышала  $1600^{\circ}\text{C}$ ).

Измерения показали, что для возникновения факельного разряда на острие требуется напряжение порядка 1000—1500 V. Потухание разряда происходило при напряжениях порядка 600—800 V.

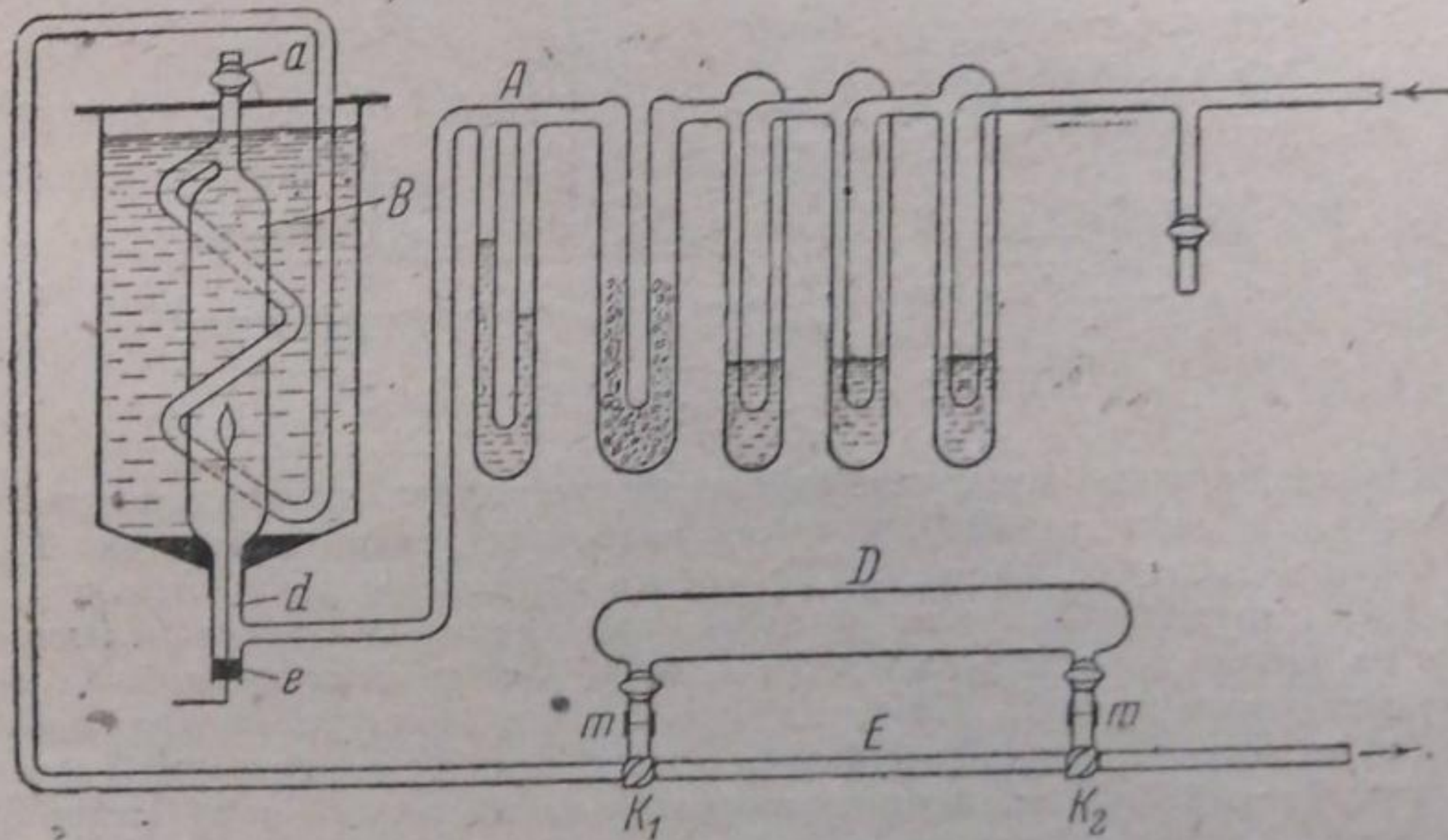


Рис. 3

Следует подчеркнуть, что факельный разряд получается при атмосферном и даже повышенном давлении, что упрощает методику проведения в нем химической реакции и делает его более приемлемым для технических целей.

**Проведение опытов.** Установка для проведения опытов по получению окислов азота из воздуха схематически изображена на рис. 3. Воздух в систему подавался насосом, проходил через раствор щелочи, крепкую серную кислоту, натронную известь и реометр А, после чего поступал в разрядный сосуд В. Разрядным сосудом служил

<sup>1</sup> С. Зилитинкевич, Телеграфия и телефония без проводов, № 51, 652, 1923.



стеклянный баллон (объемом в 340 см<sup>3</sup>). Выходящие газы проходили по змеевику, погруженному в воду калориметра, и поступали затем в баллон D для анализа. Зажигание факела производилось через трубку a.

По истечении некоторого времени с начала опыта (приблизительно 10—20 мин.), после того как во всей системе, начиная с разрядного сосуда, устанавливалась одинаковая концентрация окислов азота, одновременным поворотом кранов K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub> баллон D отключался от системы и снимался с резиновых патрубков. Для определения количества окислов азота в него вводилось 50 см<sup>3</sup> перекиси водорода. После встряхивания в течение получаса содержимое баллона титровалось 0,1 N раствором КОН.

Измерение мощности разряда. Мощность факельного разряда измерялась калориметрическим методом. Сосуд, в котором производился разряд, помещался в хорошо изолированный водяной калориметр (емкостью 4 л) с термометром Бекмана. Нагревание воды калориметра могло происходить: 1) от тепла, выделяемого непосредственно факельным разрядом; 2) от тепла, выделяемого при нагревании высокочастотным током части электрода, на которой горел „факел“ (эта часть также входила в калориметр); 3) от прогревания всего калориметра полем ультравысокой частоты. Непосредственный интерес представляла лишь энергия, выделенная факелом. Определение этой величины производилось следующим образом. Сначала измерялось количество тепла, выделяемого при горении факела, а затем определялось количество тепла, поглощаемого калориметром без горения факела (т. е. теплота, получаемая от излучения частью электрода, входящего в калориметр, и от прогревания калориметра и его частей полем ультравысокой частоты). Энергия факела равнялась разности этих двух величин.

Для того чтобы режим генератора в обоих случаях оставался одним и тем же, при втором определении факельный разряд переводился из разрядного сосуда на другой конец резонирующего контура. Постоянство режима генератора при этом определялось измерительными приборами, включенными в схему.

### Результаты опытов и их обсуждение

Влияние скорости потока газа на образование NO. Существенную роль в образовании NO в разряде играет скорость V протекания газа через разряд, т. е. время пребывания газа в зоне разряда. Нами была найдена зависимость выхода NO от скорости протекания газа. Опыты велись при атмосферном давлении и длине волны 12,4 м. Мощность разряда равнялась 33,14 W, 47,35 W, 65 W, 113,8 W и 133,7 W. Результаты опытов показаны на рис. 4, изображающем кривые зависимости выхода NO от скорости V. По оси ординат отложен объемный процент NO, а по оси абсцисс  $\frac{1}{V} \cdot 10^3$ .

Как видно из этих кривых, с уменьшением скорости выход NO приближается к определенному пределу (~ 3%) для всех мощностей. Этот предел, очевидно, говорит о наступлении стационарного состояния, когда скорость образования окиси азота равна скорости разложения последней.

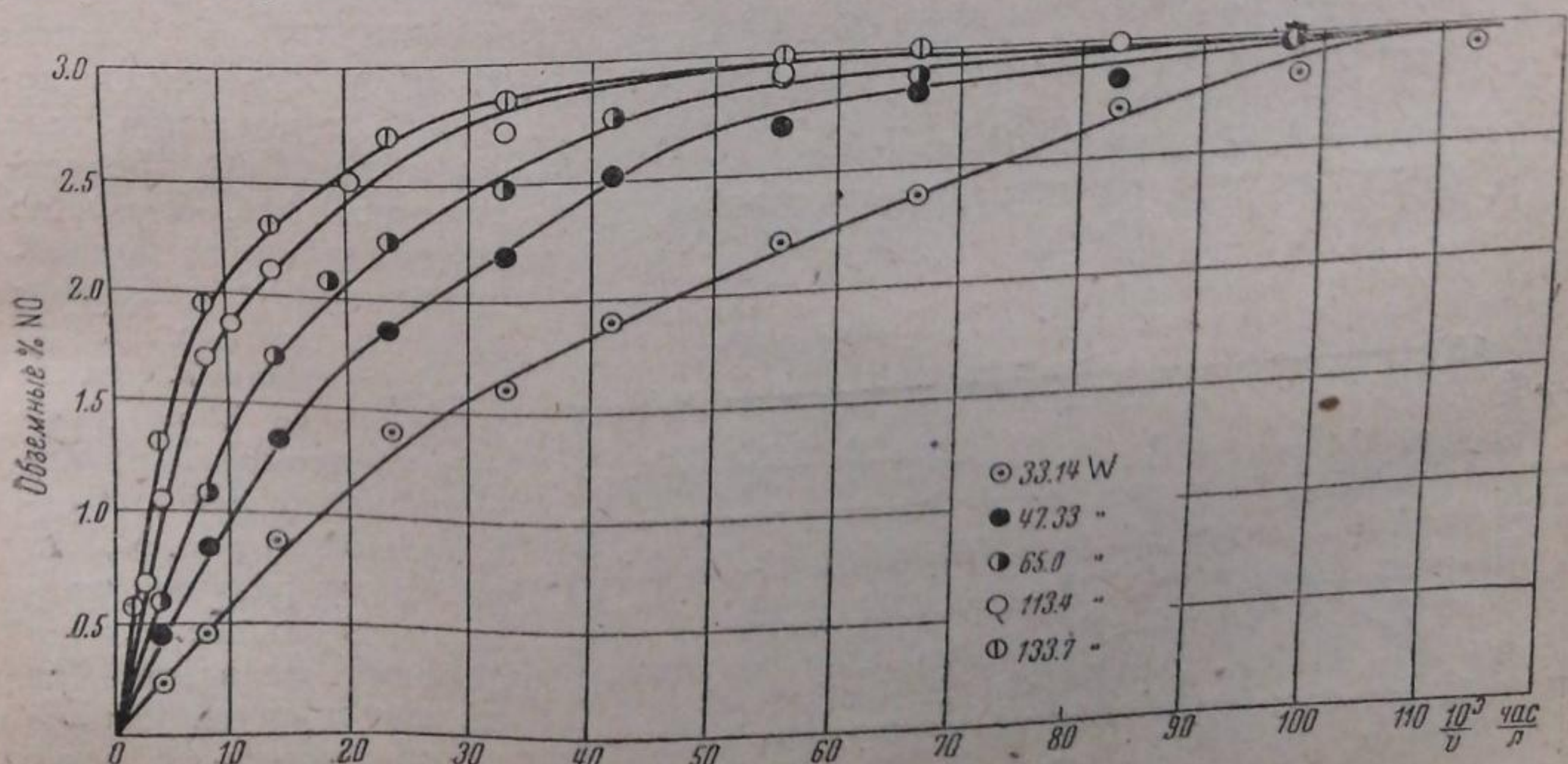


Рис. 4

Влияние мощности разряда на выход окислов азота. Из кривых на рис. 4 следует, что увеличение мощности ведет к увеличению концентрации окислов азота.

Если считать, что в области, далекой от стационарного состояния, преобладает реакция образования окислов азота (а реакция разложения

если и идет, то очень незначительно), то тогда по данным, приведенным на рис. 4, можно выяснить влияние мощности разряда на реакцию образования окислов азота при постоянной скорости протекания газа через разряд. На рис. 5 приведена эта зависимость при скорости газа в 240 л/час. Из рис. 5 видно, что зависимость между концентрацией окислов азота и мощностью разряда — линейная, т. е. скорость реакции образования пропорциональна мощности разряда.

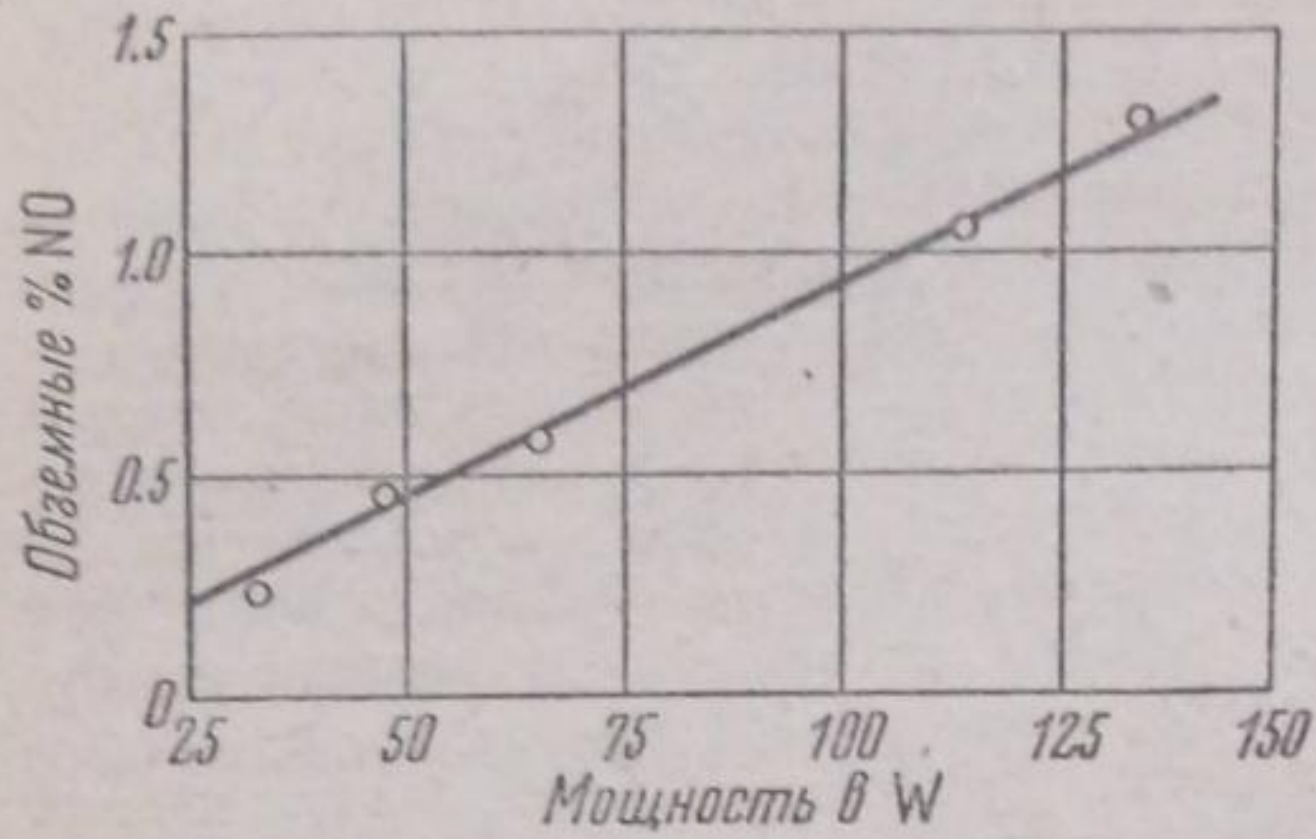


Рис. 5

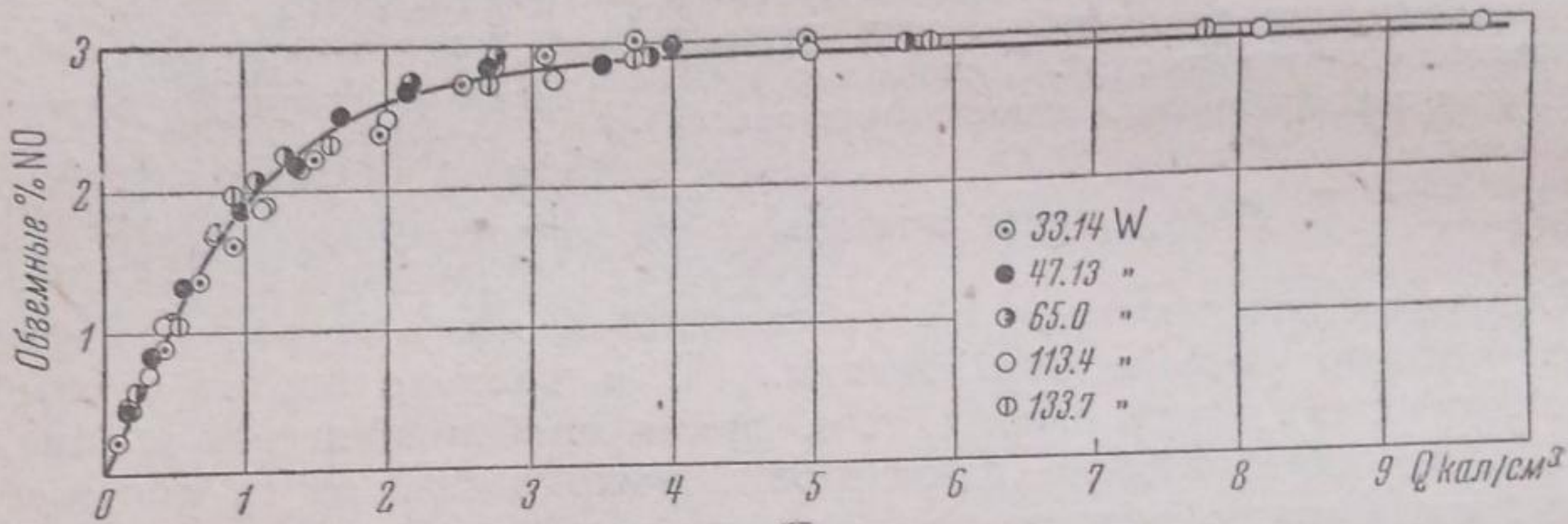


Рис. 6

Если вычислить по формуле

$$Q = \frac{0,24 W \cdot 3600}{V \cdot 1000} \text{ кал/см}^3$$

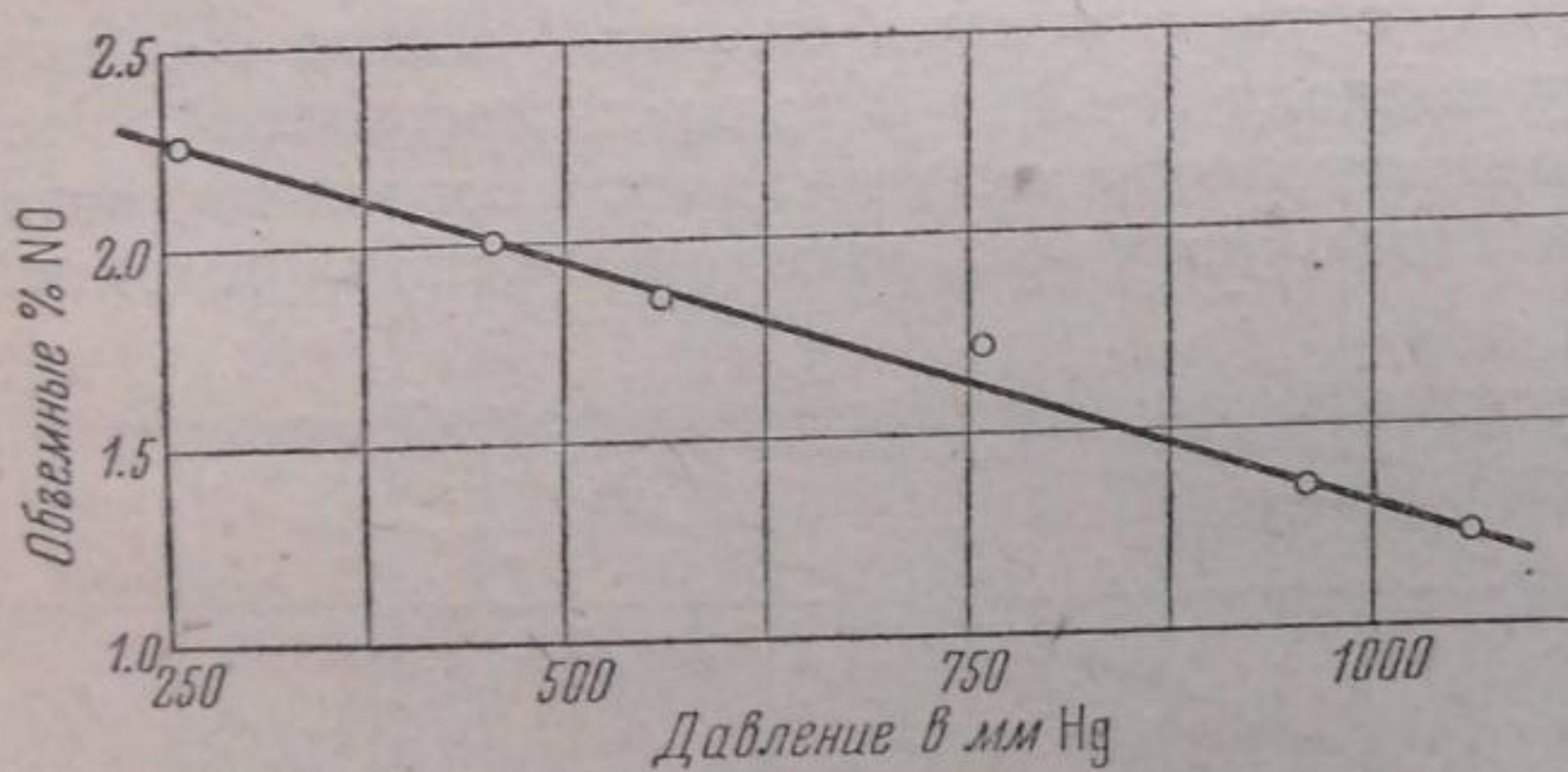


Рис. 7

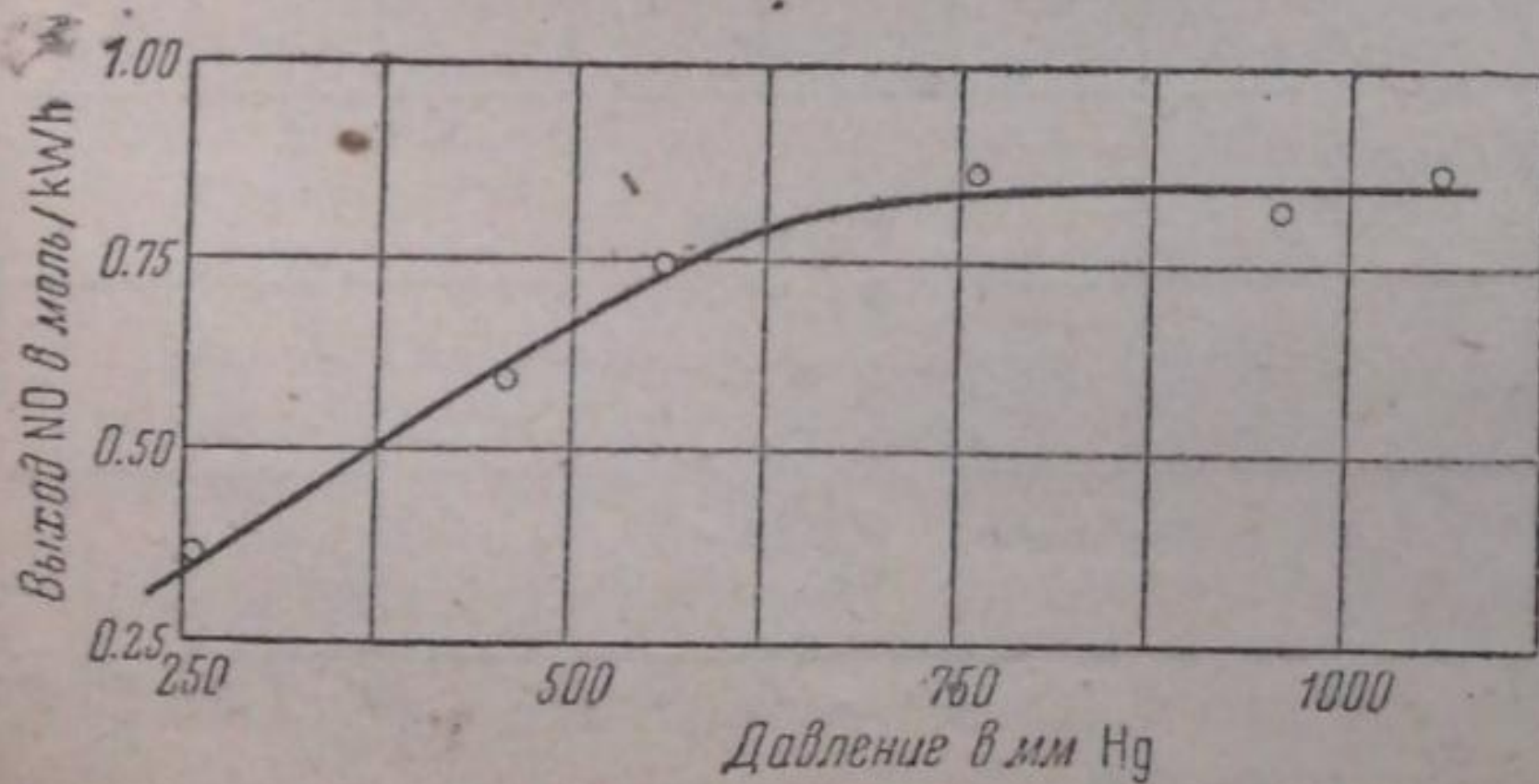


Рис. 8

расход энергии разряда на единицу объема протекающего через разрядный сосуд газа, то результаты влияния мощности разряда и скорости протекания газа на выход NO, представленные рис. 4, можно свести к одной кривой, характеризующей зависимость выхода NO от энергии разряда, приходящейся на 1 см<sup>3</sup> протекающего газа. Результаты вычислений представлены на рис. 6. Как видно из рисунка, экспериментальные точки хорошо укладываются на одну кривую. Отклонения точек от этой кривой лежат в пределах ошибок опытов.

Влияние давления газа в разрядном сосуде на выход  $\text{NO}$ . Нами был проведен ряд опытов для выяснения влияния давления газа на выход окислов азота. Для работы при повышенном и пониженном давлении установка была несколько видоизменена. Опыты велись при постоянной средней мощности разряда  $67,1 \text{ W}$  и при постоянном времени пребывания газа в зоне разряда. Результаты опытов представлены на рис. 7 и 8. Из рис. 7 мы видим, что с повышением давления процент  $\text{NO}$  падает. Иначе влияет увеличение давления на энергетический выход  $\text{NO}$  (рис. 8). Из этой кривой ясно видно, что с повышением давления эффективность разряда возрастает, увеличивается энергетический выход  $\text{NO}$ . Этот результат важен при техническом применении факельного разряда. Он говорит о том, что рентабельнее работать при давлениях не ниже атмосферного.

Максимальный выход  $\text{HNO}_3$  в наших условиях приблизительно составлял  $63 \text{ г/кВтч}$  при атмосферном давлении.

Зависимость объема факельного разряда от мощности. Благодаря тому, что факельный разряд при атмосферном давлении обладает довольно резкой границей, нам удалось провести измерения объема факела в зависимости от мощности разряда; результаты представлены на рис. 9.

Для измерения объема факельного разряда нам приходилось переводить его с одного конца контура (из калориметра) на другой (в свободное пространство). При переводе разряда, как и прежде, строго соблюдалось постоянство режима работы генератора. Форма факела нами принималась в первом приближении цилиндрической.

Из рис. 9 следует, что: 1) объем факельного разряда для интервала мощности от  $34$  до  $128 \text{ W}$  прямо пропорционален мощности разряда; 2) средняя плотность энергии факела постоянна и не зависит от мощности разряда; 3) так как выход окислов азота пропорционален мощности разряда, то, следовательно, он пропорционален объему разряда, т. е. выход определяется размерами факела.

#### Выводы

1. Сконструирована установка для получения факельного разряда ультравысокой частоты мощностью  $140 \text{ W}$ .

2. Проведены опыты окисления атмосферного азота в факельном разряде. Исследована зависимость выхода  $\text{NO}$  от скорости протекания газа, мощности разряда, начального давления газа и объема факела.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность проф. А. С. Предводителеву за ряд ценных указаний и руководство в данной работе и доц. Н. Н. Нечаевой за повседневную помощь в работе.

Поступило в редакцию  
20 октября 1939 г.

Москва  
НИИФ МГУ  
Лаборатория молекулярных  
и тепловых явлений

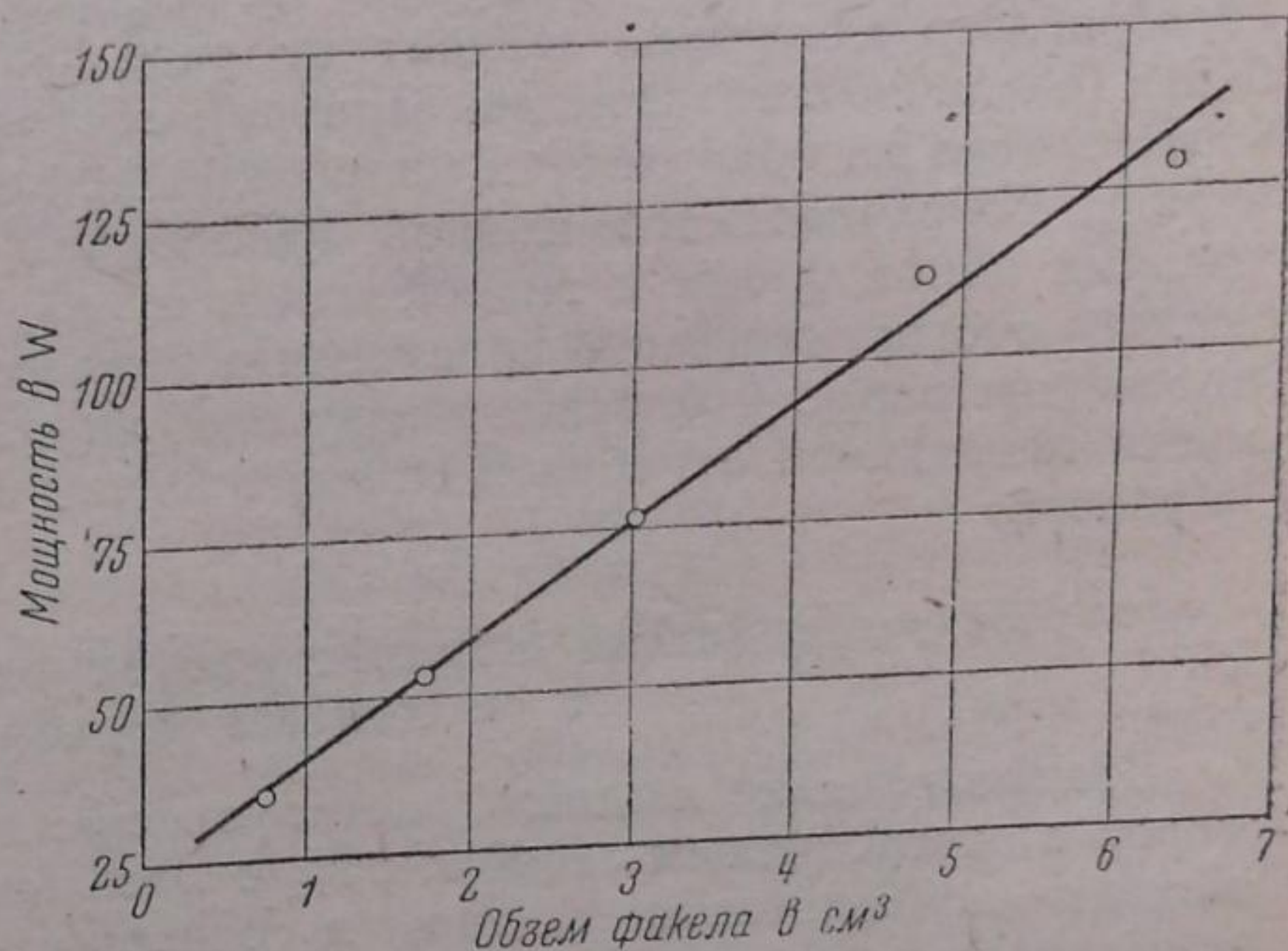


Рис. 9

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

### 1. О РОЛИ АДсорбЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ

Ю. Н. Гароховский, А. А. Крюков и В. И. Федотова

Как известно, обязательным условием сенсibilизирующего действия красителей является их адсорбция на поверхности кристаллов галоидного серебра. Эта адсорбция зависит от ряда факторов: от природы адсорбента (различные галогениды серебра), состояния поверхности последнего (присутствия на поверхности инородных веществ, наличия электрического заряда, обусловленного ионной адсорбцией, в первую очередь отрицательных ионов брома и гидроксила и т. д.) и, наконец, от физико-химического состояния самого красителя в эмульсионной среде. Данная статья посвящена вопросу о связи между адсорбционными явлениями на поверхности галоидного серебра и спектральными свойствами фотографической эмульсии.

#### Взаимодействие водных растворов сенсibilизаторов с ионами серебра

Взаимодействие водных растворов кислых и основных сенсibilизаторов с азотнокислым серебром изучалось рядом авторов. Применявшиеся методы исследования можно, в основном, разделить на оптические и электрохимические. Так, Штейгман [1] и Мекке и Семерано [2] исследовали фотохимическое взаимодействие растворов азотнокислого серебра и таких сенсibilизаторов, как пинахром, криптоцианин, пинацианол, в то время как Шепард и Ванзелу [3] отдавали предпочтение электрометрии. Эти последние авторы определяли взаимодействие растворов эритрозина и пинацианола и ионов серебра по изменению э. д. с. концентрационных цепей с серебряным электродом при введении различного количества красителей.

Однако до настоящего времени достаточно изучено лишь состояние кислых красителей (например, эозина и эритрозина), дающих в воде истинные растворы. Взаимодействуя с ионами серебра, эти красители образуют труднорастворимые соли. Исследование основных красителей в водных растворах осложняется их заметно выраженным коллоидным характером и образованием при диссоциации окрашенных катионов в нескольких изомерных формах. Очевидно, именно с этим связано наличие двух точек зрения на характер взаимодействия ионов серебра с основными сенсibilизаторами: точки зрения [2, 4], считающей этот процесс окислительно-восстановительным, и точки зрения [1, 3], считающей, что в результате взаимодействия образуется комплексное соединение. Как окислительно-восстановительной реакции, так и образованию комплекса, приписывается фотохимический характер. Все эти соображения показывают, насколько важно для теории сенсibilизации выяснение вопроса о характере взаимодействия ионов серебра с сенсibilизаторами.

Мы стремились исключить в своей работе осложняющие обстоятельства и потому исследовали только водные растворы сенсibilизаторов, производя электрометрическое титрование.

Объектами исследования служили: из кислых красителей — эритрозин, а из основных красителей — пинавердол, пинафлавола и криптоцианин в виде иодистых солей. Все перечисленные красители подвергались двукратной перекристаллизации из химически чистого метанола, после чего приготавливались 0,001 M растворы основных сенсibilизаторов на дважды дистиллированной через кварцевый холодильник воде. Титрование осуществлялось с помощью серебряного электрода в защищенном от света сосуде постепенным прибавлением из микробюретки 0,01 M раствора  $\text{AgNO}_3$ . Концентрации растворов в случае кислого сенсibilизатора были в 10 раз больше. Серебряные электроды приготавливались электролитическим способом по Афанасьеву [5]. Измерение э. д. с. цепи (серебряный электрод — титруемый раствор — насыщенный каломельный полуэлемент) при температуре  $30^\circ\text{C}$  производилось с помощью потенциометра Рапса.

Кривые титрования сенсibilизаторов изображены на рис. 1. По оси абсцисс отложено число  $\text{cm}^3 \text{AgNO}_3$ , прибавляемых к  $20 \text{ cm}^3$  раствора красителя, а по оси ординат — э. д. с. цепи. Кривая титрования эритрозина имеет обычную форму, характерную для случая образования труднорастворимых, одно-двухвалентных соединений<sup>1</sup>. Прибавление первых порций азотнокислого серебра приводит к возникновению потенциала  $+172 \text{ mV}$  (против насыщенного каломельного полуэлемента), что соответствует растворимости эритрозината серебра, равной  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ . Кривая имеет один перегиб, отвечающий полному выпадению эритрозината серебра; некоторое несоответствие точки перегиба точно эквивалентному количеству  $\text{AgNO}_3$  обусловлено адсорбцией красителя на образующемся галоидном серебре.

Из кривых титрования основных сенсibilизаторов — иодидов пинавердола, пинафлавола и криптоцианина — мы видим, что после прибавления  $0,1 \text{ cm}^3 \text{AgNO}_3$  для всех трех сенсibilизаторов потенциал серебряного электрода становится отрицательнее каломельного полуэлемента на  $205\text{--}210 \text{ mV}$ ; эта величина соответствует концентрации ионов иода  $10^{-3} \text{ M}$  в насыщенном растворе иодистого серебра. Так как для титрования были взяты одинаковые объемы растворов сенсibilизаторов, то первый перегиб для всех трех красителей лежит при одном и том же количестве  $\text{AgNO}_3$  и соответствует оттитровыванию иона иода. Дальнейшее прибавление раствора азотнокислого серебра различным образом сказывается на ходе титрования. Для пинавердола наблюдается резкий скачок потенциала серебряного электрода с  $-150$  до  $+380 \text{ mV}$ , т. е. до значения, близкого к потенциалу серебряного электрода в 0,01 M растворе  $\text{AgNO}_3$ . На кривой титрования пинафлавола появляется второй

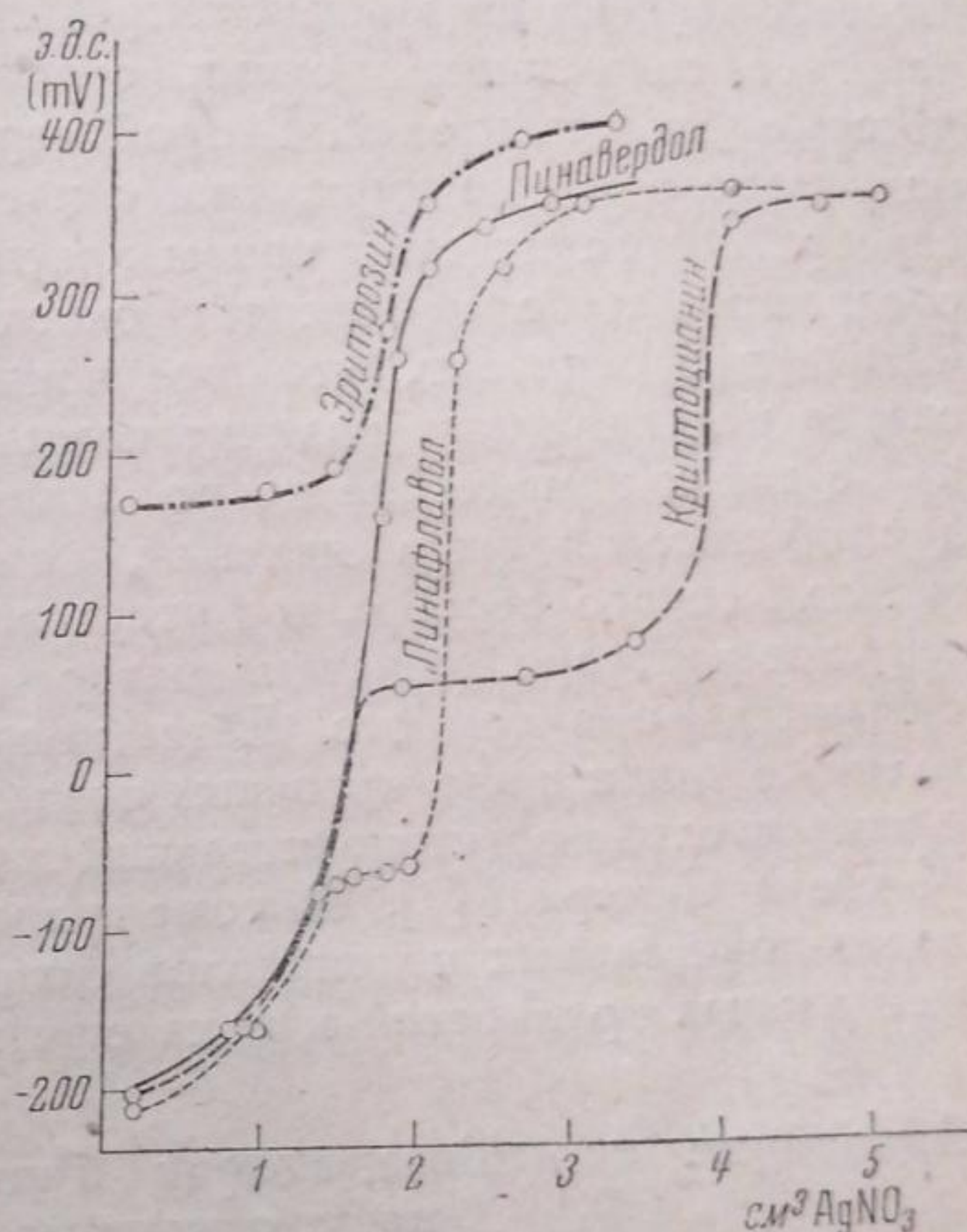


Рис. 1

<sup>1</sup> Ю. А. Болтунов (Химический институт Ленинградского университета) любезно сообщил нам результаты своей работы по электрохимическим свойствам эритрозината серебра, подготовляемой к печати в Журнале общей химии; согласно данным этой работы, константы диссоциации обеих диссоциирующих групп эритрозината серебра, несмотря на различие их химической природы (карбоксильный и фенольный остатки), весьма близки друг к другу.

перегиб при  $-63$  mV, а на кривой криптоцианина при  $+58$  mV. Это явление свидетельствует о вторичном связывании ионов серебра и сопровождается изменением скорости установления потенциала. Если в начале титрования потенциал устанавливался в течение 3—5 мин., то в области потенциалов, соответствующих второму перегибу, для этого требуется 45—50 мин. Дальнейшее прибавление азотнокислого серебра доводит потенциал серебряного электрода до значения  $+380$  mV, при котором потенциал вновь устанавливается в течение 3—5 минут. В случае растворов пинафлавола и криптоцианина наблюдается параллельное изменение цвета растворов.

Если кривая титрования эритрозина лишней раз подтверждает давно известный факт существования трудно растворимого эритрозината серебра, то кривые титрования основных сенсibilизаторов свидетельствуют о двойном взаимодействии между сенсibilизатором и ионами серебра. Первый перегиб на кривых титрования для всех трех красителей характеризует связывание ионами серебра ионов иода, образующихся при диссоциации красителей. Второй перегиб, наблюдаемый при титровании пинафлавола и криптоцианина, свидетельствует о взаимодействии ионов серебра с органическим ионом красителя: либо образуется комплексное соединение, либо происходит окислительно-восстановительная реакция. Шеппард [3] считает, что полученные им экспериментальные данные скорее подтверждают наличие комплексообразования. Однако существование таких комплексов носит, очевидно, гипотетический характер, ибо для объяснения ряда явлений, например наблюдающегося выпадения металлического серебра при отсутствии освещения и изменения при этом окраски растворов сенсibilизаторов, — необходимо считать их неустойчивыми даже в темноте. Естественнее отказаться вообще от представлений о таких промежуточных соединениях и трактовать все эти явления с окислительно-восстановительной точки зрения, как это делают, например, Мекке и Семерано [2]. К сожалению, глубокое изучение окислительно-восстановительных потенциалов таких систем связано с рядом экспериментальных трудностей и пока еще не осуществлено.

#### Адсорбция сенсibilизаторов бромистым серебром в присутствии избыточных ионов $Ag^+$ или $Br^-$

Адсорбция кислых и основных сенсibilизаторов на галоидном серебре подробно изучалась Фаянсом и Эрдей-Груцом [6], Шеппардом, Ламбертом и Киннаном [3] и А. И. Рабиновичем с сотрудниками [7]. Нас же интересовал главным образом мало изученный вопрос об адсорбции основных красителей при различном заряде поверхности твердой фазы подвергаемых сенсibilизации фотографических эмульсий, когда этот заряд обусловлен первичной адсорбцией ионов  $Ag^+$  или  $Br^-$ .

Об адсорбции ионов на галоидном серебре мы судили по равновесным концентрациям этих ионов в растворе, измеряемым электрометрически; мы полагали, что существует однозначная зависимость между концентрацией потенциал-определяющего иона и величиной заряда.

Опыты производились с пинавердолем, криптоцианином и пинацианолом; из кислых красителей мы изучали, по прежнему, эритрозин. Адсорбентом являлся осадок бромистого серебра, подвергнутый после осаждения 80-кратному декантированию дистиллированной водой; осадок не высушивался. Навески влажного осадка отбирались с помощью пикнометра, причем вес осадка  $m_{oc}$  находился по уравнению

$$m_{oc} = \frac{d_{oc}}{d_{oc} - 1} (M - m),$$

где  $m$  — вес воды, наполняющей пикнометр, а  $M$  — вес воды с осадком, имеющим удельный вес  $d_{oc}$ . Для каждого красителя устанавливалось свое собственное оптимальное количество адсорбента. Адсорбция производилась из 100 см<sup>3</sup> водных растворов красителей, начальная концентрация которых в случае основных сенсibilизаторов была

$5 \cdot 10^{-5} M$ , в случае эритрозина —  $1 \cdot 10^{-5} M$ . До введения адсорбента в раствор красителя последнему с помощью  $KBr$  или  $AgNO_3$  задавались определенные  $pBr$ , которые менялись в интервале от  $pBr = 1,5$  до  $pBr = 9,5$  ( $pAg = 2,5$ ); соответственно этому поверхность бромистого серебра несла больший или меньший отрицательный или положительный заряд. Адсорбция измерялась колориметрически по убыли концентрации красителя в растворе над осадком. Раствор красителя с заданным  $pBr$  разделялся на две части, одна из которых служила стандартным раствором для компарирования, а из второй производилась адсорбция красителя. После 30-минутного встряхивания раствора красителя с осадком бромистого серебра отбиралась порция раствора и на универсальном колориметре Лейтца определялась степень адсорбции красителя. Все операции, предшествующие колориметрированию, осуществлялись при желтом свете.

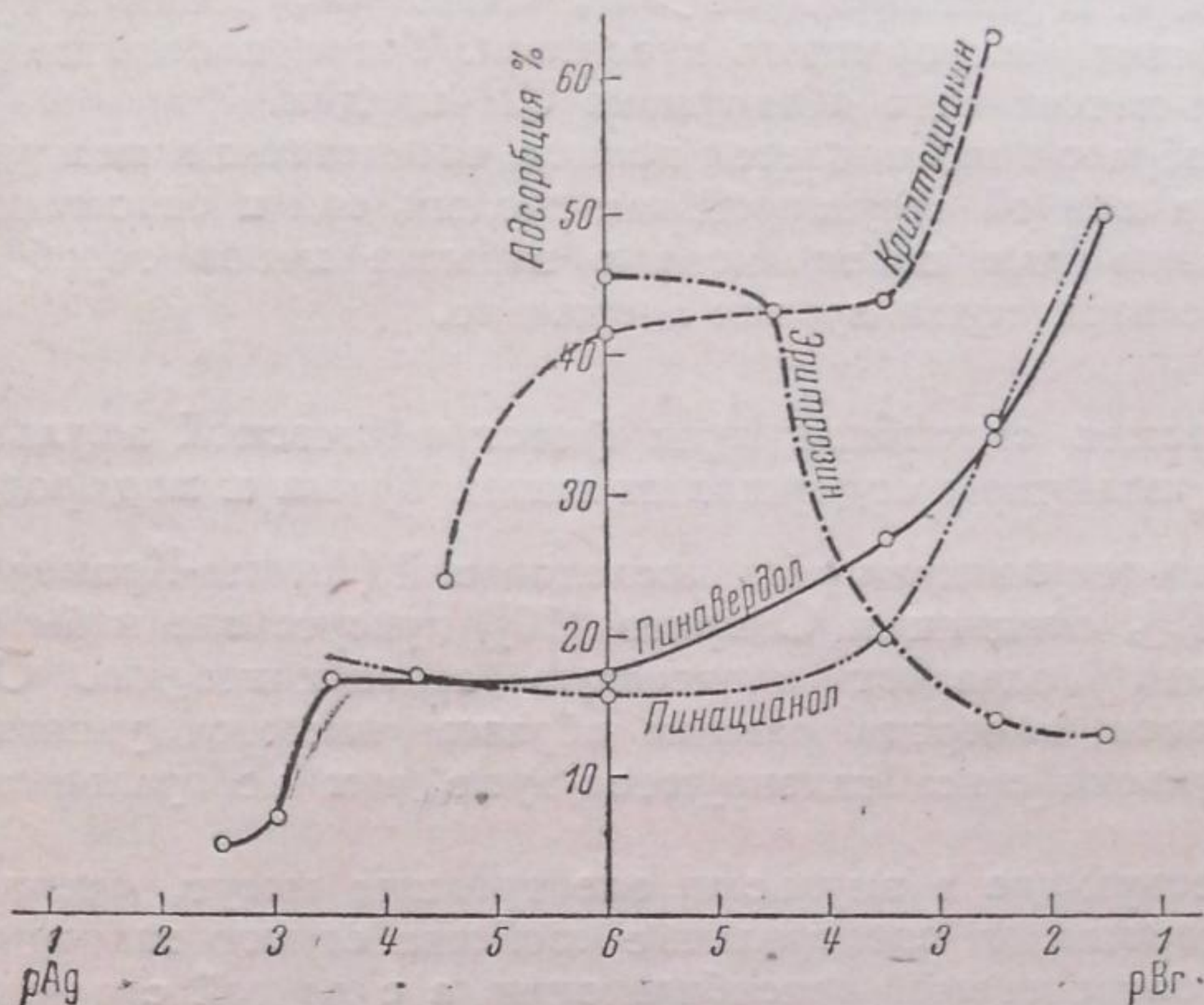


Рис. 2

Результаты опытов графически изображены на рис. 2, где по оси абсцисс отложены  $pBr$  и  $pAg$  растворов (правая часть рисунка соответствует избытку ионов брома, а левая — избытку ионов серебра), а по оси ординат — адсорбция красителя, выраженная в процентах от начальной концентрации красителя в  $100 \text{ см}^3$  раствора.

Для теоретической интерпретации полученных результатов обратимся к строению кислых и основных красителей. В слабо щелочных растворах эритрозина мы имеем положительные ионы  $Na^+$  и отрицательные ионы органического радикала  $R^-$ . При этом увеличение отрицательного заряда поверхности бромистого серебра должно препятствовать адсорбции иона  $R^-$  и наоборот. В наших опытах концентрация избыточных ионов брома в растворе эритрозина менялась от  $pBr = 1,5$  до  $pBr = 6,0$  ( $pAg = 6,0$ ). Приведенная на рис. 2 кривая адсорбции эритрозина вполне подтверждает вышесказанные соображения и хорошо совпадает с соответствующими данными Фаянса и Эрдей-Груца [6].

Изучение адсорбции основных красителей значительно осложняется склонностью их к образованию коллоидных частиц. При высоких концентрациях одно-одновалентных солей ( $pBr \leq 1$ ) в растворах пинацианола и пинавердола наблюдается заметная коагуляция. Однако в то же время эти красители могут присутствовать в растворе и в виде диссоциированных молекул. Таким образом влияние заряда поверхности адсорбента должно в случае основных красителей носить иной характер, нежели в случае эритрозина. В водных растворах исследованных нами основных сенсibilизаторов можно было ожидать присутствия ионов иода и окрашенных органических ионов. Кривые, изображенные на рис. 2, довольно хорошо согласуются с такими представлениями. Действительно, макс-

мальное количество красителя адсорбируется при  $pBr = 1,5$ , т. е. при наибольшем отрицательном заряде поверхности  $AgBr$ . По мере уменьшения равновесной концентрации ионов  $Br'$  (т. е. с ростом  $pBr$ ) происходит уменьшение адсорбции красителя, достигающее минимума (исключая пинацианол) при  $pAg = 3-4$ . Для всех трех красителей в некотором интервале  $pBr$  (различном для разных красителей) наблюдается пологий участок на кривой, свидетельствующий о постоянстве степени адсорбции красителя. В отличие от других основных красителей, для пинацианола наблюдается минимум при  $pBr \approx 6,0$  и возрастание адсорбции при избытке ионов серебра в растворе ( $pBr > 6$ ), связанное, повидимому, с изменением состояния растворенного красителя. Такое поведение пинацианола было ранее качественно обнаружено Шеппардом.

Таким образом наблюдается прямое соответствие между характером адсорбции и ионной структурой как кислых, так и основных сенсibilизаторов; лишь для пинацианола в избытке ионов серебра адсорбция протекает с этой точки зрения аномально.

### Оптическая сенсibilизация фотографической эмульсии при различном содержании ионов брома и водорода

Согласно результатам ряда исследований (Люппо-Крамер [8], Керролл и Гоббард [9], Бокиник и Смирнова [10]) присутствие избыточных ионов брома всегда подавляет оптическую сенсibilизацию. Относительно влияния ионов водорода равным образом имеются указания [11], что кислые эмульсии сенсibilизируются хуже, чем нейтральные или слабо щелочные.

Присутствующие в эмульсии электролиты могут, очевидно, влиять, с одной стороны, на спектральные свойства самого галоидного серебра эмульсии, подвергаемой сенсibilизации, а с другой стороны, на протекание процесса сенсibilизации — сообщая заряд поверхности  $AgHal$  или влияя на состояние красителя в растворе. В большинстве исследований эти две стороны вопроса не были достаточно разделены, что не позволяло прийти к окончательному суждению о роли электролитов при сенсibilизации.

Мы применяли для исследования метод абсолютной спектральной сенситометрии [12] и количественно выражали сенсibilизацию логарифмом степени сенсibilизации, взятым с обратным знаком ( $\Delta \lg S_\lambda$ ). Под степенью сенсibilизации мы понимаем отношение абсолютной спектральной чувствительности в максимуме сенсibilизации к чувствительности в максимуме собственной чувствительности галоидного серебра эмульсии ( $\lambda = 425-450 \text{ m}\mu$ ). Чем больше величина  $\Delta \lg S_\lambda$ , тем, очевидно, меньше эффект (степень) сенсibilизации, и наоборот. Выраженная через  $\Delta \lg S_\lambda$  степень сенсibilизации характеризует действие красителя независимо от спектральных свойств исходной эмульсии.

В другом месте нами показано [13], что изменение как  $pH$ , так и концентрации ионов брома в эмульсии, вызывает равномерное изменение чувствительности несенсibilизированной эмульсии по спектру (параллельное перемещение логарифмической кривой спектральной чувствительности), а не избирательное ее изменение, как то считал Фаянс [14], приписывавший иону серебра специфическое панхроматизирующее действие на эмульсию.

Применявшиеся нами красители — эритрозин, пинавердол, пинацианол и криптоцианин — вводились в чисто бромосеребряную аммиачную эмульсию (рецепт ГОИ — 22) непосредственно перед поливом на стекло, после того как в эмульсии были созданы желаемые  $pH$  и  $pBr$ ; эти последние определялись потенциометрически с помощью стеклянного и бромосеребряного электродов. Были поставлены в разное время и при различных условиях созревания две серии опытов: в одной из них (рис. 3) красители вводились в концентрациях, которые, согласно предварительным опытам, были оптимальными для эмульсии данного состава (эритрозин вводился в количестве  $10 \text{ мг/л}$  эмульсии,



пинавердол — 8 мг/л, пинацианол 2 мг/л, криптоцианин — 0,4 мг/л), а во второй (рис. 4) — в количествах в 2—3 раза меньших. Эмульсии поливались на стеклянные пластинки, высушивались, экспонировались в спектросенситометре ГОИ обычным образом и проявлялись в стандартном сенситометрическом проявителе. pH эмульсий изменялся в пределах от 2,5 до 8,9, а pBr — в пределах от 1,5 до 7,0.

Результаты обеих серий опытов приведены на рис. 3 и 4. Мы видим, что присутствие избыточных ионов брома в эмульсии (а следовательно, и отрицательный заряд поверхности галогидосеребряных кристаллов) существенно различно влияет на сенсibilизацию ( $\Delta \lg S_\lambda$ ), с одной стороны, кислыми, с другой стороны, — основными красителями. В области низких концентраций Br', вблизи эквивалентной точки (pBr = 6), степень сенсibilизации максимальна и практически не зависит от pBr. Зато при больших концентрациях ионов брома (pBr < 5,5) сенсibilизация эритрозином

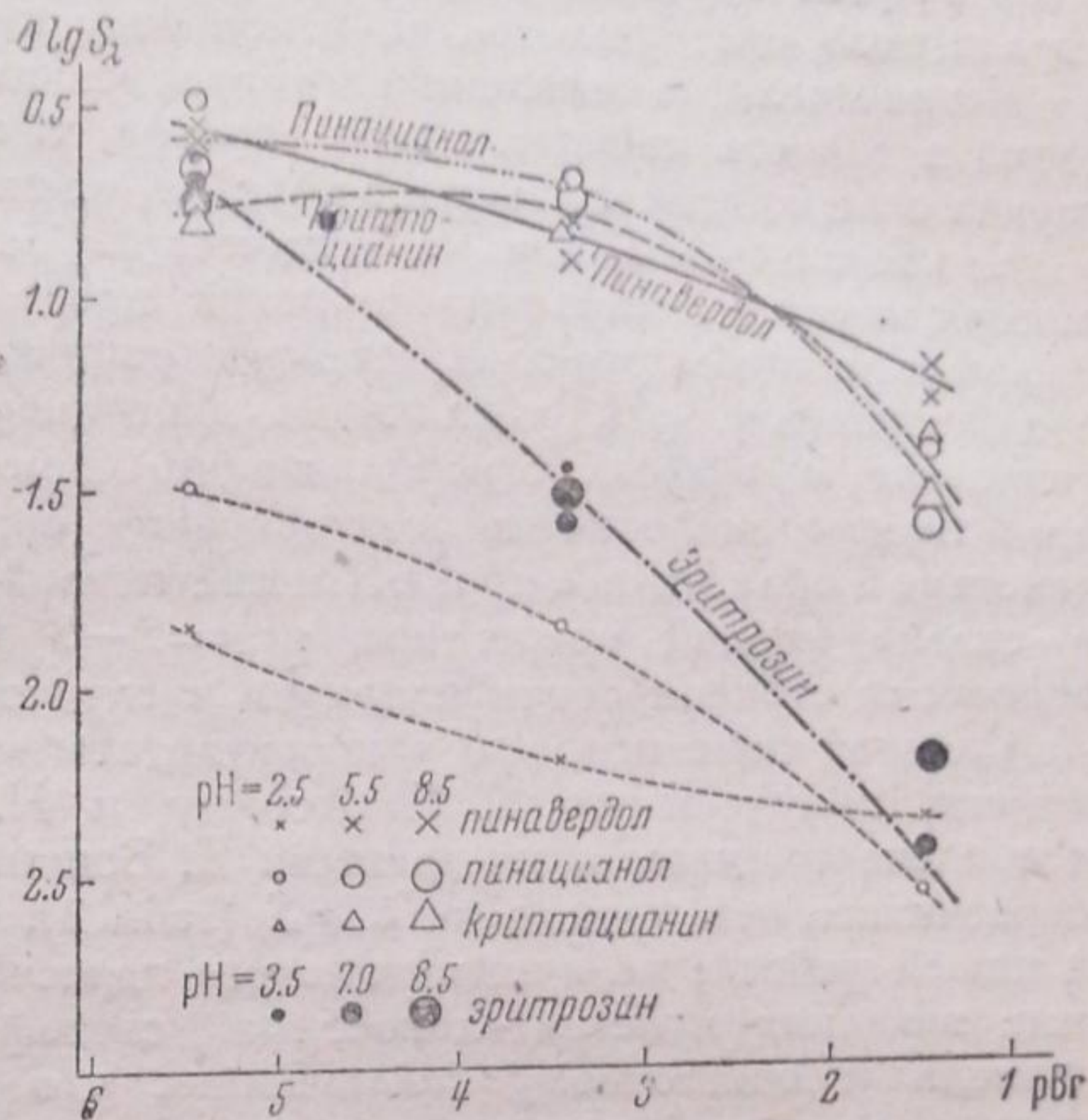


Рис. 3

начинает очень быстро уменьшаться, достигая  $\frac{1}{40}$  —  $\frac{1}{160}$  доли максимальной степени сенсibilизации при pBr = 1,5. В то же время сенсibilизация основными красителями остается практически постоянной до pBr = 3,5 (некоторое понижение степени сенсibilизации наблюдается только для пинавердола) и лишь при pBr = 1,5 достигает  $\frac{1}{4}$  —  $\frac{1}{9}$  доли максимальной степени сенсibilизации этими красителями.

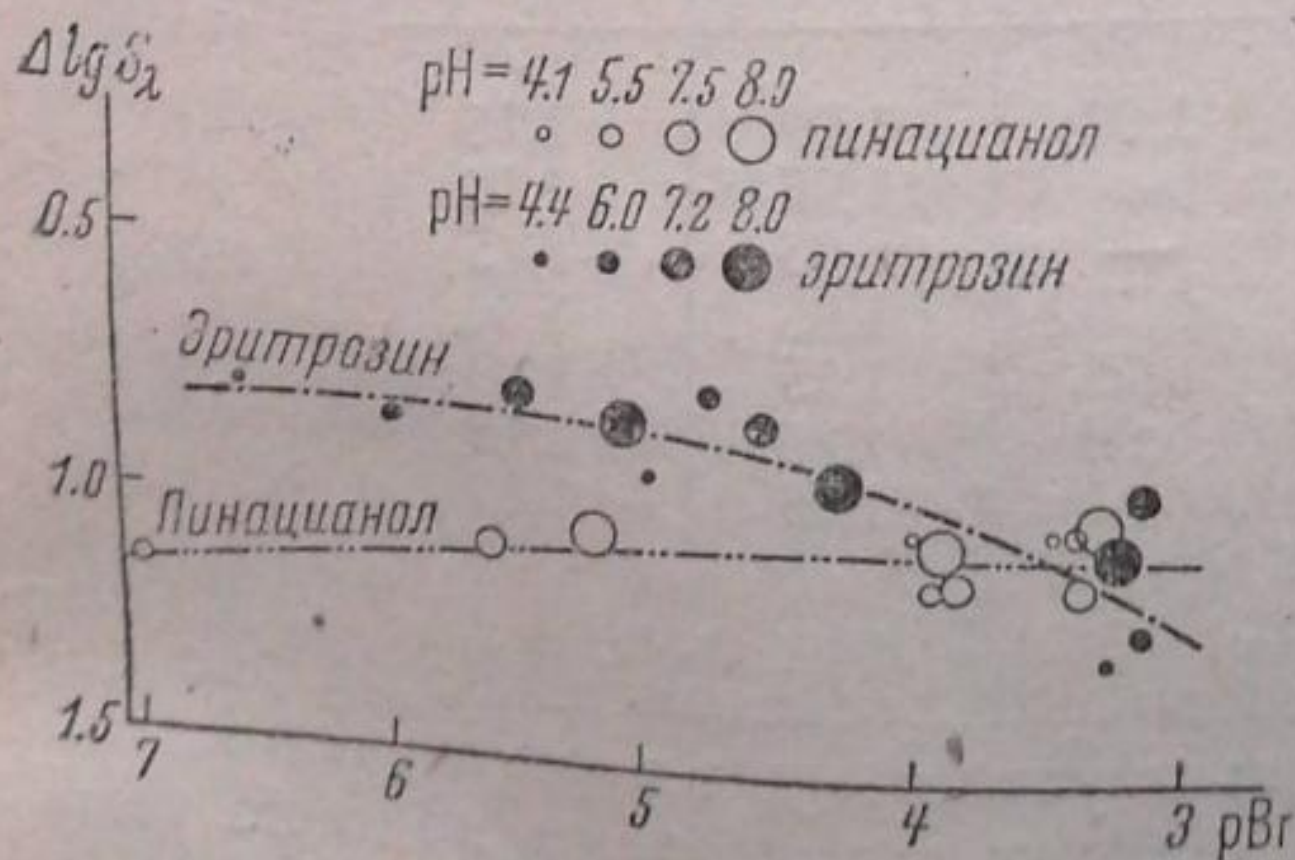


Рис. 4

Весьма интересно сопоставить данные по оптической сенсibilизации при различных pBr с соответствующими данными по адсорбции тех же красителей на бромистом серебре (рис. 2). Для кислого красителя эритрозина наблюдается прямое соответствие между этими двумя величинами. Увеличение концентрации Br' увеличивает отрицательный заряд поверхности галогидного серебра и тем самым препятствует адсорбции, равно как и сенсibilизирующему действию анионов красителя. Для основных красителей также наблюдается тесная связь между обоими

явлениями, хотя и носящая несколько иной характер. В той области pBr, где наблюдается постоянство адсорбции, имеет место и постоянство степени сенсibilизации; при больших концентрациях Br' возрастанию адсорбции сопутствует уменьшение степени сенсibilизации. Последнее явление связано, повидимому, с тем, что основные красители являются коллоидными электролитами, несущими положительный заряд. При этих

условиях количество адсорбирующегося красителя возрастает при возрастании отрицательного заряда адсорбента, но образующаяся полимолекулярная адсорбционная пленка, увеличивая свою толщину, лишь ухудшает эффект сенсibilизации, хотя бы вследствие того, что такая пленка играет роль светофильтра по отношению к галоидному серебру.

Мы не могли, к сожалению, распространить наши опыты по сенсibilизации в область избытка ионов серебра, т. е. в область положительного заряда поверхности галоидного серебра, из-за затруднений с проявлением.

Что касается влияния на оптическую сенсibilизацию рН, изменявшегося нами в достаточно широких пределах, то для эритрозина оно проявляется лишь при больших концентрациях ионов брома (при низких рВr), где повышение рН, увеличивая диссоциацию эритрозина, несколько усиливает и эффект сенсibilизации. При сенсibilизации основными красителями кислотность эмульсионной среды оказывает очень слабое действие в области средних рН и значительно подавляет сенсibilизацию в сильно кислой среде при рН=2—3 (в особенности значительна депрессия степени сенсibilизации в случае криптоцианина).

Следует отметить, что эти результаты вполне согласуются с результатами, полученными К. Чибисовым и Н. Макаровым [15], равно как и с экспериментальными данными Я. Бокинника и В. Смирновой [10], если пересчитать эти данные на  $\Delta \lg S_{\lambda}$  (табл. 1), подобно тому как это сделано в нашей работе; не произведя этого пересчета и рассматривая абсолютные значения чувствительности за светофильтрами, последние авторы пришли к ошибочному заключению, что ион  $\text{Br}^-$  при всех условиях подавляет сенсibilизацию основными красителями.

Таблица 1

Зависимость степени сенсibilизации (выраженной через  $\Delta \lg S_{\lambda}$ ) от концентрации ионов брома в эмульсии по пересчитанным данным Бокинника и Смирновой [10]

(рВr  $\cong$  3,0—0,5)

Молярн. % КВr	Кислый краситель	Основные красители			
	эритрозин	пина- цианол	этил- цианин	тиокарбо- цианин	сенсibilизи- затор 810
0	1,25	0,70	1,00	1,00	1,15
0,2	—	—	—	1,05	1,15
0,5	—	—	—	0,95	1,25
1,0	0,65	0,50	0,70	1,05	1,30
2,0	0,60	0,75	0,75	1,25	1,30
5,0	0,50	0,75	0,90	1,25	1,15
10,0	0,20	—	—	1,05	1,15

Итак, полученные результаты показывают несостоятельность распространенного мнения, что ионы брома, присутствующие в фотографической эмульсии, подавляют сенсibilизацию любыми красителями, подобно тому как они понижают собственную чувствительность бромистого серебра эмульсии. Мнение это справедливо для кислых красителей фталеинового ряда и лишь в весьма ограниченной степени приложимо к основным красителям цианинового и карбоцианинового рядов. Причина этого явления заключается в различии физико-химических свойств кислых и основных сенсibilизирующих красителей. Адсорбционные и сенсibilизационные опыты в полном согласии друг с другом показывают, что кислые красители в растворенном состоянии носят отчетливо выраженный ионный характер, в то время как основные красители находятся преимущественно в коллоидном состоянии.

## Выводы

Исследование одного кислого и нескольких основных сенсibilизирующих красителей позволяет сделать следующие выводы:

1. Кривые титрования растворов сенсibilизирующих красителей азотнокислым серебром указывают на наличие двойного взаимодействия основных красителей с ионом серебра. Сначала оттитровывается ион галоида красителя, а затем происходит взаимодействие, которое может быть объяснено либо образованием комплекса, включающего положительный ион красителя и ион серебра, либо окислительно-восстановительным взаимодействием между этими двумя компонентами.

2. Исследование адсорбции сенсibilизирующих красителей на осадках бромистого серебра при различном содержании в растворе избыточных потенциал-определяющих ионов  $Ag^+$  или  $Br^-$  обнаруживает существенное различие между кислыми и основными красителями. Если зависимость адсорбции кислого красителя от  $pBr$  вполне объясняется ионной структурой этого красителя, то для основных красителей в некотором интервале концентраций иона  $Br^-$  наблюдается постоянство адсорбции, возрастание ее при больших концентрациях иона брома и падение в избытке ионов серебра.

3. Установлен характер влияния избыточного бромида и  $pH$  фотографической эмульсии на сенсibilизируемость последней при введении красителей перед поливом. Влияние этих двух факторов на собственную чувствительность галоидного серебра эмульсии было учтено. Так же, как и в опытах по адсорбции, наблюдается значительная разница в сенсibilизации кислыми и основными красителями. Сенсibilизация кислыми красителями быстро убывает с возрастанием концентрации ионов брома, а сенсibilизация основными красителями зависит от этого фактора лишь при больших концентрациях ионов.

4. Значительное различие в поведении кислых и основных сенсibilизаторов, повидимому, объясняется различным состоянием этих красителей в растворе (ионным или коллоидным). Изучение этого последнего вопроса было бы существенно для понимания механизма оптической сенсibilизации.

Ленинград  
Государственный оптический институт  
Лаборатория научной фотографии

Поступило в редакцию  
29 октября 1939 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Steigmann, Z. wiss. Phot., 27, 24, 1929.
2. R. Mecke, G. Semerano, Z. wiss. Phot., 36, 25, 1937; G. Semerano, Gazz. chim. ital., 66, 154, 1936.
3. S. Sheppard, R. Lambert, R. Keenan, J. Phys. Chem., 36, 174, 1932.
4. W. Bancroft, J. Ackerman, C. Gallacher, J. Phys. Chem., 36, 154, 1932.
5. А. Афанасьев, Журнал физич. химии, 1, 749, 1930.
6. K. Fajans, T. Erdey-Gruz, Z. Phys. Chem., A 158, 97, 1931.
7. А. Рабинович, Я. Бокиник и Т. Редигер, Труды НИКФИ, 2, 161, 1934; А. Рабинович и Х. Багдасарьян, Труды НИКФИ, 3, 5, 1935; А. Рабинович и С. Натансон, Журнал физич. химии, 11, 434, 1938.
8. Lürro-Cramer, Kinotechnik, 11, 399, 1929.
9. B. Carroll a. D. Hubbard, J. Res. Bur. Stand., 9, 529, 1932.
10. Я. Бокиник и В. Смирнова, Кинофотохимпромышленность, 3, вып. 6, 51, 1937.
11. W. Dieterle, Eder's Handbuch Photogr., 3, ч. III, 198, 1932.
12. Ю. Гороховский и Е. Валяшко, Кинофотохимпромышленность, 4, 247, 1936.
13. Ю. Гороховский, Труды ГОИ, 14, юбилейный сборник, 1940 (в печати).
14. K. Fajans, Eder's Handbuch Photogr., 2, ч. I, 633—677, 1927.
15. К. Чибисов и Н. Макаров, Кинофотохимпромышленность, 2, вып. 2, 3, 1934.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

### II. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ, СОСТОЯЩИХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Ю. Н. Гороховский, А. Я. Смирнов и В. И. Федотова

Ниже рассматривается вопрос о характере оптической сенсibilизации фотографической эмульсии при различном составе дисперсной фазы. Последняя может состоять из хлористого, бромистого или иодистого серебра или различных смесей этих солей. Так как спектральные свойства галогенидов серебра различны, то первая часть работы посвящена спектральным свойствам фотографических эмульсий, не содержащих каких-либо сенсibilизаторов, вторая — исследованию зависимости эффекта сенсibilизации несколькими типичными красителями от состава дисперсной фазы.

Спектральные свойства фотографических эмульсий характеризуются кривыми спектральной чувствительности, полученными с помощью спектросенситометра ГОИ [1], а степень сенсibilизации — отношением спектральной чувствительности фотографической эмульсии при длине волны, соответствующей максимуму сенсibilизации, к максимальной спектральной чувствительности самой эмульсии.

#### Спектральная чувствительность несенсibilизированных фотографических эмульсий, состоящих из различных галогенидов серебра

Различные галогениды серебра обладают разными спектральными свойствами. В то время как иодистое серебро обладает значительным поглощением не только в ультрафиолетовой части спектра, но и в синей части (приблизительно до  $\lambda = 500 \text{ m}\mu$ ), хлористое серебро обладает чрезвычайно слабым поглощением в пределах видимой части спектра, ограничиваясь лишь ультрафиолетовой областью. Бромистое серебро обладает промежуточными свойствами. На рис. 1 представлены спектральные кривые поглощения монокристаллов бромистого серебра по данным Фезефельда и Джулая [2] и иодистого серебра по данным Фезефельда [3].

В соответствии с различным спектральным поглощением галогенидов серебра в чистом состоянии естественно ожидать, что и спектральная чувствительность фотографических слоев, светочувствительным материалом которых являются эти галогениды, должна быть различна. Качественные указания на это имеются в литературе; однако, почти совершенно отсутствуют количественные данные.

Был изготовлен ряд фотографических эмульсий с различным соотношением галогенидов серебра: чисто хлоросеребряная эмульсия, хлоробромистые, чисто бромистая, бромоиодистые и чисто иодистая эмульсии. Для исключения влияния побочных факторов все эмульсии (за исключением чисто иодосеребряной) изготовлялись по одному и тому же способу, причем единственным различием являлось применение той или иной щелочногалогенидной соли или пары солей (KCl, KBr, KI). Таким образом общая концентрация дисперсной фазы — галогенида серебра, оставалась во всех эмульсиях постоянной,

а именно 0,15 M в готовой эмульсии. Равным образом оставалась постоянной и концентрация избыточной щелочногалогидной соли при эмульсификации и созревании, а именно 0,06 M; тому из присутствующих в эмульсии галогенидов серебра. После промывания в эмульсиях перед поливом создавались приблизительно одинаковые концентрации ионов серебра (контролируемые потенциометрически), благодаря чему получались более или менее одинаковые условия для проявления разных эмульсий. В табл. 1 представлены выбранные нами составы дисперсной фазы эмульсий.

Все эмульсии, за исключением седьмой, изготовлялись по кислому способу следующим образом. В нагретый до 60° C раствор, содержащий 0,18 моля галогенида калия, 25 г желатин и 0,05 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты в 250 см<sup>3</sup> воды, медленно (в течение 2 минут) вливался раствор 0,15 моля азотнокислого серебра в 200 см<sup>3</sup> воды при комнатной температуре. Далее, в течение 30 минут при 50° C производилось созревание. Затем вводилось 200 см<sup>3</sup> 15% раствора желатин. Промывание производилось проточной водой до достижения готовой эмульсией (объем 1 л)  $pAg \approx 8$ ; во всех случаях  $pH \approx 5,2$ .

Чувствительность иодосеребряной эмульсии, изготовленной по этому же способу, оказалась исключительно низкой; поэтому мы перешли на аммиачный метод изготовления, с избытком нитрата серебра при эмульсификации и созревании, составлявшим 0,012 M при неизменной концентрации дисперсной фазы в готовой эмульсии 0,15 M. В нагретый до 45° C раствор, содержащий 0,15 моля иодистого калия и 25 г желатин в 250 см<sup>3</sup> воды, быстро (в течение 0,5 мин.) вливался раствор 0,156 моля азотнокислого серебра в виде аммиачного комплекса в 200 см<sup>3</sup> воды при комнатной температуре. Дальнейшая обработка ничем существенным не отличалась от вышеописанной.

Эмульсии, политые на пластинки, экспонировались в спектросенситометре ГОИ, после чего проявлялись контрастным метолгидрохиноновым проявителем, не содержащим бромистого калия. Так как все эмульсии имели приблизительно одинаковые концентрации иона серебра (табл. 2), то скорости проявления их различались не очень сильно: эмульсии 1—3 проявлялись в течение 4 минут, эмульсии 4—6 — в течение 8 минут, а эмульсия 7 — в течение 15 минут.

Вследствие применения единого способа изготовления эмульсий, который не мог быть, естественно, оптимальным во всех случаях, чувствительности отдельных эмульсий колебались в пределах 1:100. Поэтому при сравнении кривых спектральной чувствительности отдельных эмульсий значения ординат кривых при  $\lambda = 400 m\mu$  (коротковолновая граница наших измерений) приравнялись друг другу.

На рис. 2 и 3 приведены семейства кривых спектральной чувствительности всех эмульсий, выраженных по  $D = 0,1$  (область недодержек) или по плотности, лежащей на прямолинейном участке характеристической кривой ( $D$  от 0,4 для эмульсии 7 до 1,0). Номера на кривых соответствуют номерам эмульсий.

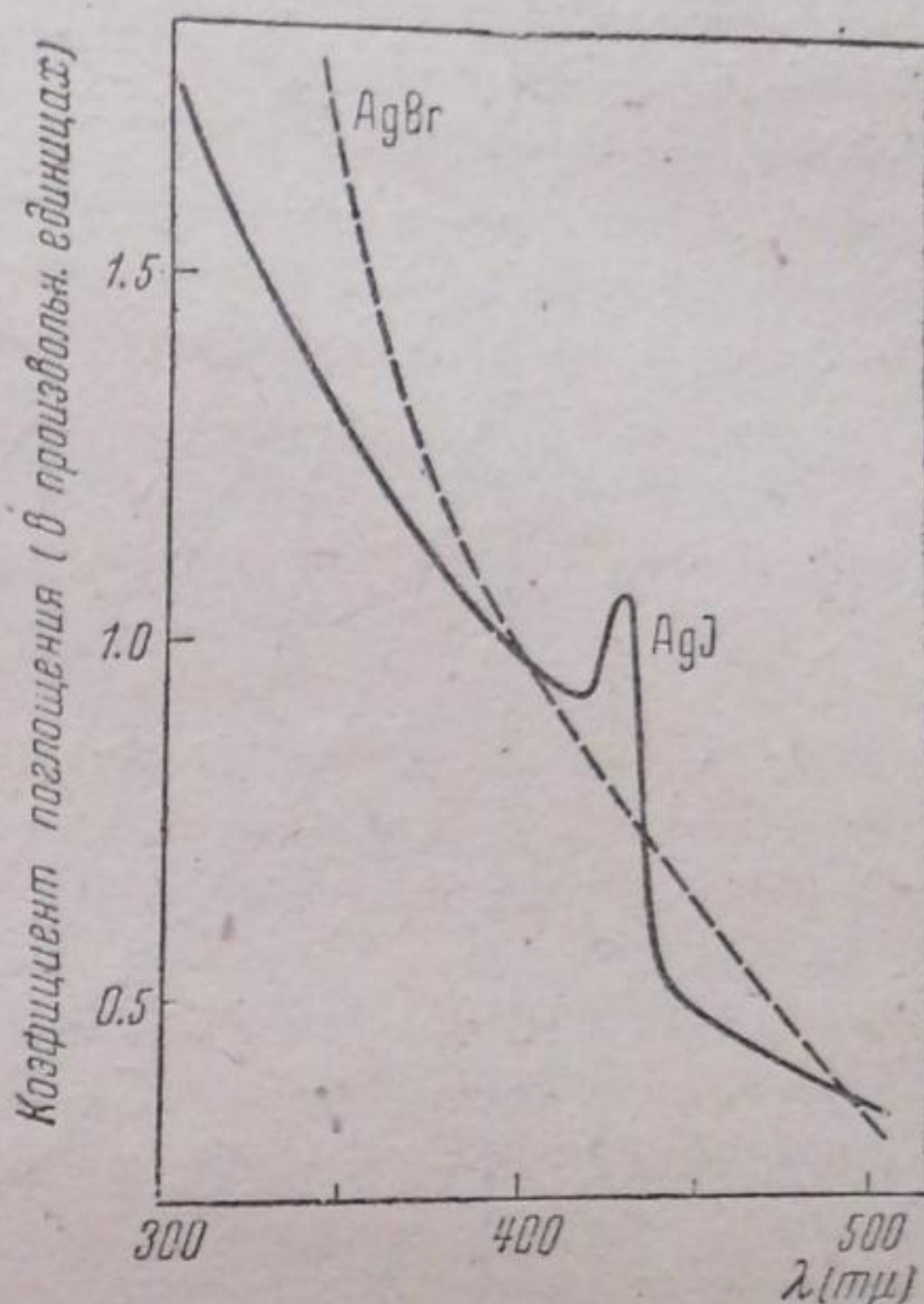


Рис. 1

Таблица 1

Эмульсия	AgCl	AgBr	AgJ
	мол. %		
1	100	—	—
2	50	50	—
3	10	90	—
4	—	100	—
5	—	98	2
6	—	90	10
7	—	—	100

Таблица 2

Эмульсии	1	2	3	4	5	6	7
$pAg$	8,1	8,2	7,7	8,5	9,0	8,0	7,6

У чисто бромосеребряных эмульсий максимум спектральной чувствительности лежит близ  $\lambda = 415 \text{ м}\mu$ . У хлоросеребряных эмульсий максимум чувствительности лежит в ультрафиолетовой части спектра, где наша спектрально-сенситометрическая методика не может быть использована. Соответственно этому чувствительность бромосеребряных эмульсий распространяется гораздо дальше в синюю часть спектра, нежели чувствительность хлоросеребряных эмульсий.

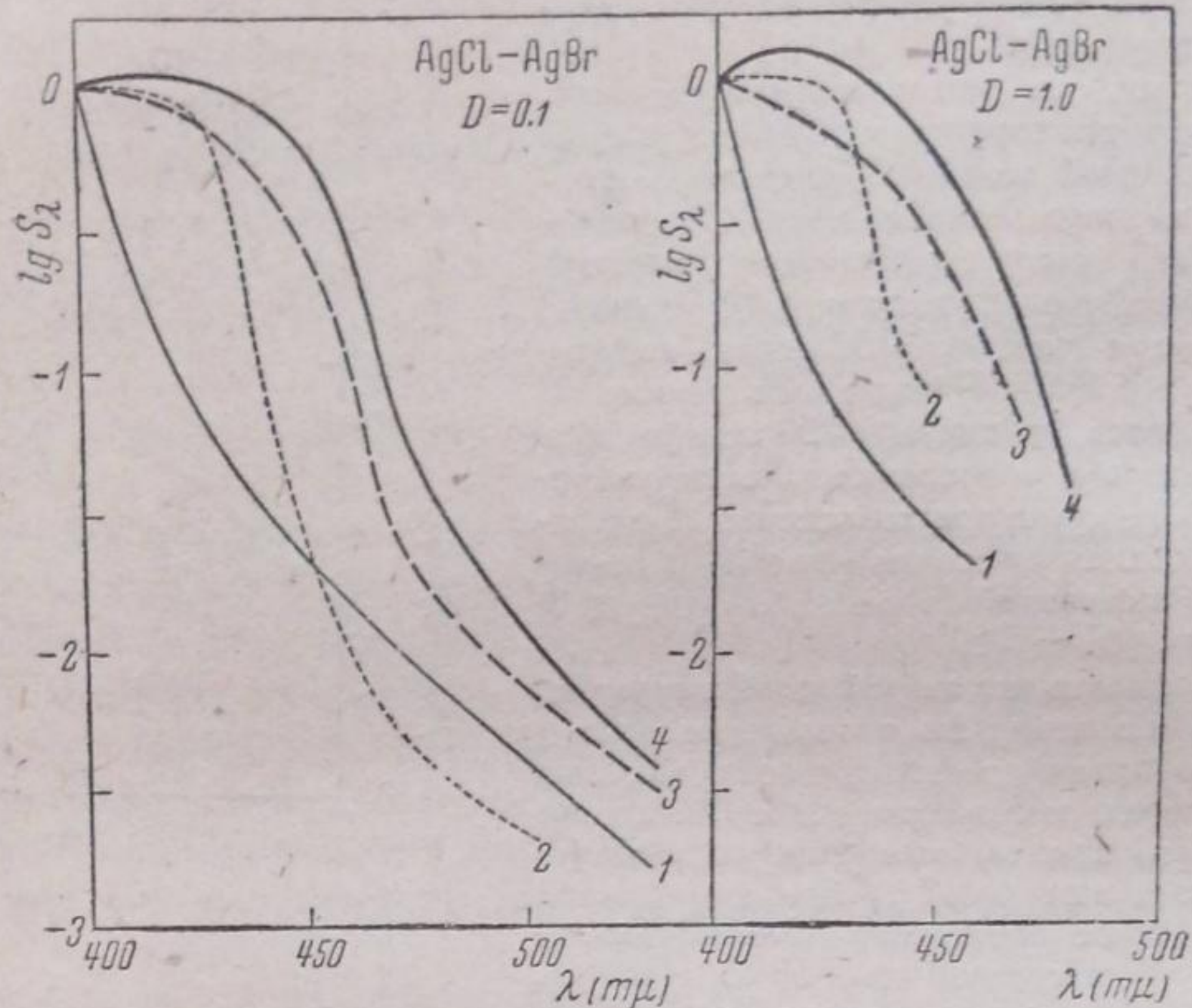


Рис. 2

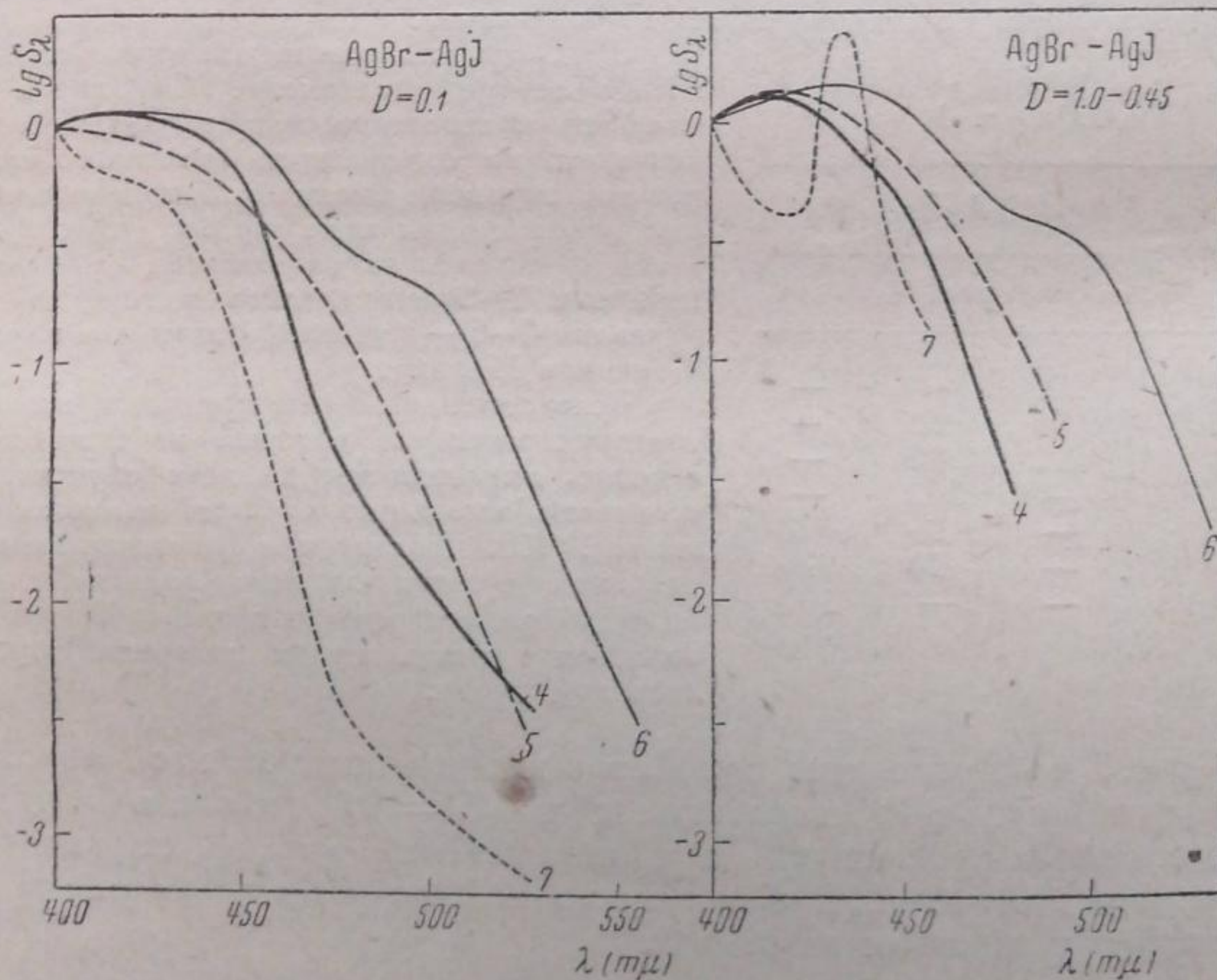


Рис. 3

Назовем условно границей спектральной чувствительности<sup>1</sup> длину волны ( $\lambda_{\text{границ}}$ ), для которой чувствительность будет составлять 4% от

<sup>1</sup> Следует подчеркнуть, что этот термин условен. Практически границы спектральной чувствительности фотографического слоя не существует и для любой длины волны можно говорить о существовании какой-то, хотя бы и чрезвычайно малой, чувствительности слоя.

чувствительности при  $\lambda = 400 \text{ m}\mu$ . В таком случае для чисто бромосеребряной эмульсии  $\lambda_{\text{гранич}} = 475 \text{ m}\mu$ , а для чисто хлоросеребряной эмульсии  $\lambda_{\text{гранич}} = 420 \text{ m}\mu$ ; хлоробромистые эмульсии занимают промежуточные положения.

Таким образом спектральная чувствительность эмульсий в интервале от бромистого до хлористого серебра изменяется в полном соответствии с тем, что известно о спектральном поглощении этих солей серебра.

Как видно из тех же рисунков, значительно более сложные соотношения наблюдаются в интервале от бромистого до иодистого серебра. Спектральная чувствительность чисто иодосеребряной эмульсии, определенная по плотности, лежащей на прямолинейном участке характеристической кривой, изображается кривой с характерным максимумом близ  $\lambda = 435 \text{ m}\mu$ , весьма сходной с кривой поглощения  $\text{AgJ}$  (рис. 1).

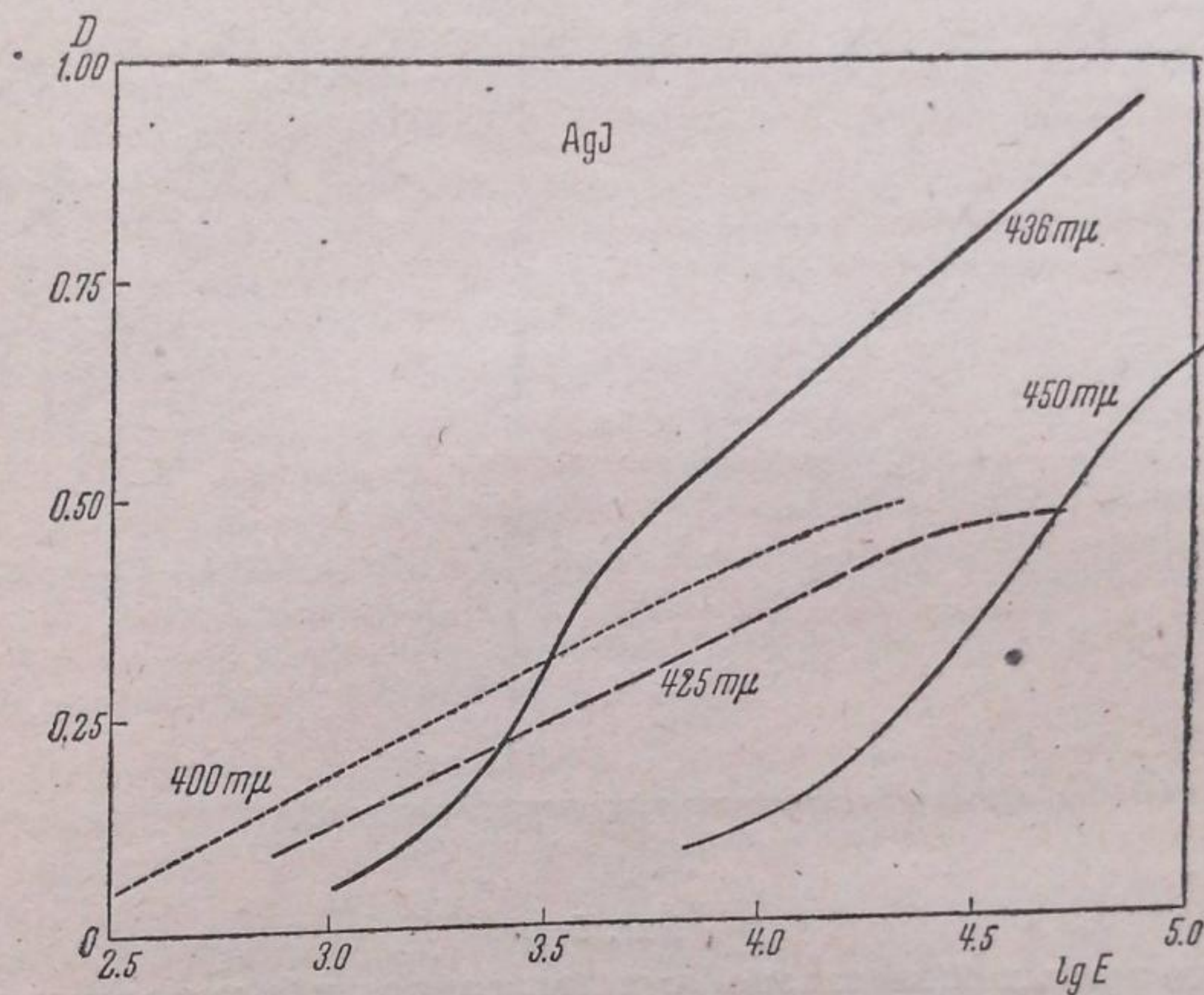


Рис. 4

Чувствительность той же эмульсии, определенная по  $D = 0,1$ , изображается кривой совершенно иного вида, что связано с резким изменением формы монохроматической характеристической кривой в области максимума чувствительности (рис. 4); для прочих эмульсий форма характеристических кривых весьма мало зависит от длины волны.

Весьма любопытно следующее обстоятельство. В то время как кривая спектральной чувствительности чисто иодистой эмульсии на обоих рисунках лежит в более коротковолновой области спектра ( $\lambda_{\text{гранич}} = 450 \text{ m}\mu$ ), чем кривая бромосеребряной эмульсии ( $\lambda_{\text{гранич}} = 475 \text{ m}\mu$ ), иодобромистые эмульсии занимают, в отличие от хлоробромистых эмульсий, не промежуточное положение между обеими „чистыми“ эмульсиями, но оказываются чувствительными к более длинноволновому излучению, чем бромистая эмульсия: для эмульсии 5  $\lambda_{\text{гранич}} = 495 \text{ m}\mu$ , а для эмульсии 6  $\lambda_{\text{гранич}} = 525 \text{ m}\mu$ . Эти результаты согласуются с данными Эггерта и Бильца [4], согласно которым кривые спектральной чувствительности эмульсий, содержащих от 0 до 16 мол. %  $\text{AgJ}$ , равномерно сдвигаются в сторону больших длин волн с ростом содержания  $\text{AgJ}$  в эмульсии; значения  $\lambda_{\text{гранич}}$ , найденные из данных этих авторов, весьма близки к нашим значениям.

Кроме эмульсий, где образование двух галогенидов серебра происходило при эмульсификации одновременно и где, следовательно, естественно предполагать образование смешанных кристаллов, были изготовлены хлоробромистые и бромйодистые эмульсии путем смешения

двух отдельно приготовленных эмульсий, содержащих каждая лишь один галогенид серебра. Спектральная чувствительность приготовленных таким образом смешанных хлоробромистых эмульсий оказалась почти не отличающейся от чувствительности эмульсий, представленных на рис. 2. Спектральная же чувствительность смешанных иодобромистых эмульсий (рис. 5) оказалась весьма отличной от чувствительности соответствующих эмульсий, приготовленных путем совместной эмульсификации: в частности, в смешанных эмульсиях с 10 мол. %  $\text{AgJ}$  весьма отчетливо выражен максимум чувствительности при  $\lambda = 435 \text{ м}\mu$ , характерный для иодосеребряных эмульсий.

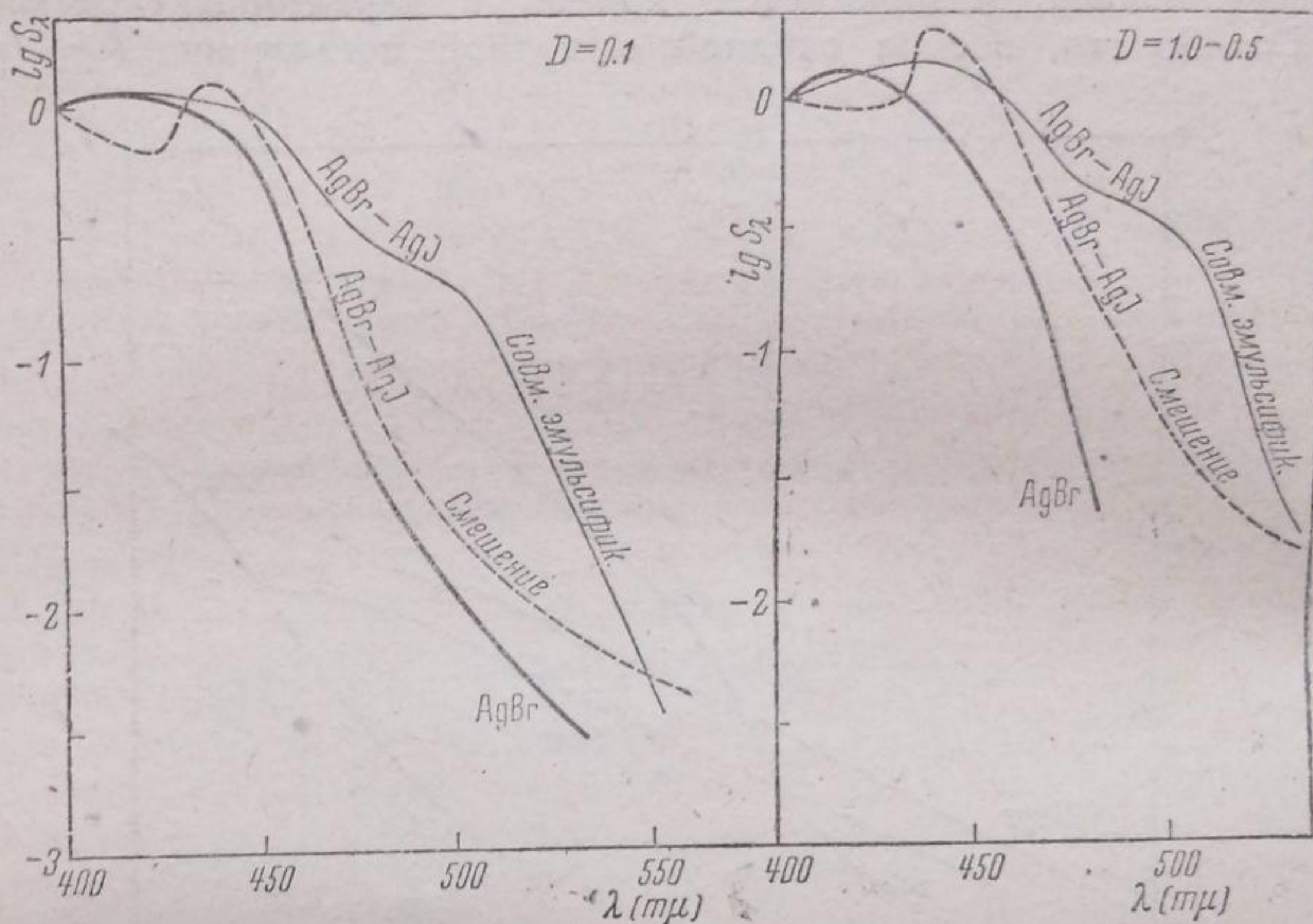


Рис. 5

Различие кривых спектральной чувствительности бромйодистых эмульсий, приготовленных путем совместной эмульсификации и путем смешения двух эмульсий, а также аномальная форма кривых по сравнению с кривыми для чисто йодистой и чисто бромистой эмульсий, показывают, что роль йодистого серебра в фотографической эмульсии резко отличается от роли хлористого серебра. Если хлористое серебро образует с бромистым серебром, повидимому, смешанные кристаллы, спектральные свойства которых аддитивно складываются из свойств компонентов решетки — ионов  $\text{Cl}'$  и  $\text{Br}'$ , то йодистое серебро образует, повидимому, индивидуальные вкрапления в кристаллах  $\text{AgBr}$ , сообщающие этим последним спектральные свойства, отличные от свойств обоих компонентов. Объяснение этому явлению следует искать в том, что фотохимический акт образования атома серебра на границе двух фаз,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgJ}$ , протекает энергетически в других условиях, нежели на границе между одним из этих галогенидов и воздухом, желатиной или другой инородной средой. К аналогичным заключениям пришли Эггерт и Бильц [4], исследовавшие спектральные свойства бромйодистых эмульсий в несколько другом направлении.

#### Оптическая сенсбилизация фотографических эмульсий, состоящих из различных галогенидов серебра

Современные высокочувствительные фотографические эмульсии почти всегда представляют собой смеси бромистого и йодистого серебра, а иногда и хлористого серебра. Между тем вопрос о влиянии состава дисперсной фазы на способность фотографической эмульсии сенсбилизироваться красителями выяснен в совершенно недостаточной степени.



Различная способность галогенидов серебра адсорбировать присутствующие в растворе „собственные“ ионы галоида и серебра делает весьма вероятным, что и сенсibilизация эмульсий, содержащих различные галогениды серебра, одними и теми же красителями должна быть различной, т. е. что различна адсорбируемость красителей на этих галогенидах.

Исследование адсорбируемости сенсibilизирующих красителей на различных галогенидах серебра составит предмет отдельного сообщения. Настоящее сообщение посвящено непосредственно зависимости степени сенсibilизации эмульсии от состава ее дисперсной фазы.

Были взяты описанные выше 7 эмульсий, различавшиеся лишь по составу дисперсной фазы. Все эмульсии перед поливом были доведены приблизительно до одной концентрации ионов серебра —  $pAg \approx 8$ ; кислотность среды — около  $pH \approx 5,2$  (изоэлектрическая точка желатины), кроме иодосеребряной эмульсии 7, где  $pH \approx 7,0$ .

Для сенсibilизации применялись эритрозин, пинацианол и криптоцианин. Красители вводились в эмульсии непосредственно перед поливом в следующих количествах: эритрозин — от 10 до 40 мг/л, пинацианол — от 2 до 8 мг/л, криптоцианин — от 0,08 до 0,32 мг/л. В указанных интервалах концентраций сенсibilизирующее действие этих красителей изменяется мало.

Полученные пластинки экспонировались обычным образом в спектросенситометре. По спектросенситограммам находили спектральную чувствительность вблизи максимума собственной чувствительности эмульсии ( $\lambda = 425 m\mu$ ) и в максимуме добавочной чувствительности. Положение максимума добавочной чувствительности, обусловленной каждым данным красителем, оставалось при сенсibilизации этих эмульсий — от чисто хлоросеребряной до чисто иодосеребряной — неизменным. Для эритрозина максимум лежит при  $\lambda = 560 m\mu$ , для пинацианола — при  $\lambda = 650 m\mu$  и для криптоцианина при  $\lambda = 725 m\mu$ . Разность между логарифмом максимальной чувствительности самой эмульсии и логарифмом чувствительности в максимуме сенсibilизации ( $\Delta \lg S_\lambda$ ) характеризует степень сенсibilизации эмульсии; чем эта величина больше, тем степень сенсibilизации меньше, и наоборот. Выбор величины  $\Delta \lg S_\lambda$  в качестве меры сенсibilизации мотивирован в нашей предыдущей статье [5]: она характеризует действие сенсibilизатора безотносительно к свойствам самой эмульсии.

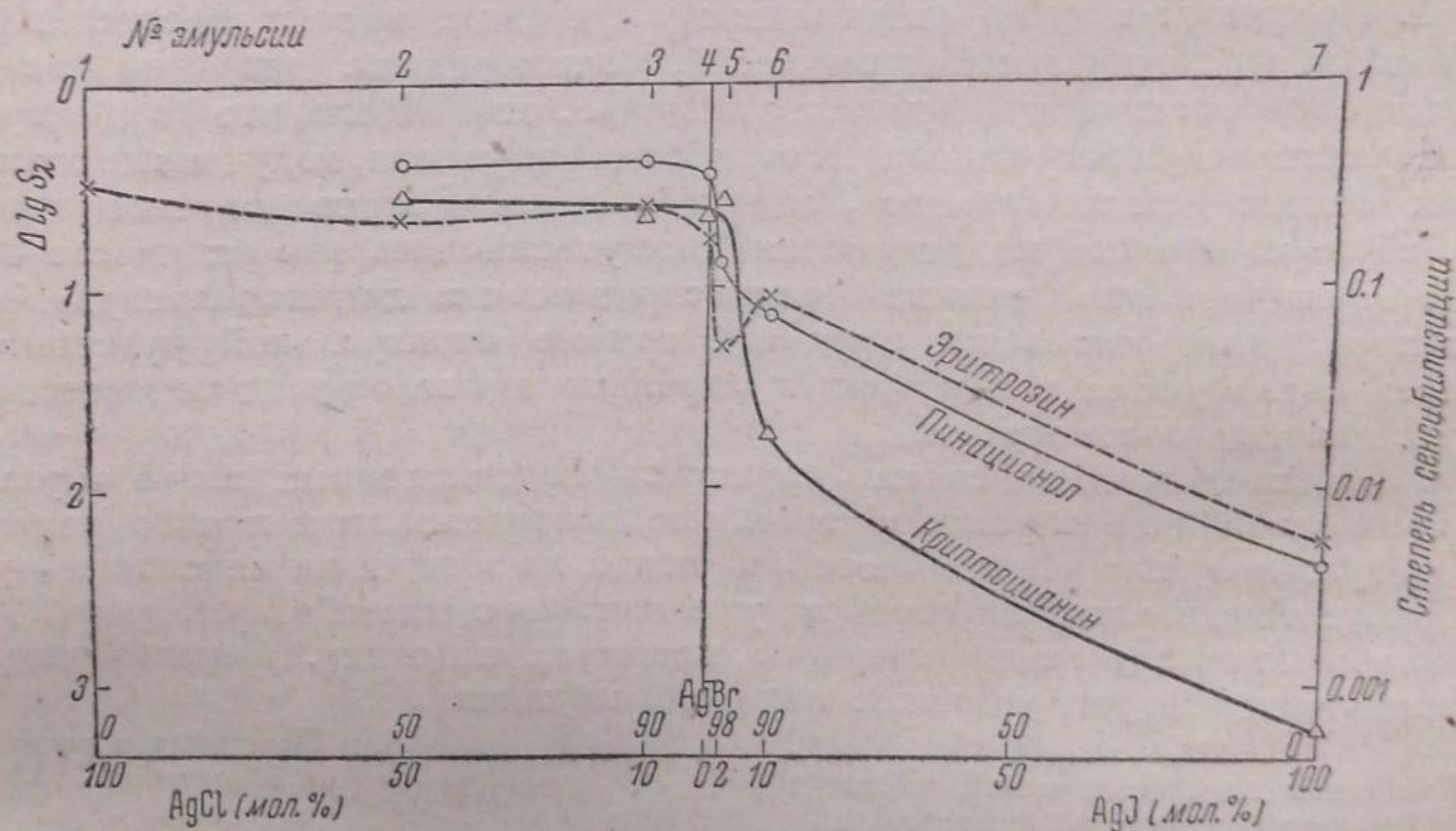


Рис. 6

Результаты представлены на рис. 6, содержащем своеобразную диаграмму „состав — свойство“: по оси абсцисс отложены молярные доли галогенидов серебра, а по оси ординат  $\Delta \lg S_\lambda$  и степень сенсibilизации в нелогарифмическом масштабе. Кривые степени сенсibilизации представляют собой среднее из результатов трех опытов при трех различных концентрациях красителя; ход кривых для каждого отдельного опыта одинаков с усредненной кривой, изображенной на рисунке.

Хлоробромосеребряные эмульсии 2 и 3 по способности сенсibilизироваться не отличаются заметным образом от бромосеребряной эмульсии 4. То же можно сказать и о хлоросеребряной эмульсии 1, сенсibilизиру-

ванной эритрозином; сенсibilизация этой эмульсии основными красителями приводит к образованию интенсивной вуали ( $D_0 > 1$ ) и к получению на спектросенситограмме обращенных изображений спектров<sup>1</sup>. Присутствие в эмульсии уже самых небольших количеств иодистого серебра вызывает значительное уменьшение степени сенсibilизации. В нашем случае чисто иодосеребряная эмульсия 7 сенсibilизируется хуже, чем бромосеребряная 4, в следующей мере: эритрозином в 30 раз, пинацианолом в 90 раз, криптоцианином в 400 раз.

Своеобразное положение точки для бромоиодосеребряной эмульсии 5, сенсibilизированной эритрозином, не укладывающееся на плавную кривую, объясняется несколько более высоким  $r_{Ag}$  этой эмульсии ( $r_{Ag} = 9$ ) по сравнению с прочими эмульсиями; это соответствует более низкому  $r_{Br}$ , при котором степень сенсibilизации эритрозином, согласно данным нашей предыдущей статьи [5], должна быть заметно меньшей, чем при более высоких  $r_{Br}$  прочих эмульсий. Если внести соответствующую поправку по данным вышеупомянутой таблицы, то аномальный изгиб кривой исчезнет.

Мы видим, таким образом, что присутствие в фотографической эмульсии иодистого серебра, небольшие количества которого весьма благоприятно влияют на светочувствительность и другие свойства эмульсии, сильно ухудшает качество оптической сенсibilизации. Наблюдение это вполне совпадает с данными К. Чибисова и Н. Макарова [6], исследовавшими роль  $AgI$  в эмульсии при содержании его до 7 мол. %. В то же время присутствие в эмульсии хлористого серебра не улучшает сенсibilизации (как это можно было бы ожидать) по сравнению с чисто бромистой эмульсией. Эти обстоятельства должны, по нашему убеждению, учитываться при выборе состава эмульсии, подвергаемой сенсibilизации.

### Выводы

1. Получены кривые спектральной чувствительности несенсibilизированных фотографических эмульсий, состоящих из различных галогенидов серебра: хлорида, бромида и иодида. Установлено, что по спектральной чувствительности иодобромосеребряные эмульсии, полученные совместным осаждением галогенидов, значительно отличаются от чисто бромосеребряной и чисто иодосеребряной эмульсий тем, что их чувствительность значительно дальше распространяется в длинноволновую часть спектра. Для остальных эмульсий кривые спектральной чувствительности согласуются с кривыми спектрального поглощения соответствующих галогенидов серебра.

2. Исследована сенсibilизируемость перечисленных выше эмульсий тремя сенсibilизаторами: эритрозином, пинацианолом и криптоцианином. Присутствие хлористого серебра почти не влияет на сенсibilизацию. Присутствие иодистого серебра, уже начиная с малых концентраций  $AgI$ , сильно понижает сенсibilизацию всеми красителями. Сенсibilизируемость чисто иодосеребряных эмульсий ничтожна.

Ленинград  
Государственный оптический институт  
Лаборатория научной фотографии

Поступило в редакцию  
29 октября 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Гороховский и Е. Валяшко, Кинофотохимпромышленность, 4, 247, 1936.
2. H. Fesefeldt, Z. Gyulai, Nachricht. Göttingen. Phys. Math. Kl., 226, 1929.
3. H. Fesefeldt, Z. Physik., 67, 37, 1931.
4. J. Eggert, M. Biltz, Trans. Farad. Soc., 34, 892, 1938.
5. Ю. Гороховский, А. Крюков и В. Федотова, Журнал физич. химии, 14, 180, 1940.
6. К. Чибисов и Н. Макаров, Кинофотохимпромышленность, 2, 3, 1934.

<sup>1</sup> При введении тех же сенсibilизаторов в хлоросеребряную эмульсию купанием в темноте получалась еще более плотная вуаль, чем при введении красителя в эмульсию; при этих условиях вообще не удавалось заметить изображения спектров.