

Скорость реакции в гетерогенной системе и порядок скорости некоторых реакций в этой системе, определенный методом электропроводности.

Как известно из химической статики, скорость данного процесса тем меньше, чем ближе данное состояние к положению равновесия; точно также, и при растворении твердого тела—скорость растворения тела бывает наибольшей в чистом растворителе и приближается к нулю при получении насыщенного раствора, когда можно принять, также как и для гомогенного равновесия, что сколько вещества растворяется, столько же его и осаждается из раствора. Прежде всего рассмотрим процесс растворения индифферентного (т. е. не дающего с растворителем соединения) вещества в воде.

Впервые этот вопрос рассматривался Stefan'ом (1) а за ним Noyes и Whitney (2); они пришли к заключению, что скорость растворения твердого тела пропорциональна разности концентраций насыщенного раствора и имеющегося в данный момент. Иначе говоря, скорость растворения тем больше, чем дальше находится данная система (жидкость, твердое тело) от состояния равновесия. Это основное положение можно вывести также из того предположения, что в непосредственной близости к поверхности твердого тела образуется слой насыщенного раствора; по закону Fick'a, (3), о котором догадывался еще Berthollet (4), скорость, с которой растворенное вещество распространяется благодаря диффузии в остальной раствор, пропорциональна падению концентрации, след., совершенно аналогична скорости растворения. При этом, конечно, предполагается, что поверхность твердого тела сохраняется постоянной; вообще же скорость растворения пропорциональна поверхности. Следовательно, эта закономерность совершенно аналогична т. наз. закону Ньютона, касающемуся вопроса о скорости перехода тепла от тела более горячего к телу более холодному: эта скорость перехода ведь прямо пропорциональна удалению данной системы от состояния равновесия, т. е. одинаковой нагретости всей системы, т. к. чем выше нагрето одно тело, чем другое, тем быстрее совершается переход; в отношении количества переходящего в единицу времени тепла также и тут сохраняется закономерность скорости растворения: она пропорциональна поверхности охлаждающегося тела.

Noyes и Whitney (2) закономерность при растворении выражают след. формулой $\frac{dx}{dt} = k F (S - c)$ (I).

Здесь x — количество растворенного вещества,
 t — время от начала растворения,
 k — константа,
 F — поверхность тела,
 S — концентрация насыщенного раствора,
 c — " " раствора в данный момент.

Мы можем заменить $c = \frac{x}{v}$, где v — объем раствора; тогда

$$\frac{dc}{dt} = \frac{kF}{v} (S - c) \dots \dots \dots (II).$$

$$\int \frac{dc}{S - c} = \int \frac{kF dt}{v} = \frac{kF}{v} t + \text{const.}$$

$$-\ln (S - c) = \frac{kFt}{v} + \text{const; при } t = 0, c = 0; \text{const} = -\ln S$$

$$-\ln (S - c) = \frac{kFt}{v} - \ln S; \text{ или } \frac{kFt}{v} = \ln \frac{S}{S - c} \dots \dots \dots (III).$$

$$\text{т. е. } k = \frac{v}{Ft} \ln \frac{S}{S - c} \dots \dots \dots (IV).$$

Как мы видим из ур-ия (IV), константа скорости аналогична константе скорости реакции 1-го порядка (где только не входит множитель $\frac{v}{F}$.

Nernst и Brunner (5) пользуются еще такой формулой:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DF}{\delta} (S - c), \dots \dots \dots (V),$$

оставляя прежние обозначения и вводя вместо

$k = \frac{D}{\delta}$, где D — диффуз. коэффициент, а d — толщина насыщенного слоя около поверхности.

На основании общих соображений теоретический вывод раньше всех дал М. Wildermann (6) и в сущности все его соображения входили в последующие формулы, за исключением работы Nernst'a и Brunner'a

(5) в той ее части, где они заменяют k через $\frac{D}{\delta}$.

Рассмотрим подробнее диффузионную теорию растворения данную в работах Nernst'a и Brunner'a (2). Nernst в своей статье, являющейся как бы вводной к работе Brunner'a, указывает на то, что многие факты приводят к предположению, что равновесие на границе двух различных фаз наступает чрезвычайно быстро т. к. на поверхности двух фаз имеются „бесконечно большие силы“, заставляющие процесс происходить с громадной скоростью, так что на поверхности твердого тела, соприкасающегося с жидкостью, равновесие устанавливается „бесконечно быстро“. Далее он говорит, что если мы имеем дело не с чистым процессом растворения, но с химической реакцией в гетерогенной системе, как напр., растворимостью MgO в кислотах, то и тут в бесконечной близости от поверхности MgO , раствор делается насыщенным и даже „слабощелочным“; диффундирующая сюда HCl должна на поверхности раздела полно нейтрализоваться и скорость растворения MgO будет зависеть значительно от скорости, с которой HCl будет проникать в поверхность раздела MgO и раствора. Если при этом раствор интенсивно помешивается, то можно принять состав раствора постоянным, а „Diffusionsgefälle“ диффузионный скат, уклон, будет ограничиваться тонким слоем, толщины δ , прилегающим к поверхности раздела. И в отношении различных электрохимических реакций Nernst также считает приложимой только эту свою диффузионную теорию, в противовес теории van't Hoff'a, считающего возможным прилагать определение порядка реакции по числу реагирующих молекул и в гетерогенной системе; эту последнюю теорию Nernst считает „совершенно не-

мотивированной“ и даже „несостоятельной“, т. к. в гетерогенной системе скорость реакции будет совершенно или частично зависеть от скорости диффузии, которая с порядком реакции не находится ни в какой связи.

Против этой диффузионной теории Meyer Wildermann (7) выступил со многими, имеющими большой вес, возражениями. Он не признает никакого слоя с насыщенным раствором около твердого тела и считает, согласно с общим законом, что скорость, с которой любой вид энергии, удаленный от состояния равновесия, стремится к этому состоянию, прямо пропорциональна удалению этого вида от состояния равновесия, или пропорциональна разности потенциалов данной точки и состояния равновесия.

Он считает, что все математически выраженные в виде $\frac{dc}{dt} = kF(S-c)$ уравнения, определяющие скорость реакции в гетерогенной системе и употреблявшиеся Noyes и Whitney (2). Brunner'ом и Tolloczko (8), суть не что иное, как данная им формулировка еще в 1896 г. (см. 6). Nernst и Brunner (5) вместо k подставляют $\frac{D}{\delta}$, где D — скорость диффузии, а δ —толщина прилегающего к твердому телу слоя; таким образом придать значение константе k , значит просто дать ей свое объяснение и больше ничего; поэтому он претендует на приоритет в разъяснении этого вопроса. Однако мне кажется, что приоритет скорее всего принадлежит Богусскому (9), работавшему в лаборатории Д. И. Менделеева, т. к. он еще в 1876 году применял в своей работе, где определял скорость растворения каррарского мрамора, формулу $\frac{dx}{dt} = kF(C-x)$

Из дальнейших неправильностей, подмеченных Wildermann'ом в работе Nernst'a Brunner'a, надо отметить еще следующие:

1) Употреблявшийся материал не был химически чист, как напр. $Mg(OH)_2$ при их способе получения содержал всегда $MgCO_3$ т. к. без $MgCO_3$ один $Mg(OH)_2$ не давал бы не разваливающихся пластинок.

2) Когда Nernst и Brunner (5) для получения плотных пластинок „ MgO “ связывал его 10% гуммиарабиком, то, конечно, они вводили K и Ca —соли арабин. кислоты. По этому поводу Wildermann восклицает: „И на основании таких смесей дают Nernst и Brunner свои количественные определения скорости растворения, их согласные результаты, их важные доказательства в пользу диффузионной теории“.

3) Против диффузионной теории растворения говорит также то обстоятельство, что изменение константы скорости с температурой подчиняется закону van't Hoff'a для молекулярных реакций в гомогенной среде, как это он доказал на ряде примеров.

4) Очень сильным опровержением диффузионной теории Nernst'a является также неодинаковая скорость растворения различных плоскостей кристаллов. Так, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ по теории Nernst'a должен был бы, независимо от того, какую плоскость кристалла мы не взяли бы, растворяться с одинаковой скоростью, k при *ceteris paribus*, должно бы быть одно и то же, так как, во-первых, скорость реакции на поверхности бесконечно велика, а во-вторых насыщенный раствор во всех случаях должен представлять раствор $CaSO_4$. Но, как показано многими авторами, k скорости растворения, как различных плоскостей $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, так и различных родов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, как-то селенита, алебаstra и волокнистого гипса, несмотря на одинаковые условия

растворения, различна; напр., отношения для скоростей растворения селенита: волокнистого гипса: алебаstra = 1:3,5:5,4.

Таким образом Wildermann считает, что утверждение Nernst'a, что теории van't Hoff'a гомогенной системы, в гетерогенной системе, „нечего делать“ — неправильно, что наоборот, теория van't Hoff'a содержит принципы, приложимые и к гетерогенной системе, с добавлением, конечно, новых факторов и что, чем скорее мы освободимся от многочисленных и неестественных предположений „диффузионной теории“, тем лучше будет для этой области исследования.

Не останавливаясь на работах других авторов, из которых надо упомянуть Drucker'a (10), Dappeel'я (11), Андреева (12), Marck'a (13), Denham'a (14), Roth'a (15), Уамасаки (16), Name (17), среди которых было не мало сторонников диффузионной теории Nernst'a, мы в дальнейшем более подробно остановимся только на работе Centnerszwer'a (19).

В виду того, что в работах упомянутых авторов нередко наблюдались большие колебания в величине k — константе скорости реакции, при чем все вычисления этой величины производились, в сущности, по формулам мономолекулярных реакций, я решил выработать метод и поставить ряд опытов, которые дали бы возможность с достаточной быстротой и точностью в любой момент от начала реакции определять количество одного из образующихся продуктов реакции и выяснить, для какого порядка реакции наиболее сохраняется постоянство величины k .

В качестве такого метода мною был применен способ определения количества образующегося вещества по электропроводности растворов.

Само собою разумеется, этот метод можно было применить только к таким реакциям, где все продукты реакции, кроме одного, обладают ничтожно малой электропроводностью; характерной реакцией такого рода является действие металлов на сулему, растворы которой очень слабо диссоциированы.

Действительно, например, электропроводность

для 2,5%	раствора	ZnCl_2	$K_{18} \cdot 10^4 = 276$
„ 5,08%	„	HgCl_2	„ = 4,21
„ 1,013%	„	HgCl_2	„ = 1,14
„ насыщ.	„	Hg_2Cl_2	„ = 0,012

Таким образом изменение электропроводности раствора HgCl_2 , в который погружен, напр. Zn , мы можем практически приписывать только увеличивающемуся количеству ZnCl_2 и только в небольшой степени уменьшению количества разлагающейся HgCl_2 .

Ход работы был следующий:

1) На платиновой пластинке (8 cm^2) электролитически наносился слой исследуемого металла.

2) Приготавливался определенный раствор HgCl_2 , концентрация которого проверялась по удельной электропроводности.

3) Платиновая пластинка с нанесенным на нее слоем металла прикреплялась к оси вертикально поставленного электромотора и вводилась в раствор HgCl_2 , где уже заранее находились электроды для определения электропроводности.

Приведу, из ряда проведенных этим методом опытов, некоторые с подробным цифровым материалом.

Приведенный в табл № 1, опыт был проведен с 1,125% раствором HgCl_2 . Логарифм емкости сосуда для определения электропроводности = 1,16406. Испробовав применить к полученным цифровым

данным формулы I, II и даже III порядка, я получал сильно изменяющуюся величину k . Последняя оказалась постоянной только когда я отнес ее к $2/3$ молекулярной, т. е. реакция отвечала уравнению

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

Таблица № 1.

Время от начала (в минутах).	R сопрот. в магаз.	Отсчет по мостику.	Число оборот. мотора.	К. 10^4	Колич. образ. в 300 см. ³ Zn Cl ₂ (гр.).	Колич. разлож. Hg Cl ₂ (гр.).	К. 10^2	Температура опыта.
5	100	806	215 оборотов в 1'	3,00	0,0555	0,2206	2,01	18,00° C.
6	100	780		3,60	0,0690	0,2743	2,09	
7	100	760		4,10	0,078	0,3101	2,03	
9	100	721		5,15	0,099	0,3936	2,02	
10	100	700		5,75	0,111	0,4413	2,05	
12	100	672		6,62	0,129	0,5128	2,00	
13	100	659		7,05	0,138	0,5486	1,98	
14	100	649		7,40	0,147	0,5844	1,98	
15	100	634		7,943	0,159	0,634	2,04	
16	100	622		8,46	0,168	0,6678	1,99	
						Средн.	2,02	

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

$$\int \frac{dx}{(a-x)^{2/3}} = kt + \text{const}, \text{ т. е. } -\frac{(a-x)^{1/3}}{\frac{1}{3}} = kt + \text{const}, \text{ или}$$

$$-3\sqrt[3]{a-x} = kt + \text{const}; \text{ при } t=0, x=0, \text{ откуда } \text{const.} = -3\sqrt[3]{a}$$

$$\text{След., } k = \frac{3}{t} \left(\sqrt[3]{a} - \sqrt[3]{a-x} \right).$$

Приведенной величиной k я и пользовался при вычислении результатов опытных данных.

В следующей табл. № 2 приведен опыт, проведенный с более крепким раствором Hg Cl₂, а именно 1,687%, при чем приводится еще столбец с цифрами количества разложившейся Hg Cl₂, вычисленными по формуле $2/3$ молекулярной реакции, для сравнения с найденными на опыте. Расхождение, как видно из таблицы, не превышает 0,3%, величины, возможной как погрешность самого наблюдения.

Подобным же образом проведенная реакция с Ni, также электролитически осажденным на Pt, дала также совершенно ясное указание, что и тут мы имеем дело с $2/3$ молекул. реакций. Расхождение вычисленных по формуле и опытных данных, определяющих количество, разложившейся Hg Cl₂, тут также не превышает 0,3%. Раствор Hg Cl₂ был 1,685%.

Взяв один из опытов в работе Centnerszwer'a, помещенной в Zeit. f. ph. Chemie за 1915 г. (стр. 226, опыт № 14), где он определял скорость растворения сплава Zn с 4,47% Cu в HCl по образовавшемуся объему водорода, выделяющегося в этой реакции, и применив для вычисления величины k формулу $\frac{2}{3}$ молек. реакции, я получил для k величины более постоянные, чем по применявшейся им мономолек. формуле. Это ясно показывает ниже приведенная таблица 4. Не привожу десятка других вычислений, дающих ту же картину.

Этот же метод, примененный к металлу Cd, оказался непригодным, т. к. давал непрерывно уменьшающуюся величину k вследствие образовавшейся повидимому комплексной соли $HgCl_2$ с малой степенью диссоциации.

Таблица № 2.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Время от начала (в минутах).	R сопрог. в маг.	Отсчет по мосту.	Число оборотов мотора.	$k \cdot 10^4$.	Колич. об-разов. Zn Cl_2 в 40 ст.	Колич. раз-лож. Hg Cl_2 (опыт).	$k \cdot 10^2$.	Колич. раз-лож. Hg Cl_2 (вычисл.).	Разница VII—IX.	Темпер. опыта.
6	100	747	230	5,464	0,140	0,4977	2,400	0,500	0,003	18,00° C.
8	100	698	—	6,98	—	0,667	2,418	0,664	0,003	
10	100	656	—	8,46	0,228	0,827	2,400	0,822	0,005	
13	100	607	—	10,445	0,280	1,0574	2,411	1,055	0,0024	

Таблица № 3.

Время от начала (в минутах).	Отсчет по мосту.	R.	Число обор. мотора.	$k \cdot 10^4$.	Колич. разлож. Hg Cl_2 (опыт).	Колич. разлож. Hg Cl_2 (вычисл.).	$k \cdot 10^3$.	Темпер. опыта.
10	859	100	230	2,648	0,167	0,168	4,68	25,00° C.
15	817	—	—	3,614	0,2508	—	4,76	
18	798	—	—	4,084	—	—	4,63	
20	787	—	—	4,367	0,3210	—	4,58	
21	778	—	—	4,603	0,3428	0,345	4,67	

Таблица 4.

Время от начала.	$k \cdot 10^3$, вычисл. по форм. $\frac{2}{3}$ мол.	k по Centnerszw.
40	2,35	—
50	2,38	968
60	2,37	900
70	2,32	860
80	2,26	823
90	2,32	801
100	2,46	778
Средн.	2,35	—

Выводы.

- 1) Разработан метод точного и быстрого изучения скорости реакции, где только один из продуктов реакции является сильно диссоциированным.
- 2) Реакция взаимодействия между раствором сулемы и металлическими Zn и Ni относится к $\frac{2}{3}$ молекулярной.
- 3) Реакция взаимодействия между сплавами цинка и меди и HCl протекает по формуле $\frac{2}{3}$ молекулярной.
- 4) Cd Cl_2 образует с раствором Hg Cl_2 комплексное соединение.

Томск 24 октября—26 г.

Литература:

1. Stefan—Monatsh. f. Ch. 10, 201. (1889). 2. Noyes u. Whitney—Zeit. ph. Gh. 23. 689. (1897). 3. Fick—Pogg. Ann. 94, 59. (1855). 4. Berthollet—Essai de st. chim., Paris 1803 I Th. 4 k. 5. Nernst u. Brunner—Zeit. ph. Ch. 47, 52, 63. (1904). 6. M. Wildermann—Repor. of Br. Ass., 1894. u. Z. ph. 30, 398 (1899). 7. M. Wildermann Z. ph. Ch. 1909, LXVI, 445. 8. Brunner u. Tolloczko—Z. ph. Ch. 47, 52. (1904). 9. Boguski—Kosmos 1, 538. (1875). 10. Drucker—Z. anorg. Ch. 29, 459. (1902). 11. Danneel—Z. ph. Ch. 33, 415. (1900). 12. Andreeff—Z. f. Krist. 43, 9. (1907). 13. Marc—Z. ph. Ch. 51, 386. (1908). 14. Denham—Jnaug. Diss., Heidelb. 1909. 76. 15. Rohf—Z. f. Elektr. 16, 714, (1910). 16. Jamasaki—Z. f. Elektr. 16, 85. 17. Name—Z. f. Elektr. 73, 97. 18. Centnerszwer u. Sacks,—Z. ph. Ch. 87, 692. (1914). 19. Centnerszwer—Z. ph. Ch. 89, 226. (1915).