

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. Б. АФАНАСЬЕВ и С. З. РОГИНСКИЙ, член-корреспондент Академии Наук СССР

КИНЕТИКА МЕЖСОЛЬВАТНОГО ОБМЕНА

В предыдущих работах этой серии путем индицирования галогенионов радиогалогенами была показана медленность установления конечного равновесия в смешанных водноэтанольных растворах галогенидов щелочных металлов, обнаруживаемая по отклонению радиоактивности высаживаемых галогенидов серебра и ртути от величины, соответствующей равномерному распределению⁽¹⁾. Кроме водноэтанольных эффект этот наблюдается и для водноацетоновых, водноглицериновых и ацетонглицериновых растворов⁽²⁾.

Способность к избирательному выделению галогениона определенного происхождения выражена особенно резко у свежеприготовленных смесей. По мере увеличения интервала времени от момента смешения до момента осаждения степень разделения уменьшается и после достаточно длительной предварительной экспозиции все последовательно выделяемые осадки имеют одну и ту же радиоактивность. Мы предположили, что за постепенным ослаблением способности к разделению скрывается процесс перестройки сольватов смешанного раствора (межсольватный обмен) непосредственно после смешения, сохраняющего значительную часть галогенионов в виде сольватов, тождественных с сольватами исходных чистых растворов. Возможны 2 механизма установления микроскопического внутрисольватного равномерного распределения после макроскопического смешения.

1. Перераспределение затрагивает только галогенионы разного происхождения, образующие ядро сольвата. Самое же равновесие между оболочками сольватов разного типа устанавливается моментально и обеспечивает нахождение в устойчивом состоянии значительной доли чистых сольватов, содержащих в первой оболочке преимущественно или исключительно молекулы одного из растворителей.

2. При смешении первоначально сохраняются индивидуальные сольваты исходных растворителей; это исходное состояние не является термодинамически устойчивым и постепенно происходит образование смешанных сольватов, соответствующих наиболее устойчивому состоянию смешанного раствора. Возможность выбора между этими двумя вариантами представляет существенный интерес для теории строения растворов; в этом направлении указания может дать исследование кинетики процесса установления конечного равновесия.

После предварительных опытов с ранее описанными системами, а также с воднометанольными смесями, ведущими себя весьма сходно с водноэтанольными, в качестве объекта исследования был выбран раствор бромистого натрия в водноацетоновой смеси. Достоинством этой системы является удобная для измерения величина скорости процесса при комнатной и близких к комнатной температурах. Методика исследования была следующая.

Отдельно готовились эквивалентные растворы бромистого натрия в воде и ацетоне, причем бромистый натрий, растворенный в воде, индици-

ровался радиобромом. От каждого из индивидуальных растворов, предварительно доведенных до желаемой температуры, отбирались пробы, достаточные для измерения радиоактивности небольшой части пробы.

Эти пробы смешивались попарно и через определенное время к смеси при интенсивном перемешивании добавлялось количество осадителя, эквивалентное 50—70% водного брома, содержащегося в смешанном растворе.

Радиоактивность осадка сравнивалась с радиоактивностью равноценного осадка-свидетеля, отобранного из водного раствора бромистого натрия до смешения.

Это дает примерную меру приближения смеси после определенного времени экспозиции к равновесному распределению. Результатом опыта является 1 точка на кривой временного хода межсольватного обмена (фиг. 1—сплошные линии).

Для съемки полной кривой описанные выше манипуляции повторялись многократно для тех же исходных растворов и температур при вариации длительности интервала времени между смешением индивидуальных растворов и выделением осадка бромистого серебра.

При полном отсутствии межсольватного обмена и достаточно резком различии в скоростях выделения бромидов из водного и ацетонового сольватов радиоактивность первой выделенной порции α_1 , характеризуемая числом отбросов механического счетчика импульсов, отнесенным к единице времени и массы, должна совпасть с активностью свидетеля α_0 , т. е. должно быть справедливым $\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = 1$. Если сравнивать α_1 не с α_0 , а с радиоактивностью α_∞ , соответствующей выделению водного и ацетонового галогенионов в количествах, пропорциональных их содержанию в смеси (равнораспределение), то при отсутствии обмена

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_\infty} = \frac{m_1 + m_2}{m_1}$$

где m_1 —масса водного брома и m_2 —масса ацетонового брома.

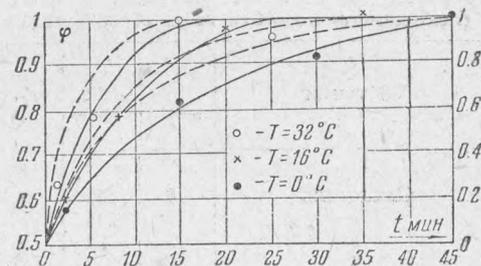
В опытах, изложенных в настоящей заметке, для единообразия брались $m_1 = m_2$, следовательно, без обмена $\frac{\alpha_1}{\alpha_\infty} = 2$.

Напротив, при полном обмене $\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$, т. е. в наших условиях $\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = 0,5$, а $\frac{\alpha_1}{\alpha_\infty} = 1$.

На фиг. 1 приведены кинетические кривые обмена для нескольких температур, причем по оси абсцисс нанесено время, по оси ординат $\frac{\alpha_\infty}{\alpha_1} = \varphi$, т. е. величина, которая в наших условиях при переходе от отсутствия обмена к полному обмену должна изменяться от 0,5 до 1,0. Пунктирные кривые на фиг. 1 получены при несколько иных условиях смешения.

В табл. 1 приведены более полные данные для нескольких точек одной кривой, причем в этом случае для каждой точки в таблице даются: № точки, время, число отбросов сверх фона n ,

$$\alpha_i \cdot 10^{-3}, \varphi = \frac{\alpha_\infty}{\alpha_i} \text{ и } \rho = \frac{\alpha_i'}{\alpha_\infty}.$$



Фиг. 1.

Далее для наглядности даны проценты превращения и проценты сохранения, вычисленные в предположении, что удельное содержание радиоброма в осадке точно передает степень приближения к равномерному путем обмена.

Таблица 1

Исходные растворы до смешения содержали по 0,024 г Br в 10 см³ (осаждалось по 0,016 г, т. е. 33% брома, содержащегося в отдельной порции)

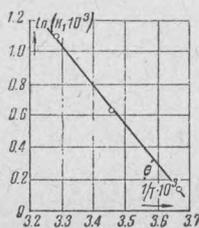
№ точки	t мин.	$\frac{1}{n}$ мин.	$\alpha'_2 \cdot 10^{-3}$	φ	ρ	% пре- вращ.	% сохра- нен.	Приме- чание
Свидетель	0	132	8,24	0,5	2	0	100	t° опыта
1	2	114	7,16	0,58	1,74	26	74	0°
2	15	81	5,05	0,82	1,22	76	24	
3	30	72	4,50	0,92	1,10	90	10	
4	75	65	4,10	1,01	0,99	101	0	

Благодаря упрощающим предположениям, сделанным при подсчете процента сохранения, последняя величина является нижним пределом истинного значения этой величины, следовательно, при 0° через 2 мин.

после смешения свыше 74% сольватов брома находится в состоянии, отличном от равновесного. Через 5 мин. эта величина будет еще больше 50% (не приведено в таблице); через 15 мин. свыше 24% и т. д. Основным неучтенным фактором, снижающим измеряемые отклонения от равномерного распределения, является обмен бромидом с осадком в момент его образования.

Таблица 2

Температура	k' в сек ⁻¹
273°	1,2
289°	1,9
305°	3,4



Фиг. 2.

Для бромистого серебра этот эффект исследовался Полесицким⁽³⁾. Легко показать, что временное течение обмена следует первому порядку. Значения констант скорости для температур: 0°, 16° и 32° даны в табл. 2.

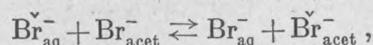
Из этой таблицы ясно, что температурный коэффициент скорости в общем невелик. Увеличение температуры на 32° меняет коэффициент скорости несколько меньше, чем в 3 раза.

Графическое изображение этих данных в координатах $\ln k'$ и $\frac{1}{T}$ показано на фиг. 2; из этого графика для E получаем примерно 5 000 кал/мол. Это даже для реакции в растворах величина аномально низкая, всего в 10 раз превышающая RT для этой температуры. При таком малом значении E и при нормальном значении k_{∞} реакция должна была бы идти при комнатной температуре моментально. Медленность ее обусловлена аномально малым значением k_{∞} . Действительно, подсчет по k_{273} дает для $k_{\infty 273}$ всего лишь 10^1 .

Полученные кинетические результаты неодинаково хорошо согласуются с двумя схемами, упоминавшимися в начале статьи.

Для первого из вариантов, при котором происходит перераспределение галоидиона между сольватами, без изменения строения и распределения по составу сольватных оболочек, при любом детальном механизме осуществления этого перераспределения, включая обмен галоидионами двух нераспавшихся сольватов, временной ход должен быть строго мономоле-

кулярным в силу постоянства концентрации сольватов любого типа. Так, например, если обмен галоидионами идет по уравнению:



т. е. по существу бимолекулярен, все же процесс будет протекать как квазимолекулярный, поскольку $Br_{acet}^- = \text{const}$; $Br_{aq}^- = \text{const}$, и это же справедливо для любого i -го Br_{aq}^- и Br_{acet}^- , характеризующегося своим числом или расположением молекул растворителя в сольвате. Строгая квазимолекулярность будет соблюдаться далее для любых, сколь угодно концентрированных растворов, не подчиняющихся законам идеальных растворов. Действительно, $[Ga_x]$, $[Ga_y]$ и т. д. войдут в постоянную скорости, а для $[G\check{a}_x]$, $(C\check{a}_y)$ и т. д. в кинетические уравнения будут входить величины, строго пропорциональные на всем протяжении их удельной концентрации, т. е. отношению:

$$\frac{[Br_x^-]}{[Br_x^-] + [Br_x^-]} \approx \frac{[Br_x^-]}{[Br_x^-]} ;$$

поскольку $[Br_x^-] \ll [Br_x^-]$, а физические и физико-химические свойства этих ионов тождественны, действующая масса будет точно соответствовать отношению чисел ионов в сольватах данного типа.

По этой же причине постоянные скорости прямой и обратной реакции k_1 и k_2 равны друг другу и тепловой эффект обмена равен 0.

В силу этого отпадут осложнения, неизбежные при $k_1 \neq k_2$, для температурной зависимости обратимой реакции первого порядка, и рост константы скорости с температурой должен быть экспоненциальным с точностью до поправочного слагаемого RT .

В случае, если запаздывание установления равновесия обусловлено медленностью образования смешанных сольватных оболочек, без весьма специальных допущений не получить ни строгой мономолекулярности, ни аррениусовой зависимости константы скорости от температуры в широком температурном интервале. На основании данных изучения кинетики одной системы с небольшим диапазоном вариации условий делать окончательные выводы нельзя. Но ясно, что в целом наблюдаемая кинетическая картина говорит в пользу первого варианта.

Особого внимания заслуживает необычайная малость константы k' . Даже если сравнивать не с статистически наиболее распространенным значением $k' \approx 10^{12} - 10^{14}$, а с величинами, обычными для малых E в растворах, с экстраполяцией по экспоненциальному закону (4,5), то все же k' по меньшей мере в 10^6 раз ниже значения, получаемого при такой же экстраполяции. Такие малые статические факторы совершенно необычны.

Это может объясняться квазимолекулярностью в духе рассмотренного выше примера, при которой наблюдаемая, не зависящая от температуры часть постоянной скорости будет иметь существенный смысл — постоянной второго порядка, помноженной на концентрацию соответствующего сольвата обычного брома. Более подробное обсуждение будет сделано в другом месте.

Институт химической физики
Ленинград

Поступило
16 XII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Брежнева и Рогинский, Acta Physicochimica, 6, 473 (1937); ЖФХ, 9, 2 (1937); Успехи химии, 7, 1503 (1938). ² Рогинский и Тартаковская, ДАН, XXIV, 710 (1939). ³ Полесицкий, ДАН, XXIV, 667 (1939). ⁴ Рогинский и Розенкевич, ЖФХ, I, 293 (1930); II, 415 (1931); SZ. f. phys. Chem., (B), 10, 47 (1930); 15, 103 (1934). ⁵ Laidler a. Hinshelwood, Journ. Chem. Soc. London, 858 (1938); Raine a. Hinshelwood, Ibid., 1378 (1939); Fairclough a. Hinshelwood, Ibid., 1573 (1937).