

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. КАРПАЧЕВА и А. РОЗЕН

**ОБМЕН НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ С ЖИДКОЙ ВОДОЙ, СПИРТОМ  
И ГАЗООБРАЗНЫМ КИСЛОРОДОМ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 VIII 1950)

В работах <sup>(1,2)</sup> рассмотрены результаты исследования кислородного обмена между рядом окислов и водяным паром (при повышенной температуре). В настоящей заметке содержатся некоторые данные об обмене контактов с жидким кислородом, спиртом и газообразным кислородом. Здесь представляла интерес степень подвижности кислорода окислов, особенно при комнатной температуре, исследование которой может пролить свет на поведение некоторых минералов в естественных условиях.

Обмен контактов с водой и спиртом. Хорошо просушенные контакты заливались водой, содержащей  $O^{18}$  (прямой обмен), или бидистиллатом (обратный обмен) и оставлялись на некоторое время (от 12 до 200 час.) при комнатной температуре. Измерялась плотность воды, оставшейся непоглощенной контактом, затем выделившейся при комнатной температуре при продувании азотом и, наконец, извлеченной при более высоких температурах ( $60-105^\circ$ ). Результаты измерений приведены в табл. 1. Оказалось, что при комнатной температуре эффективно обменивались с водой хромово-алюминиевый контакт, активная окись алюминия (образец дегидратационного контакта), активная окись цинка (образец дегидрогенизационного контакта) и силикагель. Скорость обмена, естественно, была ниже, чем в случае реакции с паром при высоких температурах.

Обменная реакция  $MeO^{16} + H_2O^{18} = MeO^{18} + H_2O^{16}$  идет, повидимому, через образование и распад гидратов. При высоких температурах это обычно неустойчивые гидраты <sup>(2)</sup>. В условиях описанных здесь опытов с жидким кислородом окислы образуют химически устойчивые гидраты, которые, однако, также являются подвижными в том смысле, что они непрерывно обмениваются кислородом с жидким кислородом. Механизм этого обмена также, возможно, связан с образованием — распадом гидратов.

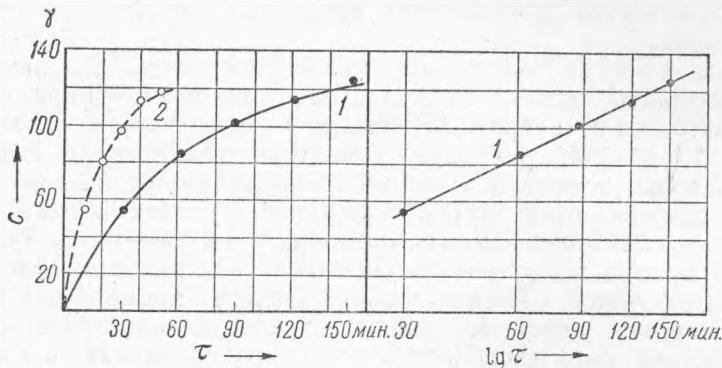
Было проведено также несколько опытов по обмену контактов с двумя органическими жидкостями — этиловым спиртом и уксусной кислотой (см. табл. 1). Методика отличалась от описанной тем, что спирт после обмена с контактом, содержащим  $O^{18}$ , восстанавливается водородом на кобальт-ториевом катализаторе при  $700^\circ$ ; анализировалась полученная при этом вода. Результаты опытов оказались примерно такими же, как и при обмене с водой. Это свидетельствует о том, что некоторые окислы уже при комнатной температуре способны образовывать нестойкие соединения не только с водой, но и с другими жидкостями, в частности со спиртом.

Обмен с газообразным кислородом. Обмен окисных контактов с газообразным кислородом изучался в 1940 г. <sup>(3)</sup> и в 1949 г. <sup>(1, 4)</sup>. В наших экспериментах, как правило, изучалась передача

Таблица 1

## Обмен некоторых контактов с жидкостями

Контакт	Вес в г	Жидкость		Исходная концентр. $O^{18}$ в жидкостях или контактах, в $\gamma$	Непоглощенная жидкость		Жидкость, выделившаяся при отсасывании				
		название	см <sup>3</sup>		см <sup>3</sup>	изм. концентр. $\Delta\gamma$	без нагрева		см <sup>3</sup>	$\Delta\gamma$	
							см <sup>3</sup>	$\Delta\gamma$			
а) Прямой обмен с водой											
$Al_2O_3 \dots$	30	$H_2O$	50	560	8,5	39	6	133	32	не измер.	
Хромоалюм.	40	$H_2O$	25	560	8,5	18	—	—	16	$\sim 30$	
Силикагель	56,5	$H_2O$	20	530	—	—	3,5	132	14	188	
$ZnO \dots$	10,5	$H_2O$	8	560	4,0	27	4,0	42	—	—	
$CaCO_3$	50	$H_2O$	30	320	25	5	5	8	—	—	
б) Обратный обмен											
$Al_2O_3 \dots$	30	$H_2O$	20	$\sim 300$	—	—	18,5	14	—	—	
$Al_2O_3 \dots$	30	$C_2H_5OH$	50	$\sim 300$	10	9	19	9	16	9	
$ZnO \dots$	10	$C_2H_5OH$	25	$\sim 138$	16	9,5	—	—	—	—	
$TiO_2 \dots$	52	$CH_3COOH_3$	20	50	10	7	5,7	—	7	7	

Рис. 1. Количество кислорода, выведенное из контакта ( $\gamma$ /г);  
1 — при обмене кислорода, 2 — с водяными парами

$O^{18}$  от контакта к газообразному кислороду. Опыты производились динамическим методом. Кислород после обмена сжигался с водородом известной плотности, после чего измерялась плотность полученной воды. Примерно таким же методом (но с прямым обменом) Морита нашел<sup>(3)</sup>, что обмен с окисью марганца протекал, начиная с  $300^\circ$ ; при  $400^\circ$  около 20%  $O^{18}$  уходило из кислорода в контакт. На окиси меди при  $600^\circ$  переходило в контакт около 10%  $O^{18}$ , однако автор<sup>(3)</sup> отнес этот результат за счет ошибки измерения\* и считал, что обмена с окисью меди не происходит. Мы обнаружили, однако, что при  $800^\circ$  имеет место заметный обмен; это наблюдение подтверждается также опытами с применением циркуляционной методики исследования<sup>(4)</sup>.

Таким образом, вывод Морита оказался ошибочным. Мы исследовали также обмен газообразного кислорода с другими веществами при тех же и более низких температурах и установили, что с естественным минералом — дунитом, обмен происходит при  $800^\circ$ , пятиокись ванадия обменивается при  $450^\circ$ , мел при  $350^\circ$ , а двуокись марганца

\* Действительно, ввиду низкого содержания  $O^{18}$  в исходной воде (10–20  $\gamma$ ) при 10% обмена изменение плотности воды (2–3  $\gamma$ ) находилось в пределах ошибки эксперимента.

реагирует уже при  $70-80^\circ$  (см. табл. 2). При  $700^\circ$  обмен кислорода с двуокисью марганца идет весьма энергично: за 120 мин. был снят практически весь  $O^{18}$ , ранее введенный в контакт при обмене с водяным паром (см. рис. 1, 1). Скорость обмена изменялась примерно по тому же закону ( $g \sim \ln t$ ), как и при обмене с паром (рис. 1, 2), но величина ее была значительно меньшей.

Таблица 2

Обмен газообразного  $O_2$  и воздуха с различными контактами

№ опыта	Т-ра в $^\circ\text{C}$	Время соприкосновения в сек.	Продолжительность реакции в мин.	$C^H_K$	Разность концентр. в $\gamma$	$\gamma \Delta p$	Скорость обмена		Примечание
							$\gamma/\text{г} \cdot \text{мин.}$	в $\gamma$ на 1 г реагента за 1 сек. соприк.	
О к и с ь м е д и									
280	800	1,0	100	49	42	0	—	—	Воздух
473	800	3,36	25	131	124	4,7	0,106	1,4	Кислород
474	800	7,65	60	128	121	8	0,06	1,04	"
Ш а м о т									
257	800	1,0	120	30	23	0	—	—	—
Д у н и т									
36	500	1,14	41	17	10	4	0,0316	3,56	Воздух
П я т и о к и с ь в а н а д и я									
369	350	10	30	79	70	0	—	—	Воздух
370	450	1	20	79	72	8	0,117	8	"
371	450	5	20	77	68	2,5	0,047	0,5	Кислород
Активная двуокись марганца (разные образцы)									
82	50-75	5	125	92	85	0	—	—	Воздух
125	70-80	0,93	42	450	443	1,5	0,056	1,6	"
164	250	1,5	60	416	409	4	0,0666	2,66	"
344	250	1	40	260	253	0	—	—	"
345	250	1	30	260	251	0	—	—	Кислород

Необходимо отметить, что исследование обмена динамическим методом с последующим анализом движущегося реагента имеет существенный недостаток: для того чтобы изменение содержания  $O^{18}$  в движущемся реагенте (кислород, пар) достигло измеримой величины, необходимо значительное время соприкосновения этого реагента с контактом; в противном случае переход  $O^{18}$  в газовую фазу может остаться необнаруженным. Этот факт виден в опытах на окиси меди, где обмен стал заметен только при времени контакта в 3,5 и 7,6 сек.

Не исключено, что при длительном соприкосновении кислород окислов обменивается с воздухом и при комнатной температуре, однако существующими аналитическими методами это крайне трудно установить. В частности, возможен обмен между кислородом воздуха и мелом. Интересно, что такой обмен мог бы быть причиной известной разницы (7  $\gamma$ ) в составе кислорода воды и воздуха (если константа равновесия обменной реакции  $\text{CaCO}_3 + O_2$  достаточно близка к 1).

Просушивая контакты после введения  $O^{18}$ , мы не удаляли следов воды. Это могло сказаться на скорости обмена (<sup>2</sup>), хотя количество оставшейся воды и было ничтожным, так как следы воды могут играть роль своеобразного катализатора — переносчика кислорода гидратным механизмом. В частности, к такому выводу можно было бы

притти на основании опытов Ф. Вайнштейна и Г. Туровского (5), которые, просушив  $MnO_2$  под вакуумом под  $550^\circ$ , не обнаружили обмена между  $MnO_2$  и кислородом при  $350^\circ$ . Однако, как показали исследования Роде, Кузнецова и др. (6),  $MnO_2$  начинает отдавать кислород уже при температуре  $350^\circ$ , а некоторые образцы ее при  $500-530^\circ$  полностью переходят в  $Mn_2O_3$ . Весьма вероятно, что при вакуумной сушке в процессе „раскисления“  $MnO_2$  наиболее активный кислород отсасывался, что не могло, разумеется, не сказаться на активности контакта и, следовательно, на полученных результатах. Кроме того, при пропускании кислорода следы воды могут постепенно „выдуваться“ из катализатора, после чего реакция должна идти без участия воды. Таким образом, роль следов воды нельзя еще считать полностью установленной.

Интересно сопоставление реакционной способности окислов по отношению к обмену с кислородом и окислению. К сожалению, для этого еще мало данных. Поэтому в качестве характеристики окислительной способности контакта мы приняли наиболее низкую температуру, при которой он способен эффективно работать. Из табл. 3 видно, что энергичные окислительные контакты наиболее активно обмениваются с кислородом газовой фазы. Это заставляет предполагать наличие связи между подвижностью кислорода в решетке контакта и каталитической способностью последнего и до известной степени подтверждает высказанное ранее предположение о непосредственном участии контакта в окислительных реакциях.

Таблица 3

Активность окислов по отношению к обмену с кислородом и к окислительным реакциям

Контакт	Т-ра окисления на контакте в $^\circ C$	Т-ра обмена в $^\circ C$	Скорость обмена в $\gamma/g \cdot \text{мин.}$			
			$\tau = 1 \text{ сек.}$	$\tau = 1,5 \text{ сек.}$	$\tau = 3 \text{ сек.}$	$\tau = 7 \text{ сек.}$
$MnO_2$ . . . . .	Комнатная	50—80	0,288			
		250		0,332		
		700		2,3		
$CuO$ . . . . .	600—800	800		Обмен не заметен		
		350—450	0,58	0,106	0,06	
$V_2O_5$ . . . . .		350		Обмен не заметен		
		450		—	—	0,047

Таким образом, можно сделать следующие выводы: кислород активных окислов подвижен и может обмениваться как с водой, так и с газообразным кислородом. При достаточно высоких температурах происходит полный обмен. Некоторые окислы обмениваются с водой также при комнатной температуре, т. е. способны к обмену в естественных условиях. Способность кислорода контакта к обмену с водяными парами и газообразным кислородом связана с каталитической активностью контакта.

Поступило  
31 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Карпачева и А. Розен, ДАН, 68, 1097 (1949). <sup>2</sup> С. Карпачева и А. Розен, ДАН, 75, № 1 (1950). <sup>3</sup> N. Mogita, Bull. Chem. Soc. Jap., 14, 520 (1939). <sup>4</sup> G. Allen and L. Landers, Nature, 164, 14 (1949). <sup>5</sup> Ф. Вайнштейн и Г. Туровский, ДАН, 72, 297 (1950). <sup>6</sup> Е. Роде, Изв. сект. физ.-хим. анализа, 12, 58, 264 (1949).