

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член Академии наук Латв.ССР Л. ЛЕПИНЬ, А. ТЕТЕРЕ, А. ШМИТ

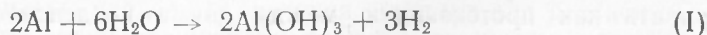
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ

Если в реакциях взаимодействия водных растворов кислот с металлами и можно усматривать первенствующую роль в них ионов водорода и изображать эти реакции схемами, включающими ион водорода, то при рассмотрении реакций $Me + H_2O$ активная роль ионов водорода исключается. Реакция между металлом и водой имеет значение и при взаимодействии многих металлов с водными растворами нейтральных солей, не подвергающихся гидролизу, а следовательно, и не меняющих существенно процесса ионизации воды, в чем мы убеждаемся или измеряя активность ионов водорода в этих растворах, или сравнивая потенциалы выделения водорода при электролизе воды и водных растворов нейтральных солей. Как показали П. П. Туров и Е. М. Скобец (¹), эти потенциалы равны и отличаются от потенциала водорода в концентрированных кислотах (почти на 0,5 в).

Изучение реакций взаимодействия с водой большинства металлов затрудняется тем, что они протекают или слишком быстро (щелочные, щелочноземельные металлы) или, наоборот, слишком медленно. И то и другое сильно осложняет измерения. Медленное течение этих реакций в ряде случаев обусловлено тем, что поверхность металла при первом же его контакте с воздухом покрывается пленкой окисла, нерастворимого в воде, и реакция с водой тормозится, характеризуясь как бы бесконечно длинным «индукционным периодом». В крайнем случае процесс протекает лишь в местах изъема этой пленки или на участках ее, пронизанных открытыми порами. А поэтому действие кислот (а также щелочей) на металл во многих случаях может быть сведено не столько к изменению механизма реакции металл + раствор, сколько к разрушающему действию их на защитную пленку окисла с превращением его с той или иной скоростью в растворимые в воде соединения металла.

Отсюда следует также, что изучение собственно взаимодействия металлов с водой в обычных условиях должно сильно затрудняться присутствием кислорода, конкурирующего с водой в процессе окисления металла, причем в общем случае роль кислорода, очевидно, может быть как тормозящей, так и ускоряющей общий ход окисления, в зависимости от скорости, с какою металл реагирует с водой и с кислородом.

По своему положению среди металлов алюминий мог бы быть весьма благодарным объектом для исследования механизма реакций металлов с водой, так как он находится на грани между активнейшими металлами начал периодов системы элементов и остальными металлами, а с другой стороны, согласно ряду напряжений, характеризуется в обычных условиях достаточно высоким значением свободной энергии перехода ионов металла из металлической фазы в фазу раствора, в соответствии с чем реакция



должна идти до конца. Однако, в силу бесконечно длинного периода торможения, обусловленного вышеуказанной причиной, эта реакция практически не наблюдается при низких температурах на массивных кусках алюминия (пластинки, стержни, проволока). Очень длительное время

требуется и для начала реакции порошкообразного алюминия с водой. Поэтому для изучения реакции $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$ в нашей работе был применен коллоидальный алюминий, приготовленный по несколько измененному

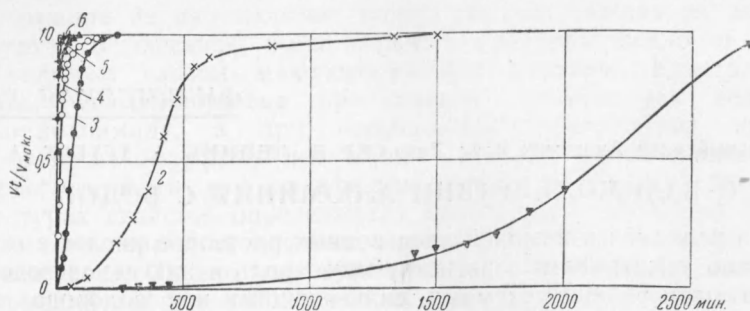


Рис. 1. Кинетика взаимодействия алюминия с водой. 1—0°, 2—20°, 3—40°, 4—60°, 5—80°, 6—100°

методу Сведберга в атмосфере водорода, не содержавшего заметных следов кислорода.

Главной целью нашего исследования было получить кинетические данные, на основании которых можно было бы подойти к реакции металл + вода, не отходя от идеи о полной аналогии процессов воздействия металлов на водные растворы электролитов с электродными процессами, идущими при электролизе или в гальванических элементах, а имея в виду более общие принципы, связывающие воедино реакцию взаимодействия воды с химическими элементами вообще. К изучению реакции $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$ нас побуждали также и некоторые результаты наших исследований окисления (коррозии) алюминия кислородом в водных растворах нейтральных солей (2).

Полученные гидрозолы алюминия, желто-бурые в проходящем и сероватые в отраженном свете, содержали значительную долю очень грубо дисперсной фракции; последняя удалялась путем отстаивания, но тонкая суспензия оставалась в смеси. В таком высокодисперсном состоянии алюминий уже при обыкновенной температуре энергично реагирует с водой. Для получения менее окисленных золь (суспензий) диспергирование велось при 0° в непрерывном потоке жидкости. Распылению подвергался металл с содержанием Al 99,95%. После приготовления золи перекачивались в реакционные сосудики, находившиеся в термостате при заданной температуре, которая поддерживалась от ультратермостата. Содержимое реакторов перемешивалось при помощи магнитных мешалок. Скорость процесса взаимодействия металла с водой измерялась по объему выделявшегося водорода.

На рис. 1 приведены построенные по данным одной из серий опытов графики окисления водой золь — суспензий алюминия при различных температурах. На оси ординат отложено отношение объема водорода (v_t), выделившегося ко времени t , к общему объему полученного водорода (v_{\max}), что соответствует доле окисленного металла за то же время. Как видно из рис. 1, все кривые характеризуются наличием перегиба, откуда явствует, что скорость выделения водорода в начальной стадии процесса постепенно возрастает, достигает определенного максимума и к концу реакции падает. Металл полностью окисляется.

Имея в виду, что реакцию между металлом и водой можно рассматривать как протекающую между двумя конденсированными фазами, можно было ожидать, что она должна подчиняться обобщенному уравнению химической кинетики гетерогенных процессов, молекулярно-статистический вывод которого был недавно дан Б. В. Ерофеевым (3), а именно:

$$v_t/v_{\max} = 1 - e^{-k't^n}, \quad (1)$$

где k' — константа скорости реакции при данной температуре, n — постоянная, при целочисленном значении ≥ 2 , могущая характеризовать место протекания реакции на частицах металла. Двукратным логарифмированием уравнение (1) приводится к линейному виду

$$\lg \left\{ -\lg \frac{v_{\max} - v_t}{v_{\max}} \right\} = \lg k - n \lg t \quad (2)$$

и может быть легко проверено (см. рис. 2).

Принимая во внимание несовершенство эксперимента, связанное с трудностью достижения термического равновесия к началу реакции и с колебаниями в степени дисперсности и в начальном содержании в золе продуктов окисления, а также то обстоятельство, что гидрозоль алюминия очень чувствителен к различным примесям, например добавка к водороду O_2 или CO_2 сильно задерживает реакцию с водой, — можно считать, что опытные данные, полученные нами, удовлетворяют уравнению (1), причем для температур от 0° до 60° постоянная n оказывается близкой к 2, для температур выше 60° n близко к 0,5. Прямая для 60° рис. 2 имеет точку перелома примерно в средней части; для верхней ветви n остается равным $\sim 2,0$, для нижней $\sim 0,5$. Переход к показателю 0,5 при t означает, очевидно, переход реакции из области кинетической в область

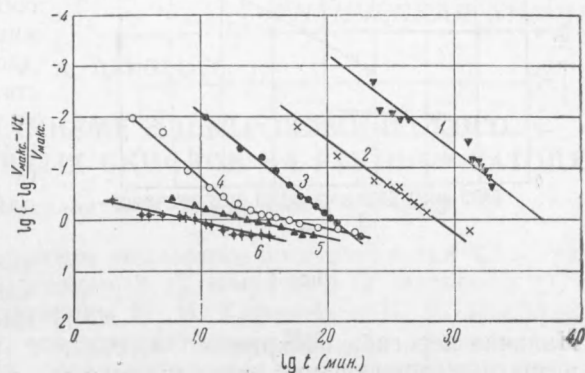


Рис. 2. Проверка обобщенного уравнения кинетики $v_t = v_{\max} (1 - e^{-kt^n})$. 1— 0° , 2— 20° , 3— 40° , 4— 60° , 5— 80° , 6— 100°

Таблица 1

Данные по кинетике взаимодействия суспензий алюминия с водой

v_{\max}	t°	n	$\lg k$	$k \cdot 10^3$
9,14	0	1,89	-6,95	0,0032
10,15	20	1,80	-5,25	0,0056
10,30	40	2,0	-4,65	0,089
10,15	60 (I)	2,1	-3,0	1,0
	(II)	0,54	-0,92	120,2
7,60	80	0,57	-0,78	166,0
8,20	100	0,55	-0,52	302,0

диффузионную. Согласно предпосылкам при выводе уравнения (1), постоянная n , равная 2, свидетельствует о том, что центрами реакции являются грани кристалликов твердого тела, а также, что в поверхностном слое его имеется постоянное число электронов, необходимое для протекания реакции. Названные геометрические элементы поверхности частиц золя или суспензии, таким образом, оказываются наиболее благоприятными для прикре-

пления и соответствующей ориентации молекул воды у поверхности металла. Это имеет весьма существенное значение при низких температурах.

В табл. 1 сопоставлены найденные значения констант для различных температур, из которых видно, что скорость реакции при низких температурах характеризуется высоким температурным коэффициентом; при более высоких температурах этот коэффициент незначителен.

На рис. 3 представлен график для $\lg k$ как функции обратной температуры. Подсчет энергий активации для двух обнаруженных областей зависи-

мости константы скорости реакции алюминия с водой от температуры приводит в случае низких температур к величине равной ~ 30000 кал. на моль выделенного H_2 , для более высоких температур ~ 4500 кал. Таким образом, и эти величины указывают на то, что при температурах ниже 60° медленной стадией процесса является стадия взаимодействия металла с водой, при высоких температурах — диффузия. Интересно отметить различие в свойствах твердых продуктов реакции. До 40° имеем очень устойчивые молочно-голубые золи гидроксиды алюминия; выше 40° получают белые осадки. Такое отличие в свойствах продуктов окисления металла также способствует переходу реакции из кинетической области в область диффузионную. При высоких температурах продукт реакции не «пептизируется» и в большей степени препятствует протеканию реакции, обволакивая частицы металла.

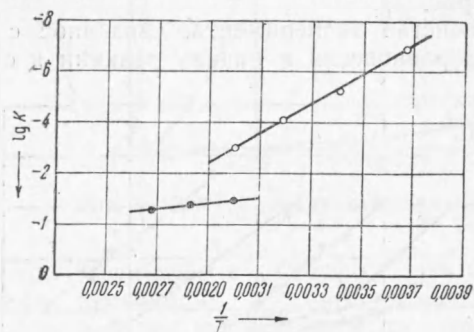
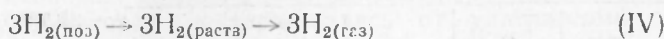
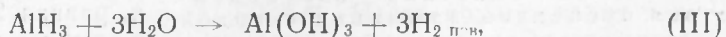


Рис. 3

Наличие перегиба на кривых v_t/v_{\max} , t может быть истолковано как результат образования промежуточного нестойкого продукта. Однако значительная величина энергии активации выделения водорода, которую, очевидно, следует отождествить с энергией разложения этого промежуточного продукта, и та роль, которую в протекании реакции играет геометрический фактор ($n=2$), говорят в пользу того, что этот промежуточный продукт нестойк, главным образом, по отношению к воде. А таким может быть только гидрид алюминия. Поэтому реакцию (I) протекающую между гранями кристаллов металла и комплексом надлежащим образом ориентированных молекул воды, можно разбить на следующие основные стадии:



При низких температурах наиболее медленной стадией является стадия разложения гидрида (III), при высоких температурах стадией, определяющей общую скорость процесса, становится стадия десорбции и диффузии молекулярного водорода (IV).

Указанный ряд промежуточных реакций, конечно, нельзя ожидать для всех металлов, реагирующих с водой, так как гидриды металлов различаются по характеру и энергии связи между атомами водорода и металла. Но что образование их при реакциях металлов с водой должно иметь место, так же, как это мы наблюдаем при реакциях неметаллов с водой, на основании изложенных данных нам кажется весьма вероятным. В нашей лаборатории проводятся сейчас опыты с земем цинка.

Институт химии
Академии наук Латв.ССР

Поступило
15 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. П. Туров, Е. М. Скобеч, ЖФХ, 24, 694 (1950). ² Latv. PSR Zinātņu Akad. Vestis, 28, 95 (1949); 35, 35 (1950); 43, 277 (1951); 48, 1095 (1951); 49, 1239, 1253 (1951). ³ Б. В. Ерофеев, ДАН, 52, 515 (1946).