

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член Академии наук Латвийской ССР Л. ЛЕПИНЬ и А. ТЕТЕРЕ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦИНКА С ВОДОЙ

Подобно алюминию (1), цинк, взятый в виде массивного куска, лишь крайне медленно реагирует с водой, что в основном зависит в обычных условиях от наличия на поверхности его защитной (нерастворимой в воде) пленки из его окиси, гидроокиси или основного карбоната. Однако чем чище поверхность цинка и чем больше отношение поверхности к объему металла, т. е. чем выше степень его раздробленности, тем легче наблюдается реакция $Zn + H_2O$.

Для исследования кинетики этой реакции, как и в случае алюминия, были приготовлены по несколько видоизмененному методу Сведберга гидрозолы цинка в идентичных с гидрозолем алюминия условиях, а именно, путем электрического распыления в непрерывном потоке жидкости в атмосфере водорода при пониженной температуре (обычно 0°).

Гидрозолы цинка с внешней стороны весьма сходны с гидрозольями алюминия, отличаясь от последних несколько большим содержанием грубодисперсной фракции (которую можно частично удалить отстаиванием) и еще большей трудностью получения в достаточных для исследования концентрациях. Как и гидрозолы алюминия, они довольно быстро окисляются водой с выделением водорода. Гидрозолы гидроокиси цинка в большинстве случаев быстро коагулируют (быстрее гидрозолей гидроокиси алюминия).

Реакция окисления водой зольей цинка может быть прослежена или путем определения изменения концентрации металлического цинка иодометрически или по объему выделяющегося водорода. В настоящей работе был применен волюмометрический метод. Все опыты проводились в атмосфере водорода с постоянным перемешиванием реакционной смеси с помощью магнитных мешалок.

На рис. 1 приведены кривые выделения водорода во времени, полученные из нескольких серий опытов при температуре 20, 30, 40, 50, 60 и 70° (при 20° — из двух опытов); по оси ординат отложено отношение объемов водорода, выделенного ко времени $t(v_t)$, к максимальному объему водорода (v_{max}), эквивалентному общему количеству окисленного металла. v_{max} определялось или непосредственно или рассчитывалось на основании иодометрических определений цинка в еще непрореагировавших золях. В некоторых случаях между этими двумя определениями были расхождения, что указывало на наличие остаточного количества металла в системе (при этом и цвет осадков был более темным); в таких случаях для дальнейших расчетов бралась первая цифра. Степень воспроизводимости результатов вообще была ниже, чем в случае алюминия, что видно и по большему разбросу точек (см. рис. 1).

Как видно из графика рис. 1 А, характер кривых окисления цинка водой резко отличается от S-образных кривых окисления водой алюминия (1): на них не выражен период начального ускорения, столь характерный для гидрозолей алюминия.

Как и в случае алюминия, полученные данные по окислению цинка водой были подвергнуты дальнейшей обработке с целью выяснения вопроса о подчинении этого процесса обобщенному уравнению кинетики реакций в конденсированных системах, данному Б. Е. Ерофеевым (2), а именно:

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

где k' — константа скорости, а n — постоянная, могущая характеризовать место протекания реакции на частицах металла. После некоторого

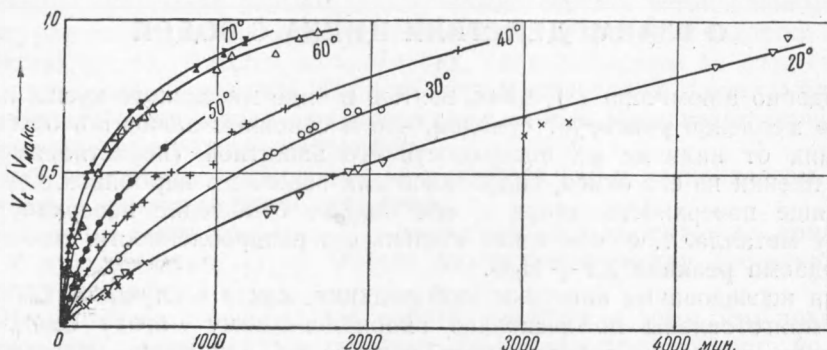


Рис. 1 А

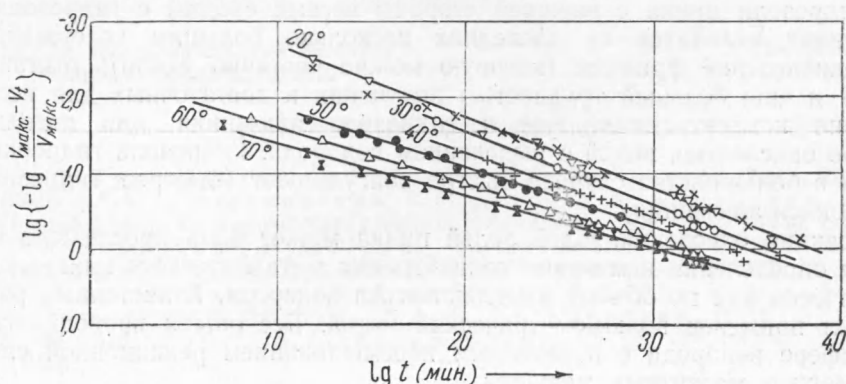


Рис. 1 Б

преобразования и двукратного логарифмирования это уравнение приводится к виду:

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

Как видно из рис 1 Б, в пределах ошибок опыта выполняется линейное соотношение между $\lg \left\{ -\lg \frac{v_{\max} - v_t}{v_{\max}} \right\}$ и $\lg t$ во всем интервале исследованных температур. Графическое определение постоянных k и n приводит к значениям, представленным в табл. 1, из которой видно, что значение n меняется с температурой: при более низких температурах оно стремится к 1, а при более высоких, повидимому, к 0,5.

Таблица 1

Данные по кинетике взаимодействия гидрозолей цинка с водой

v_{\max} см ³	t°	n	$-\lg k$	k
1,92	20	0,96	3,65	0,00022
1,90	30	0,94	3,4	0,0004
3,50	40	0,91	3,03	0,00093
6,56	50	0,80	2,65	0,00224
3,50	60	0,76	2,35	0,00446
8,20	70	0,69	2,05	0,0089

Уравнению вида (1) с показателем n при t , равным 1, подчиняются, как известно, многие мономолекулярные реакции, например реакции разложения. Значение $n = 0,5$ в уравнении (1) может означать, что суммарный процесс регулируется диффузией сквозь толщу растущей пленки из нерастворимых продуктов окисления. В промежуточных областях температура реакции как бы следует некоторому дробному порядку (если только в данном случае, т. е. в случае конденсированных систем, вообще можно говорить о том или другом «порядке» реакции). Такой характер процесса окисления водой резко отличает гидрозолы цинка от гидрозолей алюминия, кинетика окисления которых водородом подчиняется уравнению (1) с $n \cong 2$ при низких температурах, с резким переходом в диффузионную область при более высоких температурах, начиная от $\sim 60^{\circ}$.

Если исходить из предпосылок, сделанных при выводе уравнения (1), которых мы и придерживались при интерпретации данных, полученные с гидрозолями алюминия, то следует считать, что для осуществления процесса выделения водорода из воды алюминием важен геометрический фактор распределения молекул воды у граней кристаллитов металла. На основании этого, а также на основании высокой энергии активации ($\sim 30\,000$ кал) можно было принять, что реакция протекает в три основные стадии: сначала образуются гидроокись и гидрид металла, затем нестойкий по отношению к воде гидрид разлагается водой на гидроокись и водород, который в конце концов и выделяется в газообразную фазу. Стадией, определяющей скорость всего процесса при низких температурах, является вторая: стадия разложения водой гидроксида алюминия как промежуточного продукта со значительной энергией связи между атомами водорода и металла.

Такое же предположение о наличии по меньшей мере трех стадий реакции можно сделать и относительно процесса взаимодействия гидрозолей цинка с водой.

Но поскольку и ход кривых v_t/v_{\max} , t и значение постоянной n , приближающееся к 1 при низких температурах, отличаются от таковых для алюминия, следует думать об ином характере промежуточного продукта в этой реакции, ином характере гидроксида цинка. Этот гидрид, очевидно, значительно менее стоек, чем гидрид алюминия, и для разложения его не требуется воздействия воды.

Для реакции между цинком и водой намечаются, таким образом, следующие три стадии:

1. $2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnH}_2$.
2. $\text{ZnH}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_{2\text{поверхн}}$.
3. $\text{H}_{2\text{поверхн}} \rightarrow \text{H}_{2\text{раствор}} \rightarrow \text{H}_{2\text{газ}}$.

Гидрид цинка * разлагается непосредственно.

* Фигурирующие в данных схемах гидриды металлов, конечно, не обязательно должны быть объемными фазами, это могут быть и поверхностные фазы (поверхностные соединения).

Отличия характера взаимодействия цинка с водой от характера взаимодействия алюминия с водой можно было ожидать а priori как на основании сведений о характере гидридов этих металлов (правда, пока еще довольно скудных), так и на основании положения этих элементов в периодической системе Менделеева или, что то же, исходя из электронной структуры их атомов. Алюминий — элемент начала периода, цинк — элемент середины периода, находящийся за триадой 8-й группы, элемент с законченной *d*-оболочкой электронов.

К аналогичному выводу о ходе реакции $Zn + H_2O$ приводит и анализ зависимости константы скорости выделения водорода от температуры. На рис. 2 эта зависимость представлена в виде $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, поскольку можно думать, что непосредственно применимо уравнение Аррениуса

$$k' = ce^{-Q/RT}, \quad (4)$$

где *c* — постоянная. Энергия активации *Q* на основании этого соотношения исчисляется в ~ 15 000 кал. на моль выделившегося водорода,

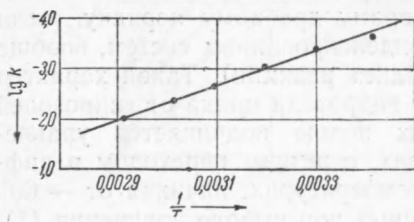


Рис. 2

т. е. вдвое ниже, чем в случае алюминия, и может быть отождествлена с энергией связи между атомами водорода и цинка. Эта связь, таким образом, действительно много слабее, чем связь между атомами алюминия и водорода.

Резюмируя все изложенное, можно считать, что и на случае цинка подтверждаются основные черты взаимодействия металлов с водой. Это взаимодействие ведет не только к образованию гидроксидов, но и к образованию гидридов металлов, причем в зависимости от характера и энергии связи $Met : H$, от отношения гидрида к воде, а также от возможности проникновения водорода внутрь пространственной решетки металла, с соответствующей задержкой выделения водорода, эта реакция совершается с различной скоростью, приводя или не приводя в дальнейшем к образованию свободного водорода. Возможно, что в исследованном нами случае цинка реакция не вполне доходит до конца, так как осадки во многих зольях долгое время сохраняют темную окраску и иодометрируются.

Поступило
13 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Лепинь, А. Тетере, А. Шмит, ДАН, 88, № 5, 871 (1953). ² Б. Е. Ерофеев, ДАН, 52, 515 (1946).