

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член АН Латв. ССР Л. К. ЛЕПИНЬ

О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ВОДОЙ

В работах (1,2) было высказано предположение, что в первой стадии реакции между металлом и водой, приводящей к выделению водорода, наряду с гидроксидом образуется нестойкий термически или по отношению к воде гидрид металла по схеме



При высокой степени раздробленности металла (суспензия, золь) реакция подчиняется уравнению

$$\alpha_t = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

где α_t — доля металла, прореагировавшая ко времени t ; k — константа скорости; n — постоянная; согласно предпосылкам, принятым при выводе уравнения (1) (3) должна быть $n \geq 2$ в соответствии с геометрическим толкованием n как константы, указывающей, на каких геометрических элементах поверхности развивается реакция.

Уравнение (1) рассматривается как обобщенное уравнение формальной кинетики гетерогенных реакций в конденсированных системах, к которым, несомненно, может быть причислена и реакция между металлом и водой. Однако в работах (1, 2) были найдены значения постоянной $n \leq 2$, а именно: $n = 2$ при окислении водой суспензий (золей) алюминия при низких температурах; $n = 1$ при окислении водой при низких температурах суспензий (золей) цинка и $n \rightarrow 0,5$ при окислении названных металлов водой при более высоких температурах (выше 60°). Отсюда следует, что не все предпосылки, принятые при выводе уравнения (1), оправдываются в случае реакций металл + вода, и встает вопрос о выводе этого уравнения применительно к этим реакциям.

Принимая высказанные выше положения, можно считать, что скорость реакции металл + вода должна быть прежде всего пропорциональна наличной массе металла (разумеется, при сохранении постоянства общего числа его частиц в суспензии), поскольку в рассматриваемом случае массой в каждый данный момент определяется не только объем всей металлической фазы, но и суммарная поверхность раздела металл — вода, уменьшающаяся по мере течения реакции.

Далее, поскольку процесс взаимодействия между металлом и водой (как и другими неметаллическими жидкостями или растворами) не есть процесс просто растворения металла в воде, но химическая реакция, связанная с изменением энергетического состояния электронов в поверхностном слое, а в исследованных случаях и с потерей металлической фазой соответствующего числа электронов скорость этой реакции должна зависеть от наличия в зоне реакции (зоне образования гидридов) определенного числа электронов (C_{el}), принимающих участие в образовании гидридной связи и переходящих в другую фазу.

Кроме того, если на границе раздела фаз происходит накопление нерастворимых ни в одной из фаз конечных продуктов реакции, соз-

дающих препятствия для диффузии, скорость процесса в определенной области температур должна зависеть также от толщины слоя σ образующихся продуктов реакции.

Таким образом, скорость взаимодействия металла с водой можно выразить уравнением

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_1 (m_0 - m) C_{el}}{\sigma} \quad (2)$$

где m_0 — начальная масса металлической фазы, при неизменном числе частиц n_0 металла равная $n_0 \omega_0 \rho$ (ω_0 — начальный средний объем частиц, ρ — плотность металла); m — масса металла, прореагировавшая ко времени t и равная $n_0 \omega \rho$ (ω — убыль объема частиц ко времени t); k_1 — константа, зависящая от температуры, строения поверхностных слоев металла и воды и в общем случае от коэффициентов диффузии. Для решения уравнения (2) нужно знать характер изменения величин C_{el} и σ от времени.

Имея некоторые представления о строении и свойствах гидридов металлов, можно сделать вывод и о возможных изменениях в состоянии и числе электронов в зоне реакции. По характеру связи гидриды металлов можно разбить на три главные группы: 1) с более резко выраженным солевым характером, т. е. содержащие отрицательный ион водорода (Me^+H^-); 2) со свойствами, определяемыми ковалентной связью ($Me:H$) и 3) с более резко выраженными кислотными свойствами (Me^-H^+). Из них наиболее разлагаемы водой гидриды первого типа, а наиболее стойки должны быть, повидимому, гидриды третьего типа (подобные гидридам неметаллов). Гидриды же второго типа занимают промежуточное положение, отличаясь к тому же меньшей термической устойчивостью. В соответствии с этим можно предполагать, что у металлов, дающих гидриды первого типа, не может достигаться равновесное значение концентрации электронов в зоне реакции, и при контакте таких металлов с водой число электронов, локализуемых гидридной связью, должно возрастать более резко, чем у металлов, дающих гидриды второго типа, для которых C_{el} можно считать приближенно постоянной величиной. У металлов же, образующих гидриды третьего типа, должно, наоборот, наблюдаться обратное изменение C_{el} в поверхностном слое металла.

Таким образом, возможно:

$$\frac{dC_{el}}{dt} > 0; \quad (3)$$

$$\frac{dC_{el}}{dt} = 0; \quad (4)$$

$$\frac{dC_{el}}{dt} < 0. \quad (5)$$

Полагая, далее, для первого типа металлов в простейшем случае постоянство скорости изменения C_{el} (ср. (3)), имеем:

$$C_{el} = k_2 t \quad (6)$$

(поскольку при $t = 0$ $C_{el} = 0$); k_2 — константа, очевидно, зависящая от распределения электронов в решетке металла.

Подставляя (6) в (2), получаем для скорости изменения массы металлической фазы

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_1 k_2}{\sigma} (m_0 - m) t. \quad (7)$$

При низких температурах, когда скорость диффузии намного превышает скорость других стадий реакции, изменениями в величине σ

можно пренебречь, и в таком случае интегрирование (7) приводит к уравнению вида (1) с показателем при t , равным 2.

Аналогичные рассуждения для металлов второго типа приводят к уравнению вида (1) с показателем при t , равным единице.

Что касается металлов третьего типа, то, в соответствии с условием (5), в силу характера гидридной связи, ожидать при взаимодействии их с водой выделения водорода (без приложения источника электронов извне), очевидно, невозможно. Можно думать, напротив, о внедрении протонов в пространственную решетку металлов (с образованием твердого раствора гидрида металла или водорода в металле). При поверхностном характере или нерастворимости как в металле, так и в воде образующегося одновременно с гидридом гидроксида металла такое внедрение, впрочем, должно ограничиваться лишь поверхностными слоями.

Таким образом, основными типами реакций металла с водой с выделением водорода остаются две указанных выше, при которых доля окисленного металла может быть экспериментально определена по отношению объема выделившегося водорода ко времени t (v_t) к максимально выделившемуся объему водорода ($v_{\max}$), поскольку

$$\alpha_t = \frac{m}{m_0} = \frac{v_t}{v_{\max}}. \quad (8)$$

При более высоких температурах, когда скорость самой реакции настолько возрастает, что лимитирующей стадией становится диффузия, начинают сказываться те препятствия, которые создаются слоем конечных продуктов реакции. В этом случае изменения величины C_{el} становятся несущественны по сравнению с процессом роста пленок из продуктов окисления, и основное значение получает зависимость σ от времени. Простейшим видом этой зависимости является обратная пропорциональность скорости роста слоя толщине самого слоя:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{k_3}{\sigma}, \quad (9)$$

откуда (при $\sigma = 0$, когда $t = 0$) имеем

$$\sigma = k_4 t^{0,5} \quad (10)$$

и, следовательно,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_1 C_{el}}{k_4} (m_0 - m) \frac{1}{V t}, \quad (11)$$

После интегрирования имеем уравнение типа (1) с показателем при t , равным 0,5.

При взаимодействии с водой алюминия имеет место ⁽¹⁾ довольно резкий переход в диффузионную область при повышении температуры, тогда как в случае цинка ⁽²⁾ наблюдается более постепенное изменение показателя при t от 1 к 0,5 что, повидимому, может быть связано с менее значительным температурным коэффициентом скорости окисления цинка водой ⁽²⁾. Возможно имеется и другая зависимость σ от времени вследствие иных свойств слоя. Образующийся после реакции золь гидроокиси цинка, например, коагулирует довольно быстро, тогда как золь гидроокиси алюминия, напротив, более стоек, особенно при низких температурах.

Резюмируя все изложенное, можно сказать, что кинетические особенности взаимодействия высокораздробленных металлов с водой могут быть интерпретированы на основе предположения о промежуточном образовании гидридов с их последующим разложением. В настоящее время с зольями Al и Zn ведутся опыты по выяснению

влияния на реакцию металл + вода увеличивающейся концентрации ионов водорода (т. е. кислот).

В проведенных рассуждениях не уточнялся вопрос, каково фазовое состояние гидридов, так как для общего вывода этот вопрос не имеет существенного значения, поскольку образование как объемных, так и поверхностных соединений, как известно, в равной мере подчиняется закону действующих масс⁽⁴⁾. Нужно лишь иметь в виду, что фазовое состояние их, как это ясно без дальнейших пояснений, должно зависеть от соотношения между энергией гидридной связи и суммой энергий связи и колебания атомов (ионов) в пространственной решетке металла.

Если от высокораздробленного металла обратиться к массивным кускам металла, то уравнения (2), (7) и (11) можно значительно упростить, так как при очень большой массе металлической фазы величину $(m_0 - m)$ можно считать мало чем отличающейся от m_0 . Интегрирование (2), (7) и (11) при замене $(m_0 - m)$ на m_0 приводит к трем основным случаям, действительно наблюдаемым при окислении в водных растворах массивных металлов и подчиняющимся общему уравнению

$$\frac{m}{m_0} = kt^n, \quad (12)$$

где n может быть: 1) больше единицы ($n \rightarrow 2$), 2) равно единице и 3) меньше единицы ($n \rightarrow 0,5$).

При этом надо полагать, что, независимо от степени раздробленности металла, в силу особых свойств как металлической фазы (наличие свободных электронов, легко локализуемых на границе раздела фаз), так и воды (наличие полимерных молекул с водородной связью) в реакцию могут вступать не обязательно атомы (или ионы) одной и той же молекулы воды, и не обязательно два соседних атома металла, но и атомы, удаленные друг от друга на некоторое расстояние.

По существу такой топохимический характер взаимодействия можно считать наиболее вероятным для любого случая контакта поверхности металлов с другой фазой, содержащей полярные или легко поляризуемые молекулы, и притом склонные к ассоциации.

Из всего сказанного ясно также, что введение в решетку металла посторонних атомов может, в зависимости от характера их взаимодействия с атомами решетки, как затруднять, так и облегчать реакцию металл + вода.

Однако для того, чтобы началось химическое взаимодействие металла с водой, необходима, очевидно, вполне определенная ориентация молекул воды в поверхностном слое, облегчающая их поляризацию, деформацию и расщепление. В соответствии с тем, что потенциальное поле решетки металла имеет периодический характер, в слое ориентированных молекул воды тоже должна соблюдаться известная периодичность. Иными словами, молекулы воды не могут быть всюду повернуты к поверхности металла только своим кислородным или только своим водородным концами (как это, напротив, возможно при наложении внешнего поля, например, при анодной или соответственно, катодной поляризации).

Институт химии
Академии наук Латв.ССР

Поступило
12 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Лепинь, А. Тетере, А. Шмит, ДАН, 88, 871 (1953). ² Л. Лепинь, А. Тетере, ДАН, 90, 431 (1953). ³ Б. В. Ерофеев, ДАН, 52, 515 (1946). ⁴ Л. Лепинь, ЖФХ, 24, 224 (1950).