Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член АН Латв.ССР Л. ЛЕПИНЬ и А. ТЕТЕРЕ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЮМИНИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СОЛЯНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

В опытах, проведенных с тонкими суспензиями — гидрозолями Al, Zn ([1],[2]), были обнаружены некоторые закономерности реакций между металлами и водой, на основании которых можно считать доказанным то положение, что с металлом реагируют не ионы, а комплексы легко поляризуемых молекул воды. Весьма интересно было поэтому сравнить кинетику этих реакций с кинетикой процессов взаимодействия металлов с кислотами, т. е. при постепенном увеличении концентрации ионов водорода. Надо отметить, что такого рода сравнение для названных металлов до сих пор не делалось, ибо для опытов брались массивные куски металла (пластинки, проволока) в условиях, когда за реакцией H_2O + металл следить затруднительно.

Как и в предыдущих работах, приготовление гидрозолей алюминия (из мелких стружек по несколько видоизмененному методу Сведберга ([3])) и проведение самой реакции металл + раствор осуществлялось в атмосфере водорода, причем вода (бидестиллят) и растворы освобождались от растворенного воздуха длительным пропусканием водорода, очищенного от посторонних газов. Критерием чистоты служила воспроизводимость кинетических кривых, которые строились по данным увеличения объема газа над реакционной смесью при постоянном давлении через определенные промежутки времени (присутствие кислорода, и особенно двуокиси углерода, резко искажает кривые выделения водорода). Распыление металла и хранение полученных гидрозолей осуществлялось при 0°, чтобы задержать окисление. Смешение же гидрозолей с растворами производилось при заданной температуре в реакционных сосудиках, находившихся в термостатах. Концентрация кислот в реакционной смеси варьировалась от 0,0001 до 1,0 *н*. Опыты были проведены при 0; 20; 40; 60; 75 и 98°.

На рис. 1 дана серия кривых, полученных при 20°, причем на оси ординат отложено отношение объема водорода V_t, выделившегося ко времени t, к максимально выделившемуся объему водорода V_{max}. Сплошные кривые относятся к соляной кислоте, прерывные — к серной. Как видно из этого рисунка, имеется два семейства кривых: одно (*a*) — для концентраций $\leqslant 0{,}001$ *н* и другое (*b*) — для концентраций $\geqslant 0{,}01$ *н*. По мере увеличения концентрации кислот сначала наблюдается замедление процесса выделения водорода, а затем скорость реакции начинает снова возрастать, но при этом меняется и характер кривой. В чистой воде и в растворах кислот низких концентраций реакция идет с ускорением, причем максимум скорости достигается в момент, когда прореагировала примерно половина имеющейся металлической фазы, а в растворах более высоких концентраций скорость имеет наибольшее значение в самом начале процесса.

Такая зависимость скорости взаимодействия металла с растворами от концентрации наблюдается как для соляной, так и для серной кислот при температурах не выше 60°. При более высоких темпера-

турах (см. рис. 1 — кривые для 70°) различия между кривыми обоих семейств становятся менее резкими, ибо, как и в случае чистой воды [1], S-образные кривые окисления металла в растворах кислот низких концентраций меняют свою форму, и максимум скорости перемещается к началу процесса. Отличия между семействами кривых *a* и *b* при высоких температурах заключаются в более быстром падении скорости со временем в растворах низких концентраций.

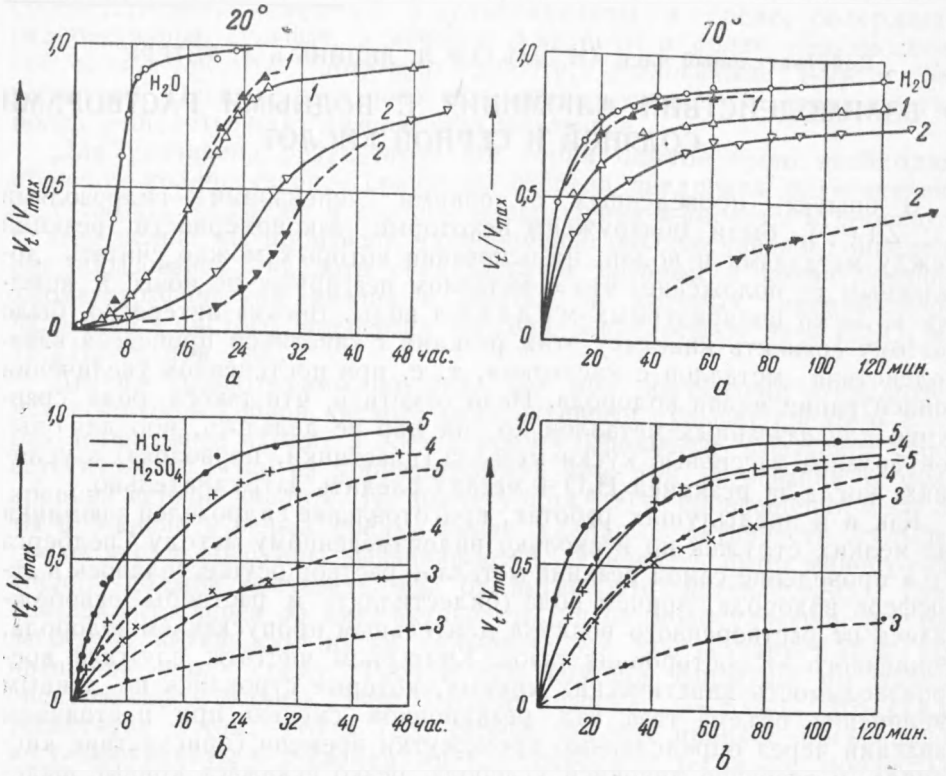


Рис. 1. *1* — 0,0001 *н*; *2* — 0,001 *н*; *3* — 0,01 *н*; *4* — 0,1 *н*; *5* — 1,0 *н*

Кинетические кривые семейства *a* (низкие концентрации) в большинстве случаев подчиняются уравнению

$$V_t / V_{\max} = 1 - e^{-kt^n}, \qquad (1)$$

или

$$\lg\left\{-\lg\frac{V_{\max} - V_t}{V_{\max}}\right\} = \lg 0{,}4343\, k + n \lg t, \qquad (1a)$$

где k — константа скорости, резко меняющаяся с температурой; n — постоянная при низких температурах ~2,0, а при высоких (⩾60°) ~0,5. Кривые семейства *b* подчиняются тому же уравнению, но со значением n, близким к 1 при всех температурах.

На рис. 2 и 3 даны полученные значения $\lg 0{,}4343\ k = \lg k'$ для различных температур в зависимости от логарифма начальной концентрации H^+-ионов (pH_0) и вычисленные значения энергий активации. Как видно из приведенных графиков, энергия активации процесса $Me + H_2O$ при переходе от чистой воды к растворам кислоты увеличивающейся концентрации сначала несколько возрастает, на 4000—5000 кал на 1 моль выделившегося водорода, а затем снижается, достигая в 1,0 *н* кислоте значения почти вдвое меньшего, чем для чистой воды.

Далее следует отметить, что (подобно чистой воде) в растворах

низких концентраций, где конечным продуктом реакции являются нерастворимые в воде оксисоединения металла (гидроокись или полиоксихлориды), при повышении температуры до 60° и выше, когда эти соединения выделяются уже не в виде золей, а в виде осадков, процессом, лимитирующим общую скорость реакции, становится диффузия ($n = 0{,}5$); энергия активации понижается до ~5000 кал/моль H_2. В более концентрированных растворах этого не наблюдается, очевидно, в связи с тем, что здесь при всех температурах реакция металла с раствором вызывает диссолюцию золя (образование растворимой соли металла при конечном низком значении pH).

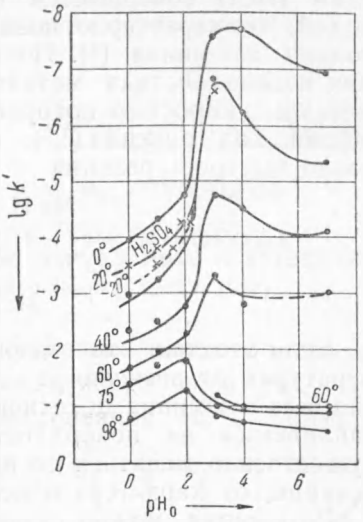


Рис. 2

С целью выяснения вопроса, не вызывается ли замедление реакции при низких концентрациях кислоты попросту коагуляцией золей металла, были поставлены опыты с растворами хлорида и сульфата калия. Опыты показали, что при малых концентрациях солей общий вид кривых V_t / V_{max}, t по сравнению с кривой для чистой воды почти не меняется (кривые идут даже несколько выше), а при более высоких концентрациях (0,1—1,0 *н*) сильно искажается, не следуя больше уравнениям (1) или (1а). Таким образом, причину замедления реакции между металлом и водой при введении кислот следует, повидимому, искать в других изменениях свойств границы раздела фаз в системе металл + H_2O.

В работе [4] было обращено внимание на то обстоятельство, что для возможности осуществления между металлом и водой реакции, приводящей в первой стадии к образованию двух соединений металла — его гидроокиси и гидрида, т. е. к разрыву связей в молекуле воды и к образованию двух новых химических связей Met:OH и Met:H, необходима вполне определенная ориентация молекул воды на границе раздела фаз, а именно, такая, чтобы обеспечивалось возникновение этих д в у х связей. Иными словами, если молекулы воды повернуты к поверхности металла только своим кислородным или только своим водородным концами, реакция между металлом и водой происходить не может. С этой точки зрения понятно, что при увеличении концентрации ионов водорода можно ожидать сокращения числа молекул воды, надлежащим образом ориентированных в поверхностном слое, поскольку изменяется характер местной ориентации молекул и комплексообразования внутри самой жидкой фазы, и для протекания указанного выше процесса требуется некоторая дополнительная энергия для переориентации молекул воды в требуемом направлении.

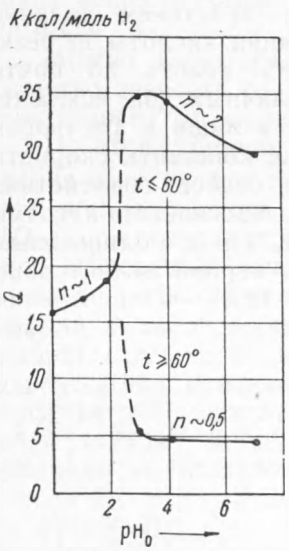


Рис. 3

Снижение энергии активации после достижения некоторой предельной концентрации ионов водорода (pH 3—2) и переход к другим кинетическим закономерностям ($n = 1$, наибольшая скорость в начале процесса) связаны, как нам представляется, с различным отношением

образующегося гидрида алюминия к воде и к кислотам. Новейшие данные о его свойствах ([5]) говорят о том, что разложение его кислотами (HCl) совершается со значительно большей скоростью, чем водой, что характерно, повидимому, для многих гидридов металлов, не только алюминия ([5]). Поэтому можно предположить, что вторая стадия взаимодействия металл + H_2O, связанная с разложением гидрида металла, скоростью которой при низких температурах и определяется общий ход реакции ([1,2]), в присутствии кислоты совершается гораздо быстрее: реакция

$$Me\,H + H_2O \rightarrow Me\,OH + H_2 \qquad (2)$$

сменяется в этом случае реакцией

$$Me\,H + H^+ \rightarrow Me^+ + H_2. \qquad (2a)$$

Если это так, то становится понятным переход при низких температурах от значения $n = 2$ к значению $n = 1$. При неустойчивости гидрида алюминия по отношению к ионам водорода он не может накапливаться на поверхности металла, а следовательно, не будет существенно меняться со временем и концентрация электронов в зоне реакции, от характера изменения которой зависит значение n ([4]).

Резюмируя, можно сказать, что добавка кислоты к воде мешает осуществлению первой стадии реакции, но способствует протеканию второй (2).

Так как систему металл + раствор кислоты уже нельзя рассматривать как конденсированную (в противоположность системе металл + + H_2O), то, очевидно, вычисляемая в этом случае энергия активации не соответствует истинному значению этой величины для данной реакции (равной, по нашему предположению, величине энергии разрыва связи Me:H ([1])), так как скорость распада гидрида при прочих равных условиях оказывается зависящей от концентрации кислоты у поверхности раздела фаз, или, что то же, от величины ее адсорбции.

При сравнении действия серной кислоты с действием соляной можно констатировать, что все особенности влияния кислоты на реакцию Me + H_2O в основном сохраняются и здесь вплоть до почти одинаковых значений энергии активации для различных (за исключением 0,001 *н*) концентраций кислоты. Уменьшается лишь в растворах более высоких концентраций абсолютное значение константы скорости при всех исследованных температурах. Более слабое воздействие серной кислоты (отмечаемое также и в опытах с массивными кусками алюминия ([6])) можно связать прежде всего с тем, что при одинаковых аналитических концентрациях кислот активность серной значительно ниже. И действительно, если вместо графика $\lg k'$ — концентрация построить график $\lg k'$ — активность, то расхождение кривых оказывается много меньше (см. пунктирные кривые рис. 3 для 20°). Имеют значение также и свойства образующихся основных или нейтральных солей алюминия; его сульфат и оксисульфаты, как известно, во многих отношениях резко отличаются от хлорида и оксихлоридов (см., например, ([7])), что, очевидно, должно отражаться на толщине диффузионного слоя на границе раздела фаз ([4]).

Институт химии
Академии наук Латв.ССР

Поступило
13 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Лепинь, А. Тетере, А. Шмит, ДАН, **88**, 871 (1953). [2] Л. Лепинь, А. Тетере, ДАН, **90**, 413 (1953). [3] А. Тетере, А. Шмит, Л. Лепинь, Изв. АН Латв.ССР, **80**, 120 (1954). [4] Л. Лепинь, ДАН, **99**, 117 (1954). [5] D. T. Hurd, Chemistry of Hydrides, London, 1952. [6] Н. А. Изгарышев, В. Норданский, Korr. u. Metallsch., **3**, 54 (1927). [7] Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде, ЖФХ, **27**, 217 (1953).