

## КРАЕВОЙ ЭФФЕКТ ПРИ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Я. В. Дурдин и А. М. Маркевич

Лаборатория растворов ЛИХФ

Предлагаемое небольшое исследование имеет своей целью несколько ближе рассмотреть природу оригинального феномена, наблюдаемого нами при исследовании процесса растворения магния в уксуснокислых растворах,<sup>1</sup> — феномена, который в основном заключается в следующем:

При растворении металлического магния в уксуснокислых растворах (как буферных, так и небуферных) на границе металла и нейтральной твердой фазы (неметалла), как-то например: парафин, резина, стекло, воск и т. п. наблюдается заметное повышение скорости растворения, благодаря чему в этом месте на металле образуется ясно выраженное углубление. Особенно наглядно явление краевого эффекта может быть иллюстрировано, если на гладкую пластинку из металлического магния поместить каплю парафина. Подвергая далее подобную пластинку действию раствора органической кислоты, мы получим на поверхности металла у края парафина очень резко заметный кольцеобразный ровик. Для получения по возможности сравнимых результатов мы в нашем исследовании пользовались пластинками постоянного размера  $10 \times 15$  мм. В центре такой пластинки помещалась капля парафина определенного диаметра. Пластика подвергалась растворению таким образом, что количество водорода, выделенное за время эксперимента, было постоянно (300 см<sup>3</sup>) (укажем при этом, что для получения хорошо выраженного краевого эффекта чистота металла является существенной; лучше также повидимому помещать пластинку в вертикальном положении).

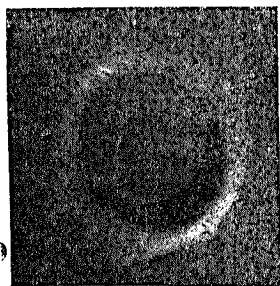


Рис. 1.  
Муравьиная кислота  
0,1 м.

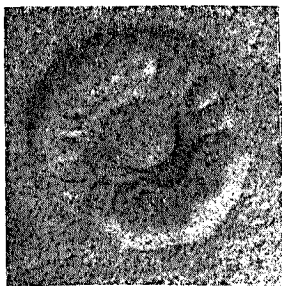


Рис. 2.  
Уксусная кислота  
0,1 м.

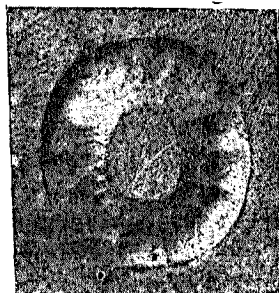


Рис. 3.  
Пропионовая кислота  
0,1 м.

В итоге были установлены следующие основные положения:

1. Краевой эффект наблюдается не только в растворах уксусной, но также и в растворах других органических кислот, как-то: муравьиная, пропионовая, масляная (рис. 1, 2, 3 и 4).

<sup>1</sup> Дурдин и Маркевич, Скорость растворения и потенциал растворяющегося металлического магния (в печати).

2. Краевой эффект отсутствует в растворах неорганических реагентов, как-то: соляная кислота, хлористый аммоний и т. п. (рис. 5 и 6). (При растворении в хлористом аммонии поверхность металла после растворения получается с ясно

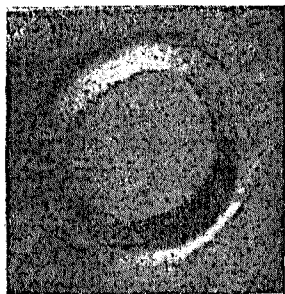


Рис. 4.  
Масляная кислота  
0,1 м.



Рис. 5.  
Хлористый аммоний  
1,0 м.

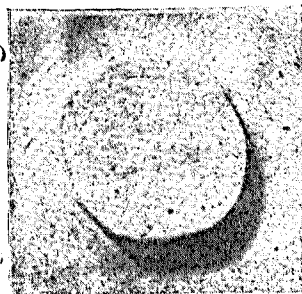


Рис. 6.  
Соляная кислота  
0,1 м.

выраженной кристаллической структурой, что объясняется по всей вероятности тем, что скорость этого процесса повидимому уже заметно связана с химизмом

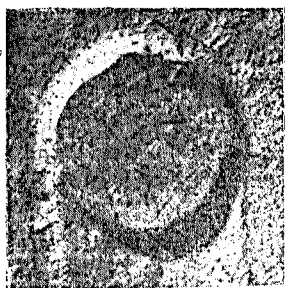


Рис. 7. Муравьиная кислота  
0,1 м. + 0,5 м. изобут.  
спирт.

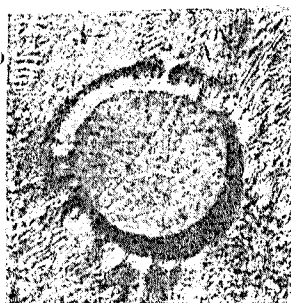


Рис. 8. Уксусная кислота  
0,1 м. + 0,5 м. изобут.  
спирт.

реакций на поверхности металла, роль диффузии здесь уже значительно меньше, чем в растворах кислот.)

3. Краевой эффект ослабевает и может быть сведен до нуля путем добавления к раствору нейтральных по отношению к металлу поверхностно-активных веществ, как например спирта (рис. 7, 8 и 11). При этом мы видим, что в случае муравьиной кислоты краевой эффект исчезает легче, чем в случае уксусной.

На рис. 9, 10 и 11 изображены в разрезе три пластинки, подвергавшиеся растворению: 9-я — в 0,1 мол. растворе соляной кислоты, 10-я — в 0,1 мол. растворе уксусной кислоты и 11-я — в 0,1 мол. растворе уксусной кислоты + 0,5 мол. раствора изобутилового спирта; из этих рисунков ясно видно, что в то время как в случае 0,1 мол. уксусной кислоты краевой эффект ясно выражен, для 0,1 мол. уксусной кислоты с добавлением 0,5 мол. изобутилового спирта мы краевого эффекта уже почти не наблюдаем. По типу разрез этой



Рис. 9. Соляная кислота 0,1 м.

пластинки вполне отвечает подобному же разрезу пластинки, растворявшейся в 0,1 мол. соляной кислоте, т. е. следовательно в растворе поверхностно неактивной кислоты.

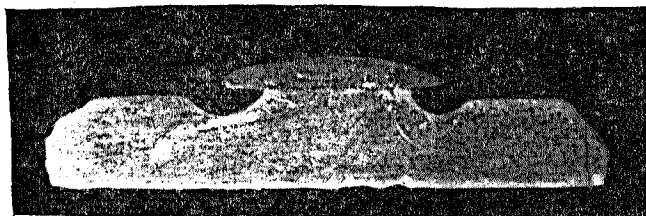


Рис. 10. 0,1 м. уксусная кислота.

авторов<sup>1</sup> процесс растворения магния в растворах кислот является в основе во всяком случае процессом диффузионным, т. е. таким, скорость которого определяется скоростью диффузии реагента к поверхности металла, причем в частности для случая растворов органических кислот скоростью диффузии молекулярной кислоты. Сопоставив эти два положения, мы очевидно должны прийти к выводу, что на границе металл — нейтральная твердая фаза должна иметь место ускоренная диффузия реагентов и что причиной этого ускорения должна явиться адсорбция реагентов на поверхности нейтральной твердой фазы.

Этот взгляд, повидимому, вполне допустим и может быть конкретизирован следующим образом.

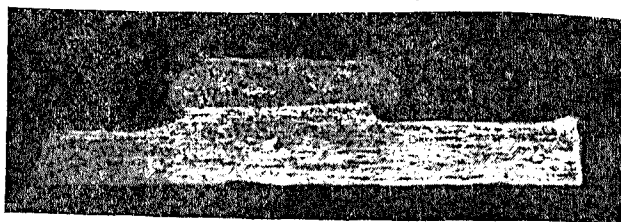


Рис. 11. Уксусная кислота 0,1 м. + 0,5 м. изобут. спирт.



0,1 м. уксусная кислота без перемешивания.

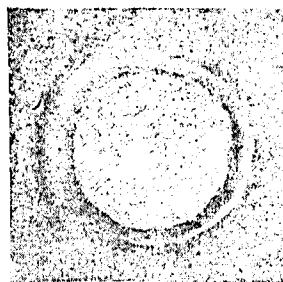


Рис. 12.

0,1 м. уксусная кислота при перемешивании раствора (500 оборотов мешалки). → направление движения жидкости.

Скорость диффузионного процесса, отнесенная к единице поверхности, в общем случае выражается согласно классической диффузионной теории уравнением

$$V = K(C_1 - C_2), \quad (1)$$

<sup>1</sup> E. Brunner, Z. phys. Ch. 47 (1904); M. Centnerszwer, Z. phys. Ch. 141 (1929); Rec. Trav. chim. 42, 579; 42, 1065 (1923); V. King и. M. M. Braverman, J. Am. Soc. 54, 1744 (1932).

где  $K = \frac{D}{\delta}$ ,  $D$  — коэффициент диффузии,  $\delta$  — толщина диффузионного слоя,  $C_1$  — концентрация реагента в растворе,  $C_2$  — концентрация реагента у поверхности.

Для случая диффузионного процесса с мгновенной реакцией на поверхности  $C_2$  столь мало, что им практически можно пренебречь в уравнении (I) сравнительно с  $C_1$ , и тогда для  $V$  получаем выражение

$$V = KC_1. \quad (II)$$

Если теперь учесть, что благодаря реакции с магнием адсорбированные на границе трех фаз молекулы поверхностно активного реагента должны непрерывно расходоваться (путем ли непосредственной молекулярной реакции, или путем предварительной диссоциации на ионы с последующим процессом разряда  $H^+$  иона, для нас не существенно), то очевидно, что и в адсорбционном слое на границе с металлом будет иметь место сниженная концентрация адсорбированных молекул, с соответствующим падением их концентрации в адсорбционном слое; полагая далее согласно взглядам М. Фольмера

а) в твердой фазе, <sup>1</sup> мы вправе ожидать и здесь существования процесса диффузии, — с тем однако отличием, что при учете градиента концентрации нам вместо концентрации  $C_1$ , отвечающей концентрации реагента в растворе придется принять большую величину  $C_1^I = nC_1$ , где  $n$  — фактор уплотнения данного поверхностно активного вещества на поверхности нейтральной твердой фазы; величину же  $C_2$  мы и в этом случае очевидно при мгновенности процесса реакции на поверхности

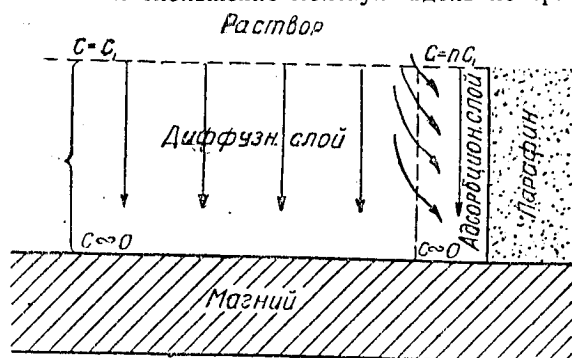


Рис. 13.

металла можем положить малою сравнительно с  $C_1^I$ . Подставляя выражение для  $C_1$  в уравнение (II), получим для скорости диффузии вдоль поверхности нейтральной фазы, а следовательно и для скорости реакции на границе металла и нейтральной фазы величину

$$V' = K'C' = K'nC_1^I.$$

Для выражения  $C_1^I$  через  $C_1$  мы могли бы конечно воспользоваться каким-либо из адсорбционных уравнений, что для нашего случая однако излишне, так как мы рассматриваем вопрос при данной концентрации реагента в растворе. Таким образом для скорости растворения на границе трех фаз мы имеем величину  $V' = K'nC_1$ , а для остальной поверхности  $V = KC_1$  откуда, так как  $nC_1 > C_1$ , мы очевидно вправе ожидать, что и  $V' > V$ .

Кроме того величина  $K'$  конечно вряд ли равна  $K$ , и следовательно, если  $K' > K$  (что возможно например в случае, если толщина диффузионного слоя на границе фаз уменьшена или подвижность молекул повышена), то  $V'$  может быть очень велика сравнительно с  $V$ .

В обратном случае, если  $K' < K$ , мы все же вправе допустить, что  $nK' > K$ , что достаточно для того, чтобы  $V'$  было больше  $V$ , т. е. чтобы скорость процесса растворения магния на границе с нейтральной твердой фазой была повышена сравнительно со скоростью растворения на остальной поверхности металла.

<sup>1</sup> Учитывая конечно, что мы в нашем случае имеем границу: твердая фаза—жидкость, а не твердая фаза—газ.

Приведенный механизм является конечно только первым приближением, достаточным однако для трактовки основ явления; схематически вышеописанная картина изображена на рис. 13.

Таким образом основой механизма, определяющего повышение скорости растворения магния на границе с нейтральной твердой фазой, является адсорбция диффундирующего реагента на поверхности нейтральной фазы, следствием чего является повышение градиента концентрации, следовательно и соответствующее увеличение скорости диффузии в этом месте.

С этой точки зрения конечно легко объяснить все вышеприведенные основные экспериментальные факты. Так очевидно, что краевой эффект будет иметь место в растворах органических кислот, как поверхностно активных, и отсутствовать в растворах поверхностно неактивных неорганических реагентов.

Исчезновение краевого эффекта при добавке нейтральных поверхностно активных веществ с этой точки зрения очевидно объясняется вытеснением с поверхности нейтральной твердой фазы поверхностно активного реагента поверхностно активным же, но нейтральным по отношению к металлу веществом, например спиртом.

Этот отрицательный эффект должен очевидно усиливаться с концентрацией нейтрального поверхностно активного вещества в растворе, причем вытеснение муравьиной кислоты должно происходить легче, чем уксусной; все эти явления, как мы видели, действительно имеют место. Влияние нейтрального поверхностно активного вещества может кроме того определяться отчасти также и тем, что, адсорбируясь на поверхности нейтральной фазы, эти вещества могут мешать свободному

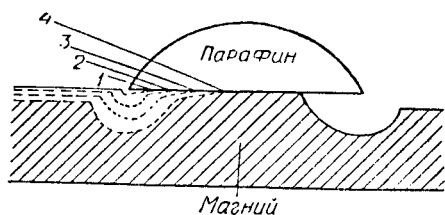


Рис. 4.

движению молекул поверхностно активного реагента с соответственным уменьшением величины  $K'$  в уравнении (II).

Вместе с тем мы должны признать, что приведенный механизм не может быть полон — действительно хорошо объясняя качественную сторону явления, он безусловно недостаточен для количественной его трактовки, так как очевидно, что столь интенсивный эффект не может определяться теми количествами вещества, которые могут продиффундировать в адсорбционном слое даже при учете повышенной скорости диффузии в последнем. Это затруднение однако легко может быть объяснено в основном с той же адсорбционно-диффузионной точки зрения.

Для этого достаточно положить, что вышеприведенный механизм действительно, являясь основой явления, определяет одну только его микроструктуру; усиление же явления до макроразмеров определяется дополнительным механизмом, связанным с выделением газообразных продуктов реакции.

С этой точки зрения мы представляем себе процесс образования краевого эффекта следующим образом (рис. 14):

Благодаря ускоренной диффузии вдоль поверхности нейтральной фазы скорость реакции на границе ее с металлом повышена, следствием чего является внедрение процесса растворения металла между фазами с образованием щели; эта щель имеет первоначально микроразмеры, отвечающие микропроцессу диффузии в адсорбционном слое, в дальнейшем однако быстро расширяется благодаря вырывающимся из нее газообразным продуктам реакции (водороду), производящим здесь усиленное перемешивание; в то же время микропроцесс протекает далее, дальше углубляет микрощель, которая снова расширяется, и т. д.

Схематически этот процесс изображен на рис. 14; здесь дан разрез через центр капли парафина, с левой стороны под цифрами 1, 2, 3, 4, дано схематическое изображение последовательных стадий образования краевого эффекта, пунктирные линии изображают последовательное изменение рельефа поверхности. Справа изображен конечный эффект. Рис. 10 дает снимок с такого же разреза уже для

реального случая образования краевого эффекта для 0,1 мол. уксусной кислоты.

Обе картины, как видно, хорошо соответствуют друг другу. Обращаясь вновь к рис. 9 и 11, где даны для сравнения такие же разрезы, но для пластинок, растворявшихся в 0,1 мол.  $\text{HCl}$  и в 0,1 мол. уксусной кислоте + 0,5 мол. изобутилового спирта, мы видим, что здесь, как и следовало ожидать, имеется конечно общее снижение уровня всей поверхности, но никакого краевого эффекта не наблюдается.

Весьма существенно отметить, что, как видно из рис. 10, краевой эффект действительно не локализуется на краю капли парафина, а распространяется под каплю: при длительном растворении все основание металла под парафином может быть скрыто, в то же время ровик имеет не микро, а вполне реальные размеры, — факт, который при безусловно адсорбционной основной природе явления вряд ли может быть объяснен иначе, как вышеуказанным комбинированным, адсорбционно-диффузионным механизмом с участием газообразной фазы.

В заключение приведем еще один эксперимент, также подтверждающий это положение.

С точки зрения приведенного механизма очевидно, что искусственное перемешивание раствора мешалкою должно сглаживать явление и ослаблять краевой эффект.

Рис. 2 и 9 дают сравнительную иллюстрацию явления при наличии и в отсутствии перемешивания, причем указанное предположение ясно подтверждается.

#### Выводы

Подводя итог изложенному, мы приходим к следующему заключению: явление краевого эффекта, наблюдаемое при растворении металлического магния в растворах органических кислот, определяется в своей микроструктуре адсорбцией поверхностно активных кислот на нейтральной фазе с соответствующим увеличением скорости диффузии, а следовательно и скорости реакции на границе трех фаз. Этим микропроцессом определяется образование первичной микрощели между металлом и нейтральной фазой, которая в дальнейшем расширяется до наблюдаемых макроразмеров благодаря интенсивному перемешиванию, производимому вырывающимся из нее водородом.

Поступило в Редакцию  
30 апреля 1935 г.