

СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ МАГНИЯ В КИСЛОТАХ

Я. В. Дурдин и А. М. Маркевич

Ленинградский Институт химической физики, лаборатория растворов

Вопрос о механизме растворения металла в кислотах, несмотря на большое число работ, посвященных этой проблеме, содержит в себе еще очень большое число спорных мест. При этом спорными оказываются даже наиболее основные фундаментальные положения, как например: диффузионная или химическая природа процесса, определяющего скорость реакции так же, как и вопрос об ионном или молекулярном механизме химической реакции и т. п. Процесс растворения магния в кислотах, как и растворение щелочных металлов обычно рассматривался как процесс, скорость которого в основном определяется скоростью диффузии реагентов к поверхности металла. * Это явление диффузионных процессов в случае растворения металлов, стоящих в начале ряда напряжения (повидимому всех щелочных и щелочноземельных металлов¹⁾ могло быть легко согласовано с представлением об ионном механизме реакции. Так например, с точки зрения теории локальных элементов это явление может быть объяснено или как результат простого увеличения скорости процесса электролиза в локальных элементах, или же другим более резким эффектом, а именно: допустимо, что для металлов, стоящих в начале ряда напряжения, скачок потенциала металл—раствор окажется больше величины перенапряжения водорода на вполне химически и физически однородной поверхности основного металла.

Процесс выделения водорода в этом случае окажется возможным по всей поверхности металла, а не только на локальных катодах, что естественно может вызвать переход к диффузионному процессу.

Использование представлений теории локальных элементов в данном случае не обязательно. Допуская например, что процесс разряда H^+ иона является, вообще говоря, замедленным, и полагая скорость этого процесса экспоненциальной функцией от скачка потенциала металл—раствор, мы очевидно легко получим объяснение перехода от чисто химических, не зависящих от процесса диффузии реакций, имеющих повидимому место для металлов типа Sn , Cd ,² а также хрома и т. п., к процессу диффузионному в случае щелочных и щелочноземельных металлов.

Если мы положим для металлов первого типа наиболее медленным элементарным актом процесс разряда H^+ иона, то при переходе к щелочным и щелочно-земельным металлам, благодаря экспоненциальной зависимости от скачка потенциала металл—раствор, этот процесс естественно может оказаться мгновенным сравнительно со скоростью диффузии реагента к поверхности металла, что и будет отвечать переходу к диффузионному процессу.

* Подобные процессы, в которых следовательно наиболее медленным элементарным актом является процесс диффузии реагентов к поверхности металла, мы в дальнейшем будем сокращенно называть диффузионными процессами; такие же, в которых наиболее медленным является один из элементарных актов на поверхности металла, — общим термином химическими.

Исследование процесса растворения магния имеет интерес еще и в другом направлении. Магний быстро реагирует не только с растворами сильных кислот, но и с буферными растворами слабых кислот. Очевидно, что в последнем случае возможность процесса, определяемого химической реакцией, вновь возрастает. Действительно, допуская процесс выделения H^+ ионов наиболее медленным из элементарных актов, протекающих на поверхность металла, мы при переходе к буферным системам получим огромное замедление этого процесса. Доставка же H^+ ионов к поверхности металла в этом случае не задерживается, так как может очевидно происходить путем диффузии элементов буферной системы, например молекулярной кислоты с дальнейшей мгновенной диссоциацией и выделением H^+ ионов у поверхности металла. Таким образом для магния можно ожидать как процессов чисто диффузионного характера, так и процессов с заметно выраженным влиянием химической реакции.

Указанные соображения привели нас к исследованию процесса растворения магния в растворах HCl и CH_3COOH .

В последнее время по этому вопросу появилось значительное исследование М. Kilpatrick'a и J. H. Ruston'a,³ в котором авторы однако трактуют вопрос с оригинальной точки зрения, применяя к явлению растворения магния идеи теорий оснований и кислот Брендстеда, повидимому, значительно ограничивая роль диффузии. В области исследования температурного коэффициента, как мы увидим, полученные авторами данные значительно расходятся с нашими.

В нашем исследовании мы параллельно с определением скорости растворения магния производили измерение его потенциала. Определенной зависимости между обоими явлениями однако обнаружено не было, — факт, могущий служить дополнительной характеристикой явления. Имея самостоятельное значение, эти данные будут опубликованы особо.

I. Методика эксперимента

При определении скорости растворения магния мы пользовались обычным методом измерения количества выделяемого при растворении металла водорода. Полагая основы этой методики достаточно известными, мы позволим себе указать только на некоторые наиболее существенные особенности нашей установки. При исследовании влияния движения жидкости относительно металла на процесс его растворения возможны два метода. Первый метод, в котором металл движется по возможности в неподвижной жидкости, и второй, в котором жидкость движется относительно неподвижного металла. Первый метод наиболее употребителен. Нами однако был предпочтен второй, как более удобный при комбинированном исследовании скорости растворения и потенциала растворяющегося металла, т. е. мы пользовались прибором с вращающейся мешалкой и неподвижно закрепленным металлом.

Прибор в котором происходило растворение металла представлял собою стеклянный сосуд, емкостью 500 мл (рис. 1, деталь А). В верхней части сосуд закрывается стаканообразной стеклянной пробкой, прилифованной к широкому горлу сосуда. В дно пробки были впаяны 4 стеклянных трубки, через которые в сосуд вводились и закреплялись следующие детали: *a* — мешалка, снабженная ртутным затвором и состоявшая из стеклянной оси и двух платиновых лопастей; *b* — электролитный контакт; *c* — водородный электрод; *d* — держатель металла. Кроме того сбоку прибора имелись еще две трубки: *e* — служившая для собирания выделяющегося водорода и *f* — опущенная до дна под лопасти мешалки и служившая для предварительного насыщения раствора водородом. Существенной деталью прибора является держатель металла (рис. 1, деталь В). Последний состоял из широкой

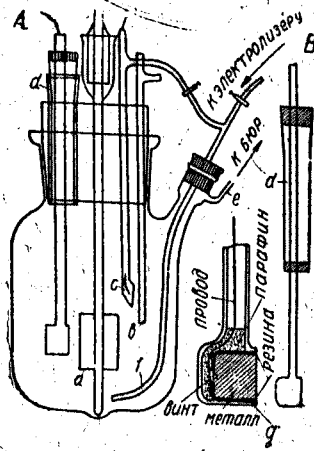


Рис. 1.

трубки с шлифом, переходившей в нижней части в узкую трубку, оканчивавшуюся стеклянным ковшиком *g*. Этот последний служил для помещения испытуемого металла. Для эксперимента нами употреблялся металл фирмы Кальбаум в палочках диаметром 10 мм. Небольшой цилиндр из этого металла помещался в ковшичек, боковая поверхность металла была изолирована туго натянутой резиновой трубкой, кроме того в ковшичек для удержания металла помещалось немного расплавленного парафина. В задний торец металла ввинчивался маленький латунный винт, к которому припаивалась латунная проволока. Таким путем достигался вполне надежный контакт с магнем. Передний торец цилиндрика обрабатывался мелкой наждачной бумагой, полировка поверхности впрочем не влияла на окончательную скорость растворения. Собранный таким образом деталь *B* могла быть в любой момент вставлена или вынута из прибора, что весьма удобно, так как дает возможность начинать измерения почти непосредственно по погружению металла в раствор. Перед опытом прибор, наполненный до определенного уровня раствором, помещался в термостат, после чего насыщался водородом, пропускавшимся через трубку *f* при усиленном вращении мешалки. О ходе насыщения можно было судить по показаниям водородного электрода. Последний устанавливался обычно уже через 20—30 минут. Водород пропусклся однако не меньше часа. Подобное насыщение раствора водородом весьма желательно, так как, с одной стороны, делает состояние раствора постоянным относительно водорода во время опыта, с другой — способствует удалению из раствора посторонних газов, присутствие которых в некоторых случаях может сильно искажать индукционный период растворения металла, так как примешиваясь к выделяющемуся водороду, они могут создать иллюзию повышенной скорости растворения в начальном периоде. Удаление кислорода повидимому полезно также для получения более постоянных значений потенциала.

По достижении насыщения раствора водородом пробка, закрывавшая трубку *d*, открывалась, и на ее место быстро вставлялась деталь *B*, причем, благодаря отметке на шлифе, металл всегда точно ориентировался относительно мешалки. Первое измерение потенциала обычно производилось через минуту после погружения металла, но могло быть при желании произведено уже через 20—30 секунд. В дальнейшем эксперимент велся, как то обычно имеет место, причем количество выделившегося водорода отмечалось через определенные промежутки времени по газовой бюретке. Время отмечалось по секундомеру. Параллельно производились измерения потенциала. Получаемые данные непосредственно наносились на график, что дает весьма наглядную картину для суждения об окончании индукционного периода и установлении постоянных значений скорости растворения и потенциала. Мешалка приводилась во вращение синхронным мотором, скорость менялась системой шкивов и периодически проверялась во время опыта с помощью счетчика оборотов и секундомера. Полное количество выделенного за опыт водорода неоднократно сверялось с убылью веса металла, причем наблюдалось вполне удовлетворительное соответствие в пределах 2—3%.

Измерения потенциала производились относительно насыщенного каломельного электрода по компенсационному методу, причем мы пользовались схемой с реостатным потенциометром и милливольтметром Х. В. Этот метод дает возможность производить быструю компенсацию при достаточной для данного случая точности порядка 2 мВ.

В качестве растворов мы в наших исследованиях пользовались буферными растворами уксуснокислого калия и раствором соляной кислоты. Все употреблявшиеся реактивы были фирмы Мэрк и Кальбаум (с гарантией), за исключением хлористого магния ТЛХЧ. Растворы хлористого магния, как впрочем и окончательно заготовленные растворы, были испытаны на присутствие тяжелых металлов, причем таковых обнаружено не было.

Добавка хлористого магния имела целью воспрепятствовать изменению концентрации магния в растворе и во время опыта оказалась однако весьма полезной также для более точного и быстрого установления потенциала. Последнее влияние впрочем следует приписать, повидимому, не магнию, а хлор-иону.

Основные измерения производились при $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$.

II. Индукционный период

Исследование индукционного периода не входит в план данной работы; поэтому мы укажем только на основные положения, касающиеся этого вопроса в нашем случае. Индукционный период процесса растворения магния, как это обычно отмечается, весьма короток. Для случая растворения в солянокислых растворах он даже не всегда мог быть отмечен, особенно в более концентрированных растворах и при усиленном перемешивании. На рис. 2 изображены кривые для

скорости растворения магния, как функции от времени. Мы видим, что скорость растворения значительно меняется в начальном периоде, после чего становится практически постоянной; небольшое спадание скорости со временем объясняется убылью концентрации раствора. Тракуемые в дальнейшем величины для скорости растворения магния отвечают именно этим установившимся значениям. В случае если в опыте бралось несколько точек, то на концентрацию раствора вводилась поправка, не превышавшая обычно 10%; правильность этих поправок впрочем была проверена экспериментально.

III. Влияние перемешивания

Влияние перемешивания на скорость гетерогенного процесса является наиболее характерным признаком диффузионной природы процесса. На рис. 3 изображены изотермы, определяющие влияние перемешивания в исследованном нами случае. На оси ординат отложены скорости растворения в мл, приведенного к нормальным условиям водорода, выделенного в 1 минуту с 1 см² поверхности. На оси

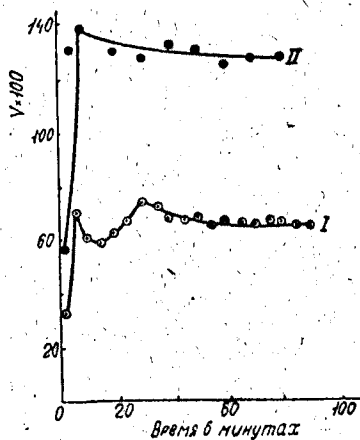


Рис. 2. I—0,15 н. CH_3COOH + 0,202 н. CH_3COOK + 0,5 н. MgCl_2 ; число оборотов мешалки $W=600$; II—0,1 н. HCl + 0,5 н. MgCl_2 $W=500$

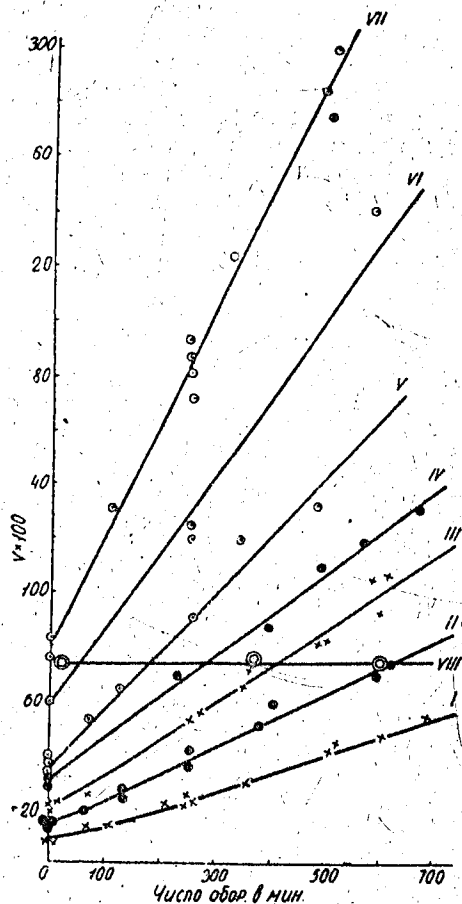


Рис. 3. I—0,1 н. CH_3COOH ; II—0,15 н. CH_3COOH ; III—0,20 н. CH_3COOH ; IV—0,25 н. CH_3COOH ; V—0,1 н. HCl ; VI—0,15 н. HCl ; VII—0,20 н. HCl , $t^\circ=25^\circ$; VIII—Cr в 1. н. HCl , $t^\circ=40^\circ$

абсцисс отложено число оборотов мешалки. Состав растворов указан под графиком; при этом следует разъяснить, что четыре изотермы для уксуснокислых буферных растворов отвечают последовательному уменьшению концентрации буферной смеси при постоянном отношении концентраций кислоты и соли равной $\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOK}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,35$ и следовательно при постоянном значении $\text{pH}=4,56$ в присутствии 0,5 MgCl_2 . Концентрация MgCl_2 во всех случаях оставалась постоянной.*

Из рис. 3 видно, что во всех случаях имело место очень сильное влияние

* Под рис. 3 указаны для краткости концентрации кислоты.

перемешивания, что доказывает диффузионную основу исследованных процессов. Для сравнения на том же рисунке приводятся данные, полученные нами для случая растворения металлического хрома в 1 н. растворе HCl — процесса, который согласно нашим исследованиям ⁴ в этой области концентраций определяется повидимому всецело химической реакцией на поверхности металла без заметного влияния диффузии. Мы видим, что в этом случае влияние перемешивания отсутствует вовсе.

Существенно, что изменению скорости вращения мешалки от 0 до 700 оборотов отвечает примерно пятикратное изменение скорости растворения магния без ослабления влияния перемешивания, — факт, говорящий против заметного влияния химической реакции. В этом же направлении говорят данные, полученные С. V. King'ом и М. М. Braverman'ом ⁵. В работе, посвященной исследованию процесса растворения цинка в кислотах в присутствии окислителей, авторы приводят также данные для влияния перемешивания на скорость растворения магния в растворах HCl , причем ими наблюдалось непрерывное возрастание скорости растворения магния с перемешиванием вплоть до скорости в 5 000 оборотов магниевого цилиндра в минуту.

IV. Влияние концентрации реагентов

На рис. 4 изображены изотермы, определяющие зависимость скорости растворения Mg как функцию от концентрации раствора.

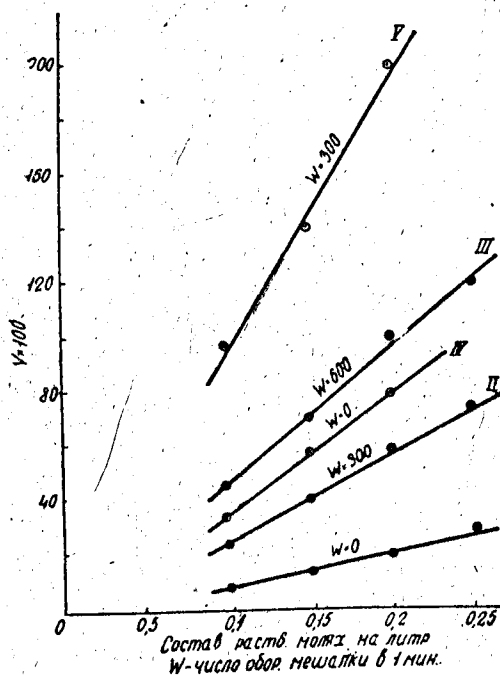


Рис. 4. I, II, III ● CH_3COOH ; IV, V ○ HCl ;
W = число оборотов мешалки в 1 мин.

На оси ординат отложены скорости растворения v в обычных единицах, на оси абсцисс — молекулярные концентрации HCl или CH_3COOH в буферных растворах постоянного pH. Этот рисунок представляет собой не что иное, как перефразировку рис. 3, так как нанесенные на нем точки отвечают значениям скорости растворения для ряда последовательных изотерм этого рисунка, взятых при данной скорости перемешивания. Они являются таким образом результатом усреднения большого числа экспериментов.

Из рассмотрения рис. 4 непосредственно вытекает:

1. В обоих случаях HCl и CH_3COOH наблюдается закон, весьма близкий к прямой пропорциональности между скоростью растворения и концентрацией.

2. Для растворения в солянокислых растворах эта закономерность очевидно может рассматриваться как пропорциональность между скоростью растворения и концентрацией водородного иона.

3. Для буферных растворов — как пропорциональность концентрации молекулярной кислоты при постоянной концентрации водородных ионов.

4. При равных концентрациях и скоростях перемешивания скорость растворения в солянокислых растворах больше, хотя в общем скорости одного порядка.

Эти данные согласуются с соответствующими данными М. Centnerszwer'a для случая раствора Mg в HCl , а также М. Kilpatrick'a и J. H. Ruston'a ⁶.

Интересно указать, что аналогичные закономерности были получены С. V. King'ом и М. М. Braverman'ом в их исследовании процесса растворения Zn в присутствии окислителей,—процесса, который указанным автором также признается диффузионным.⁷

Не трудно убедиться, что все эти положения очень хорошо согласуются с диффузионной точкой зрения.

Действительно согласно известному диффузионному уравнению Нернста-Бруннера,⁸ скорость диффузионного процесса, отнесенная к единице поверхности выражается уравнением

$$v_D = \frac{D}{\delta} (C_p - C_n),$$

где C_p — концентрация реагента в растворе, а C_n — у поверхности, D — коэффициент диффузии, δ — толщина диффузного слоя.

Но концентрация C_n должна быть очень мала, так как мы полагаем поверхностную реакцию мгновенной сравнительно с процессом диффузии, и следовательно уравнение переписывается в виде

$$v_D = \frac{D}{\delta} C_p;$$

это непосредственно удовлетворяет случаю растворения в солянокислых растворах.

Для буферных же растворов уксусной кислоты теоретически можно было бы ожидать двучленного выражения вида

$$v_D = \frac{D}{\delta} \cdot C_p + \frac{D'}{\delta} \cdot C_p';$$

где D и C_p — диффузионный коэффициент и концентрация для CH_3COOH , а D' и C_p' — соответствующие величины для H^+ иона.

Очевидно однако, что второй член выпадает, так как C_p' очень мало в нашем случае при $\text{pH} = 4,56$ и следовательно

$$v_D = \frac{D}{\delta} \cdot C_p.$$

Таким образом и для этого случая получается согласно с опытом закон прямой пропорциональности.

Практическое отсутствие влияния концентрации H^+ иона, вытекающее из этих выражений, согласуется с данными рис. 5. * Большая скорость растворения при большем диффузионном коэффициенте при прочих равных условиях является самоочевидной. Наблюдающаяся при растворении магния закономерность мономолекулярного типа, хорошо согласуясь с диффузионной точкой зрения, конечно, не является ее доказательством, так как подобная же закономерность возможна конечно и в случае чисто-химического процесса. Вместе с тем необходимо иметь в виду, что, утверждая диффузионную природу процесса, мы тем самым отказываемся от трактовки вопроса о деталях механизма процессов протекающих на поверхности металла, в том числе вопроса об истинном реагенте. Так очевидно, что в нашем случае растворения магния в уксуснокислых растворах закон пропорцио-

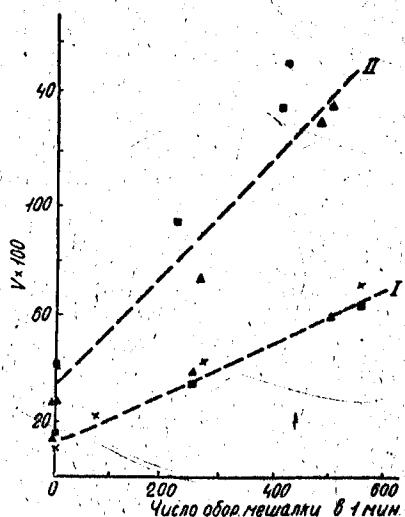


Рис. 5. I — 0,15 н. $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,202$ н.; $\text{CH}_3\text{COOK} + 0,5$ н. MgCl_2 ; $\text{pH} = 4,56$ н.; II — 0,1 н. $\text{HCl} + 0,5$ н. MgCl_2 ; × 0,15 н. $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,02$ н. $\text{CH}_3\text{COOK} + 0,5$ н. MgCl_2 ; $\text{pH} = 3,45$; ▲ без MgCl_2 ; ■ 0,5 н. KCl вместо MgCl_2 .

* На этом графике мы видим, что скорость растворения Mg в буферных растворах с $\text{pH} = 3,4$ в пределах погрешности опыта совпадает со скоростью растворения в обычном растворе с $\text{pH} = 4,56$.

нальности концентрации молекулярной кислоты отнюдь не утверждает и молекулярную реакцию, так как вполне допустимо, что уксусная кислота играет в данном случае только роль переносчика ионов H^+ к металлу, реакция же протекает путем ее диссоциации с дальнейшим процессом разряда H -иона. Допуская для случая нескольких реагентов независимость процесса их диффузии друг от друга, мы должны получить в случае диффузионного процесса скорость растворения в виде аддитивной функции 1-го порядка от концентрации всех реагентов, причем в предельном случае все эти реагенты могут оказаться мнимыми, т. е. не реагировать сами с металлом, а являться только переносчиками истинного реагента. Возможность изучения механизма химической реакции растворения магния конечно не исключение. Согласно сказанному во введении, наиболее последовательным будет переход с этой целью к щелочным буферным системам, со значительно более низкой концентрацией H -ионов, чем в уксуснокислых буферных системах. Такой системой может служить, например, аммиачная буферная система и др.

Подтверждение указанной точки зрения мы повидимому имеем в работе E. Bekier i Jablowski,⁹ исследовавших процесс растворения магния в растворе NH_4Cl , причем согласно полученному авторами экспериментальному материалу вряд ли можно сомневаться в значительном влиянии химического процесса в этих условиях. К сожалению полученный экспериментальный материал недостаточен для уверенной трактовки явления; кроме того согласно нашим предварительным экспериментам, а также и мнению самих авторов, влияние диффузии в указанных экспериментах не было вполне исключено. Соответствующее исследование с применением методики возможно интенсивного перемешивания нами поставлено.

V. Влияние добавок $MgCl_2$ и KCl

Соответствующие данные приводятся на рис. 5. Из этого рисунка мы видим, что для случая растворения магния в буферных растворах уксусной кислоты добавка к раствору солей $MgCl_2$ и KCl до 0,5 н. концентрации вовсе не влияет на скорость растворения магния; в случае же растворов HCl повидимому слегка повышает скорость растворения. Не трудно убедиться, что эти положения также хорошо согласуются с диффузионной трактовкой явления. Действительно повышение концентрации $MgCl_2$, как продукта реакции, казалось бы, могло действовать задерживающим образом на процесс растворения Mg . Не трудно однако убедиться, что в случае, если процесс растворения происходит только благодаря реакции с определенным реагентом в растворе (как это и имеет место в нашем случае) и в случае мгновенности химических реакций на поверхности металла, скорость процесса всецело должна определяться скоростью диффузии реагента к поверхности твердой фазы и не должна зависеть от диффузии продуктов реакции, по крайней мере до момента насыщения поверхностного слоя относительно последних. Правильность этого положения может быть показана следующим образом.

В рассматриваемом случае мы имеем следовательно два диффузионных процесса: первый процесс диффузии реагента к поверхности металла и второй процесс диффузии продуктов реакции от поверхности вглубь раствора. Обозначая соответствующие скорости через v_1 и v_2 и пользуясь классическим выражением для скорости диффузионного процесса, мы для установившегося режима можем написать:

$$v_1 = \frac{D}{\delta} \cdot (C_p - C_n) = v_2 = \frac{D'}{\delta'} (C'_n - C'_p) \quad (I)$$

или, упрощая:

$$v_1 = K_1 (C_p - C_n) = K_2 (C'_n - C'_p), \quad (II)$$

где v_1 — скорость диффузии реагентов к поверхности металла, v_2 — скорость диффузии продуктов реакции от поверхности металла, C_p — концентрация реагента в растворе, а C_n — у поверхности металла, C'_p и C'_n — то же для продуктов реакции.

Эти два выражения на первый взгляд равноценны; не трудно однако убедиться, что при мгновенной реакции на поверхности это не так. Действительно в уравнениях (I) и (II) величины C_p и C_p' заданы, поскольку задано состояние раствора, величины же C_n и C_n' в общем случае не заданы; однако при мгновенности реакции на поверхности металла величина C_n становится так мала, что ею можно пренебречь сравнительно с C_p , и вместо уравнения (II) для этого случая можем написать

$$v_1 = K_1 C_p = v_2 = K_2 (C_n' - C_p'). \quad (III)$$

Таким образом скорость v_1 оказывается заданной, поскольку задана величина C_p . Скорость же v_2 еще не задана, если задано C_p' , так как в уравнении (III) величина C_n' еще может меняться, это изменение величины C_n' и будет происходить всегда так, чтобы удовлетворить равенству (III). Следовательно, скорость процесса диффузии продуктов реакции находится в подчиненном положении к скорости диффузии реагента к поверхности и является ее функцией, а следовательно и функцией концентрации реагента в растворе C_p , не завися от концентрации продукта реакции т. е. $v_2 = v_1 = f(C_p)$ и не зависит от C_p' , конечно, пока величина C_n' меньше величины отвечающей насыщению.

Факт небольшого повышения скорости растворения Mg в HCl при добавке к раствору электролитов также без труда объясняется облегчением диффузии H^+ иона при повышении концентрации Cl^- ионов. Полная сопряженность диффузии H^+ и Mg ионов очевидно возможна только в идеализированном случае. Отсутствие указанного влияния на скорость диффузии молекулярной CH_3COOH также понятно.

В случае больших концентраций электролита влияние на скорость диффузионного процесса очевидно может быть очень сложное и трудно учитываемое. В этом случае должны иметь место более глубокие изменения в структуре раствора, ведущие, с одной стороны, к изменению вязкости раствора и, с другой стороны, к изменению гидратации ионов, вряд ли и сама структура диффузионного слоя в этих условиях может рассматриваться неизменной. Возможно, что в частности влиянию изменения вязкости следует приписать несколько меньшее изменение скорости при добавке $MgCl_2$, чем в случае KCl, так как KCl в концентрации 0,5 н. практически не меняет вязкости, в то время как $MgCl_2$ 0,5 н. уже слегка меняет вязкость раствора. В общем случае однако при учете указанной сложности картины отсутствие правильной закономерности между изменением вязкости раствора при добавлении солей и скоростью растворения Mg, отмечаемое M. Kilpatrick'ом и J. H. Ruston'ом, вряд ли может быть трактовано как противоречие с диффузионной теорией. Тем более, что при добавке неэлектролитов симбатное изменение обеих величин имело место.

В дальнейшем мы увидим, что в случае более простого влияния на вязкость раствора (изменение температуры) в наших опытах было получено хорошее совпадение между изменением вязкости и скоростью растворения магния.

VI. Температурный коэффициент

Температурный коэффициент процесса обычно рассматривается как один из основных критериев для отличия диффузионного процесса от химического, причем за нормальную величину для температурного коэффициента диффузионного процесса обычно принимают 1—3% на 1° , а для химической реакции 7—10% на 1° . К сожалению в отдельных случаях возможны однако значительные отклонения. Абсолютная же величина ТК гетерогенной реакции, определяемой диффузионным процессом, может быть особенно легко поставлена под сомнение, так как всегда можно допустить, что ТК подобного процесса определяется не только изменением коэффициента диффузии, но и рядом других факторов, влияющих на условия диффузии в пограничном слое; например: толщина диффузионного слоя может меняться (по всей вероятности падать с температурой), скорость движения жидкости у по-

верхности твердой фазы также может меняться с температурой (что с точки зрения, диффузионно-конвекционного механизма процесса, предложенного А. Эйкен'ом¹⁰, может иметь безусловно влияние на ТК¹⁾ Возможно допущение образования или исчезновения фильм или изменение их плотности при изменении температуры и т. п. Согласно сказанному, мы полагали полезным не ограничиться определением абсолютной величины ТК, но дать несколько более подробный анализ явления. Основные экспериментальные данные, полученные нами по этому вопросу,

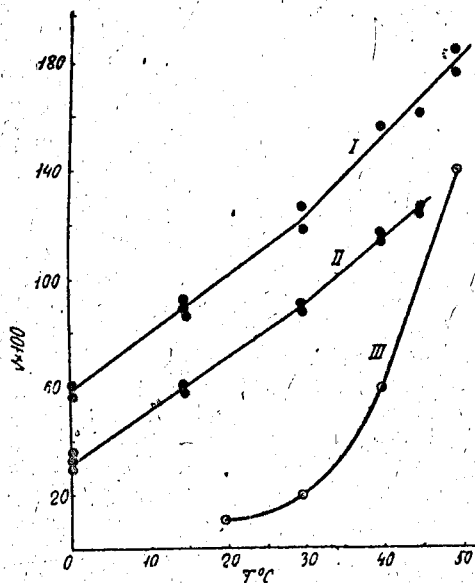


Рис. 6. I—0,15 н. HCl + 0,5 н. MgCl₂; II—0,15 н. CH₃COOH + 0,202 н. CH₃COONa; III—Cr в 1 н. HCl для скорости растворения Mg-в HCl масштаб отвечает $v \times 50$.

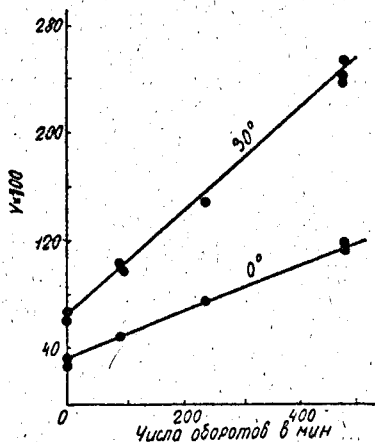


Рис. 7. 0,15 н. HCl + 0,5 н. MgCl₂

приводятся на рис. 6, 7, 8; при этом следует указать, что данные, приводимые на рис. 8, получены нами с Mg фирмы Кальбаум; данные же, приводимые на рис. 6 и 7, с перегнанным в вакууме и отлитым под давлением металлом, любезно предоставлены нам Ленинградским Институтом легких металлов. Такой переход к новому металлу был обусловлен тем обстоятельством, что оставленный специально для исследования ТК конец палочки магния Кальбаума оказался повидимому недостаточно чист, так как при растворении давал значительное потемнение поверхности и большую погрешность в скорости растворения. Экспериментальные данные, полученные с этим металлом, как мало достоверные, нами не приводятся. Данные, приводимые на рис. 8, были получены еще в начале работы с чистым, не темневшим металлом Кальбаума. Интересно дать общую характеристику данных, полученных с различными металлами.

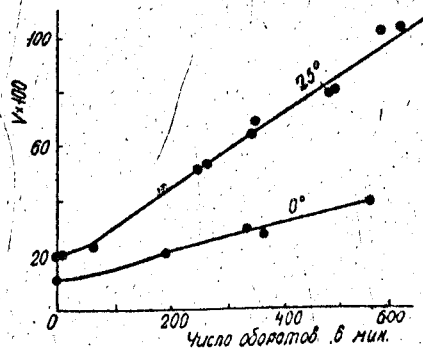


Рис. 8. 0,2 н. CH₃COOH + 0,27 н. CH₃COOK + 0,5 н. MgCl₂.

Основным отличием различных сортов металла является повидимому большая или меньшая воспроизводимость экспериментальных данных. Так, средняя величина погрешности для перегнанного магния равнялась примерно 2—3%, для не темнеющего магния Кальбаума она составляет уже примерно 5% и для темнеющего металла порядка 15%. Среднее значение скоростей в общем однако мало отличалось

даже для темнеющего металла; при очень сильном потемнении скорости растворения получаются пониженными.

Скорость растворения перегнанного магния была примерно на 15—25% выше, чем для Кальбаумовского, что возможно объясняется большой чистотой его поверхности. Величина же ТК повидимому в пределах погрешности опыта вообще не зависела от сорта металла, что впрочем видно и из табл. 1. Экспериментальные данные рис. 6. выражают зависимость скорости растворения от температуры при данной скорости перемешивания, откуда может быть получен как ТК, так и его изменение с температурой.

ТАБЛИЦА 1

Металл	Состав раствора	Число оборотов мешалки	ТК для данного темпер. интервала			
			0—15°	15—30°	30—45°	0—30°
Взогнан. Mg	0,15 н. HCl ₂ + + 0,5 н. MgCl ₂	500	2,9	2,0	1,9 (5)	2,4
		250	—	—	—	2,4
	0,15 н. CH ₃ COOH + + 0,202 н. CH ₃ COONa	500	4,2	2,5	2,1	3,4
Mg Кальб.	0,2 н. CH ₃ COOH + + 0,27 н. CH ₃ COOK + + 0,5 н. MgCl ₂	500	—	—	—	3,3 (5)*
		250	—	—	—	3,1 (5)*
Хром электролитич.	1,0 н. HCl	370	—	—	8,2	—

Для большей наглядности на этом же рис. 6 приводятся данные, полученные нами для случая растворения металлического хрома в HCl, процесса, который, как уже указывалась выше согласно нашим исследованиям, определяется повидимому всецело химической реакцией и вовсе свободен от влияния диффузии на скорость процесса. Резкое различие в типе кривых для случая магния и хрома с гораздо большим ТК для хрома непосредственно ясно из рисунка, что также подтверждается табл. 1. Расчет ТК, производился нами непосредственно из выражения

$$\alpha_T T = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) \frac{1}{v} \cdot 100 = \frac{A}{RT^2} \cdot 100,$$

где A — константа в уравнении Аррениуса

$$\lg K = B - \frac{A}{RT};$$

в нашем случае диффузионного процесса подобный расчет несколько формален, удобен однако как принятый. Впрочем непосредственный расчет

$$\alpha_T T = \frac{\Delta v}{\Delta T} \frac{1}{v_{\text{средн}}} \cdot 100,$$

где Δv — изменение скорости растворения в данном температурном интервале ΔT а $v_{\text{средн}}$ Среднее значение скорости в этом интервале в нашем случае дает зна-

* Для интервала 0—25°.

чение для ТК $\alpha_T T$, практически совпадающее в пределах погрешности опыта с получаемыми указанным выше способом.

Полученные таким путем данные приводятся нами в табл. 1. В столбцах 4, 5, 6, 7 даны значения ТК, при данном перемешивании для различных температурных интервалов. В столбце 7 даны значения ТК для интервала $0-30^\circ$ при 250 и 500 оборотах мешалки. Из табл. 1 мы видим, во-первых, что температурный коэффициент заметно падает с температурой и, во-вторых, что температурный коэффициент по-видимому не зависит от перемешивания (для случая растворения в уксусной кислоте в пределах погрешности опыта). Абсолютная величина ТК для магния так же значительно ниже, чем для хрома, и вообще близка к величине, принимаемой нормальной для ТК диффузионного процесса. Падение ТК с температурой может иметь

место в случае смешанного процесса. Отсутствие заметного влияния перемешивания на величину ТК говорит однако как-будто против этого предположения. Противоречие это однако легко устранимо, если учесть, что и ТК — чисто диффузионного процесса в случае ассоциированных жидкостей, а следовательно также и для воды должен падать с температурой, в силу уменьшения ТК изменения вязкости подобных жидкостей с температурой.¹¹ Этому объяснению должна однако отвечать вполне ясно выраженная зависимость между изменением скорости растворения и текучестью раствора с температурой. Подтверждением этого предположения может служить сопоставление кривой

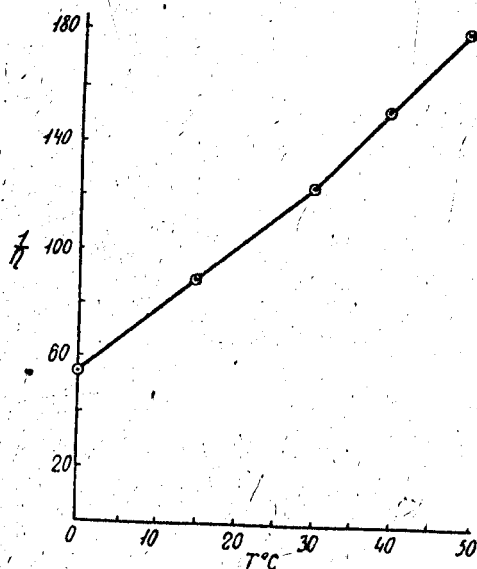


Рис. 9.

$$\frac{1}{\eta} = \varphi(T)$$

(см. рис. 9), где η — вязкость воды, с соответствующими кривыми $v = f(T)$ (см. рис. 6), причем непосредственно ясна близкая аналогия в типе закономерностей, отвечающих кривым

$$v = f(T) \text{ и } \frac{1}{\eta} = \varphi(T)$$

в случае растворения магния и резкое несоответствие в случае растворения хрома. Из аналогии указанных кривых непосредственно ясно, что для случая растворения магния имеет место закономерность, весьма близкая к прямой пропорциональности между скоростью растворения и текучестью раствора $\mu = \frac{1}{\eta}$, так что в первом приближении по-видимому можно положить $v = A \frac{1}{\eta} = A \mu$. Подобное выражение может быть

получено, если допустить что ТК скорости растворения магния в основном все же определяется изменением коэффициента диффузии с температурой, и что последний меняется пропорционально текучести раствора. Аналогичное выражение, дающее несколько большую температурную зависимость, может быть получено, если выразить коэффициент диффузии с помощью уравнения Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r};$$

откуда, полагая в первом приближении r не зависящим от температуры, мы получим

$$D = B' \cdot \frac{T}{\eta} = B_{\mu} T;$$

и для v при $C = \text{const}$

$$v = B \frac{T}{\eta} = B_{\mu} T;$$

где B не зависит от температуры (согласно сделанным допущениям).

ТАБЛИЦА 2

t°	η	HCl			CH ₃ COOH			HCl		CH ₃ COOH	
		$v \times 10^2$ эксп.	$v'_A \times 10^2$	$v'_B \times 10^2$	$v \times 10^2$ эксп.	$v_A \times 10^2$	$v_B \times 10^2$	$A' \times 10^2$	$B' \times 10^4$	$A \times 10^2$	$B \times 10^4$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	1,79	117	113	103	32	39	36	209	77	58	21
5	1,52	137	135	125	42	46	44	208	75	64	23
10	1,308	159	155	147	52	54	52	207	74	68	24
15	1,14	180	177	172	61	62	61	205	71	70	24
20	1,005	201	202	199	71	70	70	200	69	71	24
25	0,894	222	226	227	81	79	80	200	67	72	24
30	0,801	244	252	259	91	88	91	196	65	73	24
35	0,722	273	280	292	103	98	102	197	64	74	24
40	0,656	303	307	324	115	107	114	198	64	75	24
45	0,599	333	337	362	126	118	127	200	63	75	24
50	0,549	364	369	400	—	—	—	200	62	—	—

Табл. 2 дает возможность выяснить, в какой мере эти предположения действительно отвечают эксперименту. В этой таблице все величины, относящиеся к случаю растворения магния в солянокислых растворах, даны со значком $'$, а для уксуснокислых — без значка. В столбцах 3 и 6 даны величины для скорости растворения магния, полученные путем интерполяции по рис. 6; в столбцах 4, 5, 7, 8 соответствующие величины v_A и v_B , вычисленные путем подстановки в уравнение (I) и (II) средних значений для коэффициентов A и B . В столбцах 9, 10 и 11, 12 даны величины для этих коэффициентов.* Для большей наглядности полученные данные нанесены на рис. 10; здесь сплошные кривые являются воспроизведением экспериментальных кривых $v = f(T)$, взятых из рис. 6; под соответствующими же значками нанесены скорости, вычисленные по уравнению (I) и (II). Эти данные вполне убедительно указывают на тесную связь между изменением скорости растворения магния и изменением вязкости воды с температурой. Для случая растворения хрома подобное совпадение очевидно было бы невозможно. Интересно отметить, что изменение скорости растворения магния с температурой в растворах HCl практически оказывается просто пропорциональным величине $\frac{1}{\eta}$. Для случая растворения магния в буферных растворах CH₃COOH несколько лучше совпадение дает величина $\frac{T}{\eta}$. Эти данные во всем случае вновь подтверждают диффузионную основу исследуемых процессов.

* Величины вязкости воды нами взяты по данным Троп и Роднера; см. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, стр. 64 (1932).

Несколько большая зависимость скорости растворения от температуры в случае уксусной кислоты, чем в случае соляной, могла бы быть трактована как признак смешанного процесса, что возможно, однако отнюдь не обязательно. Не говоря уже о возможности влияния различных приводящих и не учтенных причин, принципиально невозможно требовать полного тождества для случая диффузии крупных молекул, как в случае CH_3COOH , и ионов, как в случае HCl . Больше соответствие с уравнением Эйнштейна для случая CH_3COOH с этой точки зрения даже естественно.

Сравнение полученных нами данных для ТК с данными других авторов дает нам следующее. Выражая на этот раз для удобства сравнения ТК в виде $\alpha_T = \frac{K_T + 10}{K_T}$ мы получаем из наших данных для случая растворения в HCl и для температурного

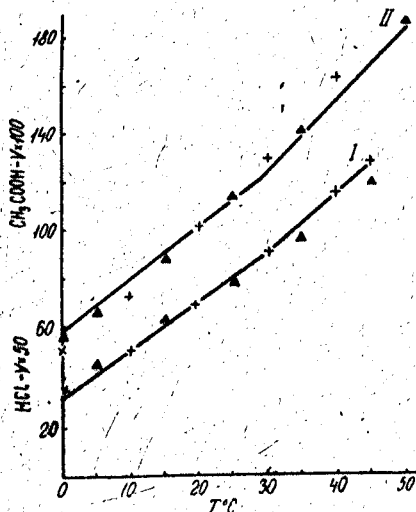


Рис. 10. I—0,15 н. $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,202$ н. CH_3COONa ; II—0,15 н. $\text{HCl} + 0,5$ н. MgCl_2 ; Δ рассчитано по уравнению $v = A \frac{1}{\eta}$; $\times$ рассчитано по уравнению

$$v = B \frac{T}{\eta}$$

интервала $0-30^\circ \alpha_T = 1,2$ (8), а для интервала $30-45^\circ \alpha_T = 1,2$ (2); для уксусной кислоты соответственно $\alpha_T = 1,4$ и $1,2$ (4). Е. Бруннером для случая растворения магния в HCl был получен ТК $\sim 1,2$. Е. Центнершвером $\sim 1,2-1,3$. М. Kilpatrick'ом и L. Ruston'ом для HCl дается величина 1,69, а для уксусной кислоты 1,68. Полученные нами данные таким образом значительно лучше совпадают с данными двух первых авторов.

Напомним, что, как уже упоминалось во введении, произведенные нами параллельные с измерением скорости растворения магния измерения его потенциала, не дали определенной связи между обоими явлениями. Имея самостоятельное значение, эти данные будут нами опубликованы особо; здесь отметим только, что указанное отсутствие связи между обоими явлениями конечно не доказывает диффузионной природы процесса, являющейся однако в этом случае вполне естественной.

В заключение мы считаем необходимым выразить нашу благодарность за ряд ценных советов и указаний проф. С. А. Шукареву, в лаборатории которого производилось приведенное исследование.

Резюме

1. Скорость растворения металлического магния очень сильно зависит от перемешивания. Соответствующие данные для магния сопоставляются с влиянием перемешивания на скорость растворения хрома, причем в последнем случае отмечается полное отсутствие влияния перемешивания.

2. В случае соляной кислоты скорость растворения магния пропорциональна концентрации кислоты, а следовательно и H^+ ионов.

3. В случае буферных растворов уксусной кислоты скорость растворения магния пропорциональна концентрации молекулярной кислоты и практически не зависит от концентрации ионов H^+ .

4. Скорость растворения магния не зависит от концентрации продуктов реакции.

5. Температурный коэффициент скорости растворения магния был измерен для нескольких температурных интервалов при двух скоростях перемешивания, причем наблюдалось падение ТК с температурой.

6. Полученные данные для ТК магния сопоставляются с соответствующими данными полученными авторами для хрома, причем отмечается резкое различие обоих случаев.

7. Измерение скорости растворения магния с температурой сопоставляется с соответствующим изменением для текучести воды, причем наблюдается ясно выраженная аналогия обеих зависимостей.

8. В случае соляной кислоты скорость растворения магния с температурой менялась прямо пропорционально текучести воды $\mu = \frac{1}{\eta}$; в случае уксусной кислоты лучшее совпадение дает величина $\frac{T}{\eta}$.

9. Определенной зависимости между скоростью растворения магния и потенциалом растворяющегося магния наблюдается не было.

Полученные данные приводят авторов к заключению, что в исследованных ими условиях температуры, концентрации и интенсивности перемешивания процесс растворения магния как в случае уксусной, так и в случае соляной кислоты в основном безусловно имел диффузионную природу, причем для соляной кислоты повидимому можно утверждать чисто диффузионный процесс для уксуснокислых буферных растворов; незначительное влияние химической реакции, хотя и не исключается, является однако, по мнению авторов, маловероятным.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Centnerszwer, Z. für phys. Chem. 141, 302 (1929); E. Brunner, Z. für phys. Chem. 47, 56—102 (1904); M. Centnerszwer, Rec. Trav. chim. 42—579, 42—1065 (1923).—
2. M. Centnerszwer, Z. für ph. Chem. 137, 352 (1928), 141—167 (1929).—3. M. Kilpatrick и J. H. Ruston, J. phys. chem 3, (1934).—4. (В печати).—5. C. V. King и M. M. Braverman, J. Am. Soc. 64—1744 (1932).—6. M. Centnerszwer, Rec. Trav. chim. Pays Bas 42—579; 42—1065 (1923); M. K. Kilpatrick и J. H. Ruston, J. phys. chem. 3—269 (1934).—
7. C. V. King и M. M. Bravermann, J. Am. Soc. 64 (1932).—8. W. Nernst, Z. phys. Chem. 47, 52 (1904); E. Brunner, Z. там же 47, 56 (1904).—9. E. Bekier и Jablocki, Roczniki chem. 10—314 (1930).—10. A. Eucken, Z. Elektrochem. 38—341 (1932).—11. E. A. Moelwyn Hughes, The Kinetics of reactions in solutions—s—274.

Поступило в Редакцию
8 июля 1935