

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ СЛЕДОВ ВЛАГИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

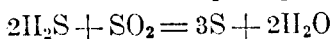
В. А. Плесков

За последние двадцать лет появился целый ряд работ, посвященных изменению физико-химических свойств различных веществ под влиянием интенсивной сушки. Под интенсивной сушкой понимается сушение столь энергичным водоотнимающим средством, как P_2O_5 , в течение длительного промежутка времени (до нескольких лет); при этом должны быть приняты специальные меры предосторожности по отношению к влаге, могущей быть адсорбированной стенками аппаратов и т. д. Бекер, Смитс и некоторые другие исследователи утверждали в своих работах, что подобная сушка вызывает значительные изменения физико-химических свойств самых разнообразных соединений. С одной стороны, удаление последних следов влаги чрезвычайно затрудняло течение целого ряда реакций, обычно идущих весьма энергично, например, соединение H_2 и Cl_2 , NH_3 и HCl , окисление (при высокой температуре) фосфора, серы, углерода, водорода и т. д. Во всех этих реакциях воде приписывалась, следовательно, чрезвычайно значительная каталитическая активность, ибо замедление или полная остановка многих из них наблюдалась лишь после весьма интенсивной сушки и при условии соблюдения ряда предосторожностей. Следует отметить, что эффект сушки наблюдался не только на газах, но и в случае реакций между жидкими и твердыми соединениями (например, при реакции $S + Ag$ и др.).

С другой стороны, согласно Бекеру и другим, интенсивная сушка вызывала значительные изменения таких свойств однородных химических соединений, как точки кипения и упругость пара. Были опубликованы (главным образом, Бекером и Смитсом) ряд работ¹, показавших, что точки кипения разнообразных жидкостей (бензола, ртути, брома и т. д.) повышались при интенсивной сушке на $30-60^\circ$, что интенсивно высушенные гексан, бензол могли быть дробной перегонкой разделены на фракции с различными точками кипения и различной упругостью пара и т. д.

Исследования эти привлекли к себе значительный интерес, и результаты их неоднократно цитировались в литературе, в том числе и в русской. Достаточно привести пример, что в „Химической кинетике и катализе“ проф. А. В. Раковского (1931) приведена ссылка на работы Бекера, в переизданной у нас книге Стюарта „Новые идеи в физической химии“ (1931) интенсивной сушке отведена специальная глава. Представляется поэтому совершенно необходимым осветить действительное состояние вопроса в настоящее время.

Что касается каталитического действия следов воды на различные реакции, то оно, несомненно, имеет место, как это доказано многочисленными работами. В некоторых случаях достаточно очень умеренной сушки, например, демонстрационный опыт — выделение серы при реакции:



часто не удастся, именно, в силу слишком тщательного сушения реагирующих газов. При других реакциях каталитическое действие воды сказывается значительно сильнее, так что для их остановки требуется сушка значительно более интенсивная. Большое количество экспериментального материала собрано в книге Смита². Значительно большие сомнения вызывали работы, посвященные изменением точек кипения и упругостей паров индивидуальных соединений. Бекер и особенно Смита предложили теорию, объясняющую эти явления. Ее основные положения³ вкратце могут быть сформулированы следующим образом.

Всякое так называемое индивидуальное химическое соединение в действительности является смесью нескольких (в простейшем случае двух) модификаций, отличающихся различными физическими свойствами. Эти модификации могут превращаться друг в друга, так что в обычных условиях между ними существует динамическое равновесие. Попытка разделения смеси на составные части не приводит к положительному результату, так как равновесие устанавливается очень быстро и при постоянной температуре всегда имеется налицо смесь определенного состава. Что касается характера отдельных модификаций, то они могут отличаться по структуре, находиться в отношении аллотропии или просто представлять молекулы с различной степенью ассоциации. В этом случае естественно приписать более ассоциированным модификациям меньшую упругость пара и более высокую температуру кипения.

В установлении подвижного равновесия следы воды играют существенную роль. Их удаление может 1) замедлить или вполне остановить реакции взаимного превраще-

ния отдельных модификаций (фиксировать „внутреннее равновесие“); 2) перед фиксацией изменить положение этого равновесия, сдвинуть его в сторону увеличения процентов количества той или иной модификации. Следствием этого явится то, что, во-первых, исходная смесь сможет быть разделена на свои составные части (хотя бы путем дробной перегонки) — индивидуальное вещество начинает вести себя как обычная смесь, — а во-вторых, в результате удаления следов воды свойства данного соединения (точка кипения, например) могут претерпеть существенные изменения.

Каталитическая роль следов влаги при внутренних превращениях не находится в противоречии с основами термодинамики. Однако построить физическую картину подобного действия в случае превращений различных модификаций гексана и тому подобных соединений было бы нелегко. Что касается сдвига положения равновесия при удалении ничтожных следов влаги, то он, конечно, явно противоречил бы второму принципу термодинамики, если только не принять, что удаление этих следов должно сопровождаться значительной затратой энергии, что физически было бы необъяснимо. Следует отметить, что Бекер в одной из своих работ⁴ прямо основывался на том, что катализатор (гетерогенный!) способен сменить равновесие, что, конечно, ставит под сомнение и его иные выводы.

В подтверждение приведенной выше теории Смита произвел ряд работ, в которых он старался показать, что эффект фракционированной разгонки, действительно, может быть получен на жидкостях типа гексана, бензола и др. после сушения фосфорным ангидридом в продолжение длительного времени. Повторение этих работ другими авторами⁵ давало противоречивые результаты. Многие из них указывали, что эффект Смита мог быть получен и без предварительной сушки и обязан простому перегреванию. С другой стороны, казалось необъяснимым, что значительные сдвиги внутреннего равновесия совершенно не сопровождались изменением таких свойств, как удельный вес, которые, несомненно, должны зависеть от состава смеси (это подтверждено самим Бекером⁶.)

Вопрос оставался открытым вплоть до последнего времени (1931 г.), когда одновременно были опубликованы две работы: Э. Когена⁷ и самого Смита⁸. Коген повторил опыты Смита с точным соблюдением его методики и показал, что эффект изменения точки кипения целиком сводится к перегреванию. Смит же вынужден был признать, что все изменения упругости пара, наблюдавшиеся им при фракционированной разгонке, были обязаны газам, растворенным в исследуемых жидкостях. Повторение опытов с тщательно

освобожденными от газов веществами дало отрицательные результаты.

Таким образом в настоящее время вопрос о влиянии интенсивной сушки на жидкости типа гексана может считаться исчерпанным. Следует, однако, отметить, что особняком стоят работы Смита, посвященные упругостям пара твердых соединений: SO_2 и самого фосфорного ангидрида⁹. В этих работах, до сих пор никем не опровергнутых, он показал, что упругость пара данных соединений в высшей степени зависит от их „предварительной истории“ — длительности и высоты нагрева, способов перегонки и т. д. Это объясняется, согласно Смитсу, тем, что в серном, и особенно, в фосфорном ангидридах мы имеем дело с веществами в высшей степени гигроскопичными, так что при надлежащих способах возгонки могут быть получены продукты чрезвычайно интенсивно высушенные („самоосушение“). Смитс показал, что подобные препараты, действительно, ведут себя как смеси различных модификаций. Скорость их взаимных превращений замедлена настолько, что для установления равновесия и соответствующей ему нормальной упругости пара требуются недели. Однако достижение равновесия может быть (в случае SO_2) ускорено освещением рентгеновскими лучами).

Эти работы являются, таким образом, единственным примером того, что индивидуальное химическое вещество начинает вести себя как смесь под действием интенсивной сушки.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. B. Baker, Journ. Ch. Soc., 121, 568 (1922); A. Smits и др. Journ. Ch. Soc., London (1926), 2657.
2. J. W. Smith, The Effects of Moisture of Chemical and Physical Changes (1929).
3. См. A. Smits, ZS. phys. Ch., 129, 33 (1927).
4. H. B. Baker, Journ. Ch. Soc. London, 949, 1927.
5. См. напр., S. Lenher, Journ. Amer. Ch., Soc., 51, 2948 (1929).
6. См. работы Briscoe и др., Journ. Ch. Soc. London, 368 (1929).
7. E. Cohen и W. A. T. Cohen-de-Meester, ZS. ph. Ch., 153, 241 (1931).
8. A. Smits и др., ZS. ph. Ch., 153, 255 (1931).
- См. напр., A. Smits, ZS. ph. Ch., 152, 432 (1931).