

中国科学院 应用化学研究所集刊

第八集

科学出版社

中国科学院应用化学研究所集刊

第 八 集

編輯者 中 国 科 学 院
应用化学研究所集刊編审委员会

出版者 科 学 出 版 社
北京朝阳門大街 117 号
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

印刷者 中 国 科 学 院 印 刷 厂

总經售 新 华 书 店

1963 年 9 月第 一 版	书号: 2844 字数: 98,000
1963 年 9 月第一次印刷	开本: 787×1092 1/16
(京) 0001—2,550	印张: 4 3/8

統一书号: 13031·1842

定 价: 0.65 元

本社书号: 2844·13-3

54.1
144
8:2

中国科学院应用化学研究所集刊

第 八 集

目 录

极谱法研究铁氰酸根与某些络合剂的取代反应·····汪尔康 (1)	
在工业用铁催化剂上的水煤气变换反应动力学·····朱尙俭 张曼征 (6)	
碳酸钇的组成及其性质的研究·····苏 鏘 胡仲培 (13)	
镧、铈与乙二胺四乙酸的络合作用·····胡仲培 苏 鏘 (20)	
镓的玫瑰精 B 比色测定·····许生杰 (26)	
铈、钽矿中铈和钽的示波极谱测定·····董紹俊 张安远 (31)	
纤维素黄酸盐的苯肼衍生物的合成和性质的研究·····謝洪泉 (36)	
纤维素硫酸酯的制备与性质·····崔尙琥 孙成芳 欧阳均 (43)	
纤维素甲基亚硫酸酯的合成及其安定性·····崔尙琥 孙成芳 欧阳均 (49)	
丝光化和老化对几种粘液丝浆水解性能的影响·····	
·····刘鑫业 周杏茂 高 洁 席与清 (52)	
三种粘液丝浆碱老化后的纤维素聚合度分布·····	
·····常凤眉 赵 斌 黄爱月 刘昌楠 张自成 (59)	

实 驗 技 术

用吸附柱法精制丁二烯苯溶液的研究·····謝洪泉 龔仲元 (64)	
-------------------------------------	--

**COLLECTED PAPERS OF THE INSTITUTE OF APPLIED
CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA**

No. VIII

CONTENTS

A Polarographic Study of the Substitution Reactions between Ferricyanide and Some Ligands.....	Wang Er-kang (1)
The Kinetics of Water Gas Conversion on Industrial Iron Oxide Catalysts	Chu Shang-jian & Chang Man-cheng (6)
The Composition and Properties of Yttrium Carbonate.....	Su Chiang & Hu Chung-pei (13)
The Complexation of Ethylenediamine Tetraacetic Acid with Lanthanum and Neodymium	Hu Chung-pei & Su Chiang (20)
Photometric Determination of Gallium with Rhodamine B	Hsu Sheng-chieh (26)
A Cathode Ray Polarographic Determination of Niobium and Titanium in Fergusonite.....	Tung Shao-chun & Chang An-yun (31)
Synthesis and Properties of the Phenylhydrazine Derivatives of Cellulose Xanthate	Shieh Hong-chuan (36)
Preparation and Properties of Cellulose Sulfite	Tsui Shang-hu, Sun Chen-fong & Ou-yang Chün (43)
Synthesis of Cellulose Methyl Sulfite and its Stability	Tsui Shang-hu, Sun Chen-fong & Ou-yang Chün (49)
Effect of Mercerization and Aging on the Hydrolytic Behavior of Several Viscose Pulps.....	Liu Hsin-yeh, Chou Hsing-mao, Kao Chieh & Hsi Yuh-chün (52)
Comparison of Polymolecularity of Alkali-aged Cellulose of Viscose Pulps from Cotton Linters, Bagasse and Wood.....	Chang Feng-mei, Chao Bin, Huang Ai-yueh, Liu Chang-nan & Chang Tzu-cheng (59)

Experimental technique

The Purification of Benzene Solution of Butadiene by Adsorption Columns	Shieh Hong-chuan & Gung Chung-yuan (64)
---	---

极谱法研究铁氰酸根与某些络合剂的取代反应*

汪尔康

用极谱法研究均相溶液中有机物反应的动力学已有很多工作发表^[1,2],但对一般比较快速的无机物反应的动力学还研究得很少。关于铁氰酸根在滴汞电极上的还原反应已有一些工作^[3,4]。本文报导铁氰酸根在强碱性溶液中的解离反应及其与某些络合剂取代反应的动力学,对反应机理进行了探讨。

实验部分

(一) 仪器和药品

极谱仪为捷克斯洛伐克制品 V 301 型,检流计最大灵敏度为 3.8×10^{-9} 安培/毫米/米,电解池为顺向及反向 Kalousek 式^[5]。曾用饱和甘汞电极及 1M 氯化钠甘汞电极作为参比电极,记录电流-时间曲线均用后一参比电极。所用试剂均为分析纯。实验在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温槽中进行。滴汞电极汞流量于汞柱高度为 64 厘米时为 1.3 毫克/秒,其自由滴下时间于 0.1M 氯化钾溶液中为 2.61 秒。

(二) 实验方法

试液总体积为 10 毫升。先准确吸取基液移入电解池中,于恒温槽内静置通氮气 10 分钟,然后加入适量铁氰酸根贮液,通氮气片刻,使溶液搅拌均匀,固定电压于 -0.6 伏(对 1M 氯化钠甘汞电极),在 30—60 秒内开始记录电流-时间曲线。在纯碱溶液中及在强碱性酒石酸盐溶液中反应速度较慢,可在一定时间间隔(例如数分钟至数十分钟)记录一次电流,但在强碱性乙二胺四乙酸盐及强碱性乳酸溶液中,反应进行迅速,应直接追踪记录电流-时间曲线(图 2)。用高氯酸钠维持离子强度。

实验结果

(一) 铁氰酸根在强碱性溶液中及在络合剂存在下的极谱性能

铁氰酸根在纯碱溶液中,于外加电压开始时即已起波,只能记录出波尾部分。在稀碱溶液(例如 0.05 M KOH)中铁氰酸根呈现尖陡的第一类极大(图 1 曲线 2),它随着碱浓度的增加而降低直至最后消失,但在更负电位处出现圆钝的第二类极大(图 1 曲线 1)。这两类极大在痕量动物胶存在下可完全被抑制,故以后实验均在 0.005% 动物胶存在下进行。极限电流与汞柱高度的平方根成正比,基本上为扩散控制。极限电流与铁氰酸根浓度(2×10^{-4} — 4×10^{-3} M)成直线关系,并通过原点。在有络合剂(酒石酸钠,乙二胺四乙

* 中国科学院山西分院彭瑞麟同志参加实验工作。

酸二鈉及乳酸等)存在下,鉄氰酸根还原波的性质并不改变,仍受扩散控制,波高与浓度亦成正比。鉄氰酸根的极限电流随静置时间的延长而降低,在络合剂存在下降低特别迅速。

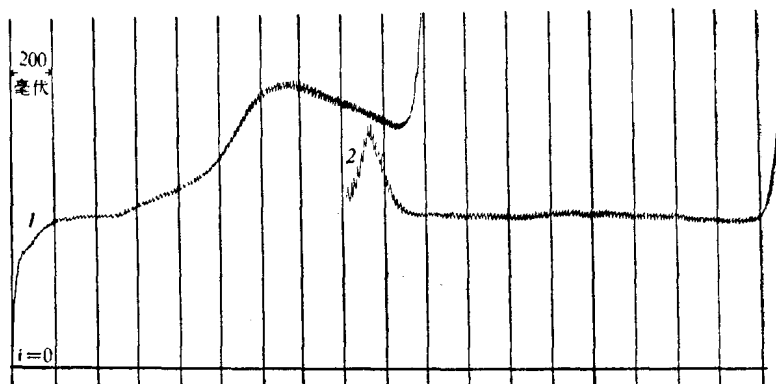


图1 鉄氰酸根于純碱溶液中的极谱图

鉄氰酸根浓度: $2 \times 10^{-3} M$; 起始电压: 0 伏; $s = \frac{1}{40}$.

1——2M KOH; 2——0.05 M KOH.

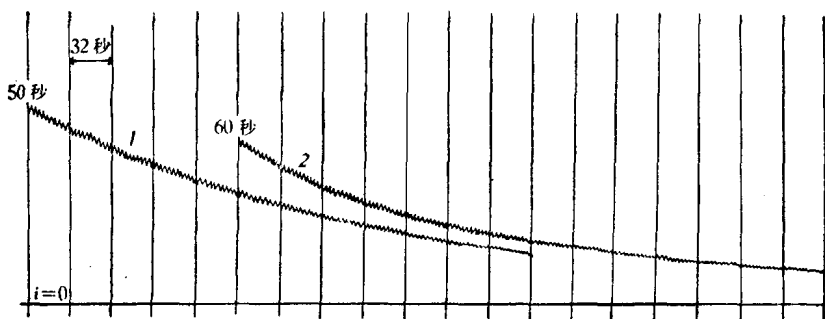


图2 鉄氰酸根极限电流与時間曲綫

鉄氰酸根浓度: $2 \times 10^{-3} M$; 氢氧化鈉浓度: 2M; 于 0.005% 动物胶存在下;

$\mu = 4$; 电压恒定于 -0.6 伏(对 1 M 氯化鈉甘汞电极); $s = \frac{1}{15}$.

1——于 0.06 M 乙二胺四乙酸二鈉溶液中; 2——于 0.2 M 乳酸溶液中。

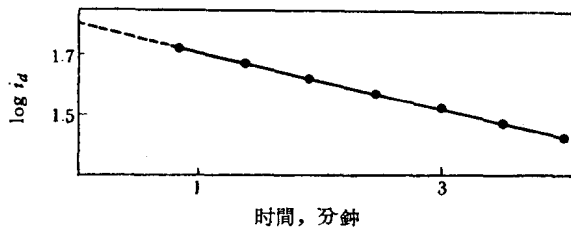


图3 $\log i_d - t$ 关系(取自图2曲綫 1)

我們把外加电压恒定在能充分得出鉄氰酸根极限电流处,即 -0.6 伏(对 1 M 氯化鈉甘汞电极),追踪记录电流-時間曲綫。实验結果按一級反应推导的公式計算。

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(i_d)_0}{i_d} = \frac{1}{t} \ln \frac{h_0}{h}$$

式中 $(i_d)_0$ 及 h_0 各为反应开始前(反应時間 $t = 0$)鉄氰酸根的扩散电流及波高, i_d 及 h 各

为反应經时间 t 时铁氰酸根的扩散电流及波高, k 为一级反应的速度常数. 从 $\log i_d - t$ 的綫性关系外推至 $t = 0$ 时的 $\log i_d$ 值即为 $\log (i_d)_0$ (图 2 及图 3). 对应于 $\frac{1}{2} (i_d)_0$ 时的 t 值为反应的半衰期 $t_{1/2}$, 对一级反应 $k = 0.693/t_{1/2}$.

(二) 铁氰酸根在强碱性溶液中的反应

铁氰酸根的波高随着碱浓度的增加而更快地降低, $\log i_d - t$ 为很好的直綫关系, 于 2.0 M 氢氧化钾溶液中 $t_{1/2} = 270$ 分钟, $k = 4.3 \times 10^{-5}$ 秒⁻¹; k 值与铁氰酸根的起始浓度无关.

(三) 铁氰酸根在强碱性络合剂溶液中的反应

1. 反应速度常数与铁氰酸根浓度及络合剂浓度的关系: 所用络合剂为酒石酸钠、乙二胺四乙酸二钠及乳酸. 在一定碱浓度及铁氰酸根浓度下, 維持恆定的离子强度 $\mu = 4$, 測量反应速度常数与络合剂浓度間的关系, 如图 4 所示, 反应速度常数随络合剂浓度的增加而增大. 在等同实验条件下, 反应速度常数与铁氰酸根的浓度无关, $\log i_d - t$ 总是很好的直綫关系.

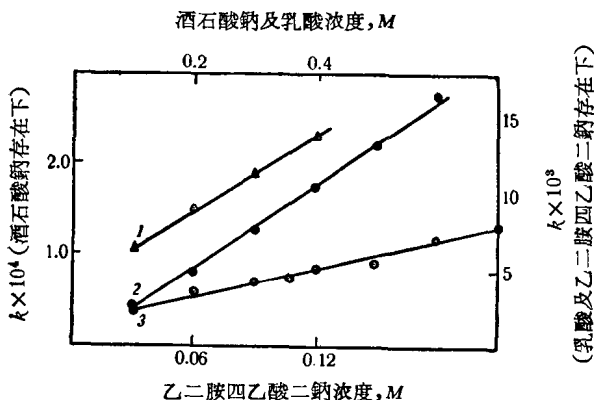


图 4 络合剂与反应速度常数的关系
铁氰酸根浓度: $2 \times 10^{-3} M$; 氢氧化钠浓度: 2 M; 含 0.005% 动物胶; $\mu = 4$. 1——在不同浓度酒石酸钠存在下; 2——在不同浓度乳酸存在下; 3——在不同浓度乙二胺四乙酸二钠存在下.

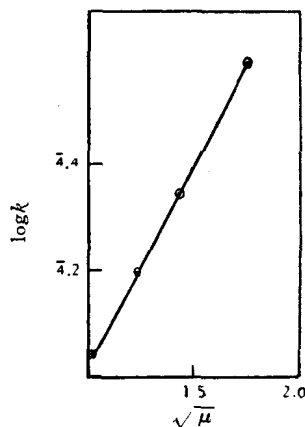


图 5 离子强度与反应速度常数的关系
铁氰酸根浓度: $2 \times 10^{-3} M$; 乙二胺四乙酸二钠浓度: $4.8 \times 10^{-3} M$; 含 0.005% 动物胶; 改变氢氧化钾浓度維持不同的 μ 值 (OH^- 离子浓度的不同所引起的反应速度常数的差别, 已经过校正). (图 6 曲线 3)

2. 离子强度与反应速度常数的关系: 选择乙二胺四乙酸二钠进行离子强度的試驗. 由于在乙二胺四乙酸二钠的碱性溶液中, 当維持铁氰酸根与乙二胺四乙酸二钠的浓度恆定, 同时用高氯酸钠維持离子强度为 $\mu = 4$ 时, 改变碱的浓度对反应速度常数的影响不大 (图 6 曲线 3), 因此可由不同碱浓度的实验結果計算离子强度对反应速度的关系 (见图 5).

3. 碱浓度与反应速度常数的关系: 維持离子强度 $\mu = 4$, 在一定浓度的酒石酸钠或乳酸存在下, 铁氰酸根波高随碱浓度的增加而降低, 反应速度常数与碱浓度成直綫关系 (图 6 曲线 1 及曲线 2). 但对乙二胺四乙酸二钠的溶液, 在同样条件下, 碱浓度对反应速

度常数的影响很小(图 6 曲线 3)。

4. 温度与反应速度常数的关系: 反应速度随温度增高而加快, 对三种络合剂都很好服从 Arrhenius 关系式, 由这些直线的斜率可以计算相应的反应的活化能(图 7)。

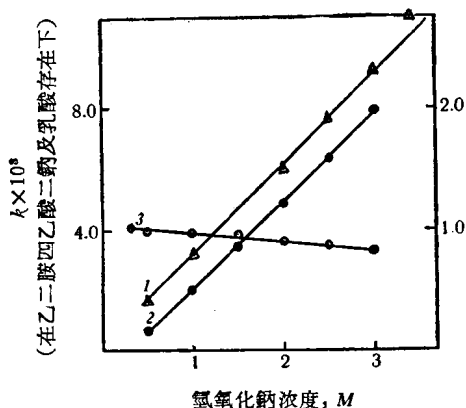


图 6 氢氧化钠浓度与反应速度常数的关系
铁氰酸根浓度: $2 \times 10^{-3} M$; 于 0.005% 动物胶存在下; $\mu = 4$ 。1——酒石酸钠浓度: 0.2M; 2——乳酸浓度: 0.2M; 3——乙二胺四乙酸二钠浓度: 0.06M。

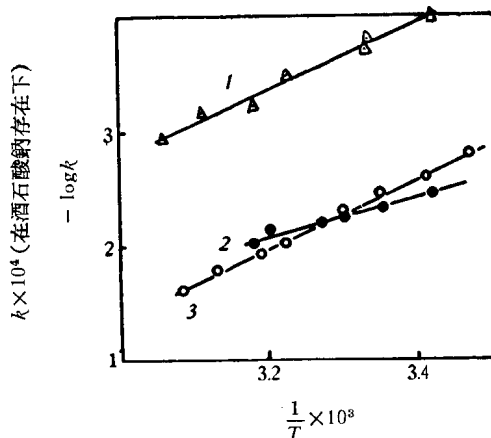
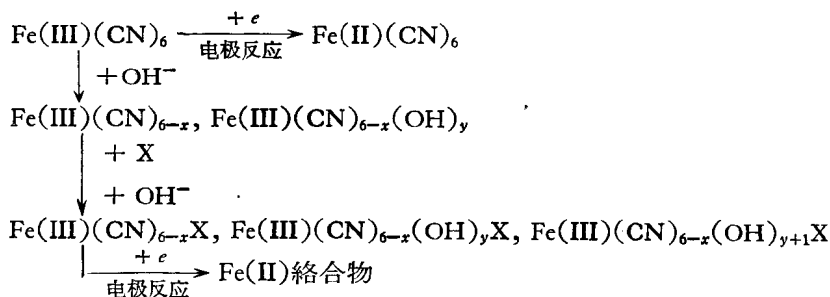


图 7 温度与反应速度常数的关系
铁氰酸根浓度: $2 \times 10^{-3} M$; 氢氧化钠浓度: 2M; 含 0.005% 动物胶; $\mu = 4$ 。1——酒石酸钠浓度: 0.2M; 2——乳酸浓度: 0.2M; 3——乙二胺四乙酸二钠浓度: 0.06M。

讨 论

前人已经证明, 铁氰酸根在滴汞电极上为一电子反应还原为亚铁氰酸根^[3,4], 并且还原波与浓度成正比, 所以波高的改变即代表溶液中浓度的改变。由以上实验的电流-时间关系, 以 $\log i_d$ 对 t 作图为一曲线(图 2 及图 3), 按前述一级反应的公式计算出的反应速度常数 k 值亦与铁氰酸根的浓度无关, 因此可以确信无论络合剂存在与否, 总反应是一级的。络合剂的存在加速一级反应的进行, 反应速度常数与络合剂的浓度均成正比的关系(图 4), 这表明有单分子的络合剂参预了反应。由反应速度常数与碱浓度的关系(图 6)推想对酒石酸钠与乳酸参加的反应中, 有一个 OH^- 离子亦参预了反应, 它可能加速络合剂的解离或直接参预了反应, 形成 $Fe(III)$ 带 OH^- 基的络合物, 在强碱性溶液中进行实验时以后者的可能性较大。对乙二胺四乙酸二钠参加的反应中, 碱的浓度影响很小, 此可能由于在强碱性溶液中乙二胺四乙酸二钠已全部解离。

由前述实验结果, 我们推测反应机理可能如下所示, 为简便起见, 略去反应物所带电荷。



式中X代表络合剂(分别表示酒石酸根、乙二胺四乙酸根或乳酸根)。总反应机理可用两步骤的一级取代反应 S_N1 表示^[6], 第一步为铁氰酸根单分子的缓慢解离, 第二步为解离产物与各别络合剂的迅速配位反应形成 $Fe(III)$ 络合物, 第一步为反应的决定性步骤。络合剂浓度和碱浓度增加促使 $Fe(III)$ 络合物迅速形成, 因而均加速铁氰酸根的单分子解离反应。铁氰酸根解离可能逸出一个或数个以至全部的 CN^- 离子, 在我们的实验中尚难以肯定。形成的 $Fe(III)$ 络合物可能是带 OH^- 基的 $Fe(III)$ 与各别络合剂的配位络合物, 也可能是带 OH^- 基的 $Fe(III)$ 的 CN^- 基与各别络合剂的混合配位络合物, 最后形成的 $Fe(III)$ 络合物需在较负电位才能在滴汞电极上被还原, 实验中我们得到了它们的还原波。

在 $25^\circ C$, 以高氯酸钠维持离子强度 $\mu = 4$, 于 $2.0 M$ 氢氧化钠溶液中, 在 $0.2 M$ 酒石酸钠、 $0.06 M$ 乙二胺四乙酸二钠及 $0.2 M$ 乳酸存在下, 铁氰酸根与各络合剂的一级取代反应速度常数各为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ 秒}^{-1}$, $3.6 \times 10^{-3} \text{ 秒}^{-1}$ 及 $4.8 \times 10^{-3} \text{ 秒}^{-1}$, 其相应的反应活化能各为 15,100 卡, 14,000 卡及 8,250 卡。

实验表明, 极谱法适于溶液中快速化学反应(例如半衰期为数分钟至数十秒的反应)动力学研究, 而用其他方法是很难进行的。借极谱动力电流还可以研究更快的化学反应^[7]。

摘 要

用极谱法研究了铁氰酸根与某些络合剂(酒石酸根、乙二胺四乙酸根及乳酸根)的取代反应。对影响反应速度常数的诸因素(离子强度、溶液组分、温度等)进行了实验, 测定了这些反应的活化能。反应机理可表示为两步的一级取代反应 S_N1 , 第一步为铁氰酸根单分子的缓慢解离反应(决定性步骤), 第二步为解离产物与各别络合剂的迅速配位反应。

(工作完成日期: 1960年6月)

参 考 文 献

- [1] P. Zuman, "Proc. Internat. Symposium Microchem., Birmingham 1958", p. 294, Pergamon Press, London 1959.
- [2] R. Dabard, J. Tirouflet, "Advances in Polarography", p. 288, Pergamon Press, London 1960.
- [3] J. J. Lingane, I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 825 (1939).
- [4] O. A. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, *Ж. физ. химии.*, **35**, 1999 (1961).
- [5] A. A. Vlček, *Chem. Listy*, **46**, 258 (1952); *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **16**, 465 (1951).
- [6] P. G. Pearson, *J. Phys. Chem.*, **63**, 321 (1959).
- [7] R. Brdička, "Advances in Polarography", p. 655, Pergamon Press, London 1960.

在工业用铁催化剂上的水煤气变换反应动力学

朱尚俭 張曼征

在氧化铁催化剂上进行的水煤气变换反应： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 是工业上制氢的重要方法。研究这一反应的动力学具有重大的实际意义。近年来虽有不少人进行过这方面的研究^[1-6]，但所得结果却很不一致。例如，Кирилов^[1] 认为反应速度对水汽是一级；而 Лебедев 等^[2] 却认为为零级；Темкин 等^[3] 及 Атрощенко 等^[4] 认为氢有阻碍作用，二氧化碳无阻碍作用；Bohlbro^[5] 与 Кирилов^[1] 得到了相反的结果；儿玉^[6] 却认为二者都有阻碍作用。不同作者求得的活化能值也相差一倍以上。这些动力学特性的巨大差异反映了这一催化过程的复杂性。

我国工业用铁铬镁系催化剂性能良好，已在国内广泛采用，但对其反应动力学特性却还缺乏了解。为了满足工业设计上的需要和探讨这一催化过程的反应机理，在这一工作中我们研究了南京化学工业公司 C 型变换催化剂上的水煤气变换反应动力学。

实验部分

原料：一氧化碳是用浓硫酸将甲酸脱水，经苛性钠、钠石灰吸收，再经氯化钙干燥制得。铜筒氢经过铜脱氧剂纯化；铜筒氮经过铜氨溶液吸收，再经铜脱氧剂纯化；二氧化碳由干冰气化经过活性炭纯化制得。

催化剂：样品 I、II、III 分别为南京化学工业公司生产中用旧的 C-4 型、新的 C-4 型及新的 C-5 型催化剂。

实验方法：用常压流动系统进行反应。温度为 375—500℃，空速为 76,600—1,115 小时⁻¹（对应的视接触时间为 0.047—3.24 秒），水蒸气与一氧化碳之比（ $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ ）为 2—6。

配合比一定的反应气体是根据文献[7]的方法获得的。使含有过量蒸气的反应气体经过保持恒温的冷凝器以控制水汽分压。恒温槽温度控制在 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。

催化剂粒度为 0.351—0.833 毫米，用量为 0.7—5.0 克，装填时一般均混入约 2 倍体积的同粒度玻璃屑，催化剂层高 15—50 毫米，反应管内径为 20—22 毫米。催化剂层中央插有热电偶，温度变动约 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，反应时层两端温度差一般在 4°C 左右。预备实验证明，采用上述粒度时扩散效应对反应速度已无影响。

反应后的气体经过冷却瓶、钠石灰吸收管、氯化钙吸收管除去水分及二氧化碳后进入干涉仪，待反应进行到干涉仪读数几乎不变时，即可由读数直接求得一氧化碳及氢的含量，并计算转化率。干涉仪读数与气体成分的关系是用 Edwards^[8] 减压法校正的。实验一般均用一氧化碳为参考气体。在添加氮气作稀释剂时，为了抵消氮气对读数的影响，用反应前的一氧化碳与氮的混合气作参考气体。

在我们长期的多次实验中，发现各次填装的催化剂的活性不尽相同，而且同一样品不同时期的活性亦不尽同。在反应进行的最初几十小时内活性下降较快，约为最初的 1/2

强,其后下降则较慢。在反应气体内加入二氧化碳,活性下降较快。以下所列各系列的数据,都是分别在某一活性相对稳定期间内测得的,每隔一定时间即重复一次较早的实验条件来考察活性有无改变。当发现活性降低 15% 以上时,实验即不再继续进行。Bohlbro^[5]在工业用氧化铁-氧化铬催化剂上也发现有类似的活性不稳定现象,亦用类似方法处理得到的实验数据。

实验结果及计算

(一) 动力学方程式

在中等转化率时,反应的正向速度常可表示为指数形式^[9-11]:

$$-\frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau} = k_1 P_{\text{CO}}^{n_1} P_{\text{H}_2\text{O}}^{n_2} P_{\text{CO}_2}^{m_1} P_{\text{H}_2}^{m_2} \quad (1)$$

其中 P_{CO} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{CO_2} , P_{H_2} 分别为一氧化碳、水蒸气、二氧化碳、氢的分压(毫米汞柱); n_1 , n_2 , m_1 , m_2 分别表示相应各分压的指数。 k_1 为正向反应速度常数。 τ 为视接触时间(秒), $\tau = \frac{\text{催化剂体积}}{\text{标准状态混合气体流速}}$ 。

将(1)式改写成转化率 x 的函数,则得:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 (P_{\text{CO}}^0)^{n_1+n_2+m_1+m_2-1} (1-x)^{n_1} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{CO}}^0} - x \right)^{n_2} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}^0}{P_{\text{CO}}^0} + x \right)^{m_1} \left(\frac{P_{\text{H}_2}^0}{P_{\text{CO}}^0} + x \right)^{m_2} \quad (2)$$

其中 $x = \frac{(P_{\text{CO}}^0 - P_{\text{CO}})}{P_{\text{CO}}^0}$, P_{CO}^0 ——各组分的起始分压(毫米汞柱)。

经过预备实验后,用下列方法在 I 号样品上求得各项指数:

1. 在 $P_{\text{CO}}^0 =$ 固定值和 $P_{\text{H}_2}^0 = P_{\text{CO}_2}^0 = 0$ 的条件下,用氮气作稀释剂,变更 $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$, 考察水蒸气对反应速度的影响。在同一温度下,不同 $P_{\text{H}_2\text{O}}^0/P_{\text{CO}}^0$ 的实验点均落在同一曲线上(图 1),这说明水蒸气对反应速度无影响,即 $n_2 = 0$ 。

2. 保持 P_{CO}^0 与前项实验相同,使 $P_{\text{CO}_2}^0 = 0$, 变更氢的分压,考察氢对反应速度的影响。在同一温度下,不同 $P_{\text{H}_2}^0/P_{\text{CO}}^0$ 的实验点均落在同一曲线上(图 1),说明氢对反应无阻碍作用,即 $m_2 = 0$ 。

3. 将 $n_2 = m_2 = 0$ 代入(2)式,并取对数,得到:

$$\begin{aligned} \log \frac{dx}{d\tau} &= \log [k_1 (P_{\text{CO}}^0)^{n_1+m_1-1} (1-x)^{n_1}] + \\ &+ m_1 \log \left(\frac{P_{\text{CO}_2}^0}{P_{\text{CO}}^0} + x \right) \end{aligned} \quad (3)$$

当 P_{CO}^0 及 x 为固定值时,右边第一项为常数。由图 2

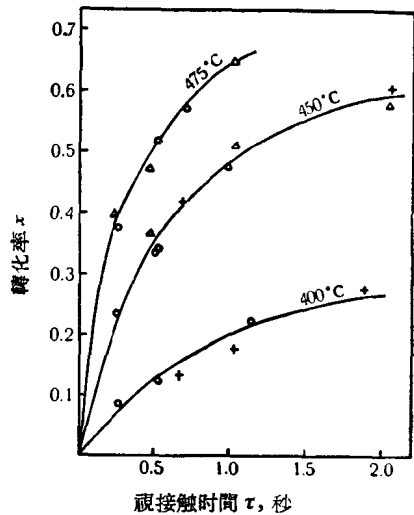


图 1 水蒸气及氢分压对反应速度的影响
($P_{\text{CO}}^0 \approx 110$ 毫米汞柱)

○—— $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} \approx 5.7$, $P_{\text{CO}_2}^0 = P_{\text{H}_2}^0 = P_{\text{N}_2}^0 = 0$, $\text{H}_2/\text{CO} = 0$;
+—— $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} \approx 2.0$, $P_{\text{CO}_2}^0 = P_{\text{H}_2}^0 = 0$, $\text{N}_2/\text{CO} \approx 4$;
△—— $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} \approx 5.3$, $P_{\text{CO}_2}^0 = P_{\text{N}_2}^0 = 0$, $\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$.

中,在同一 x 处对不同 $P_{\text{CO}_2}^0/P_{\text{CO}}^0$ 的 $x-\tau$ 綫作图解微分,可得 $dx/d\tau$,再由对数图 3 求出 m_1 .

在 400°C, 当 $x = 6\%, 10\%, 15\%$ 时, 分别求得 $m_1 = -0.99, -0.94, -1.1$; 在 450°C, 当 $x = 20\%, 30\%, 42\%$ 时, 分别求得 $m_1 = -0.87, -0.94, -0.92$. 取整数, 得到 $m_1 \approx -1$, 即二氧化碳对反应有显著的阻碍作用.

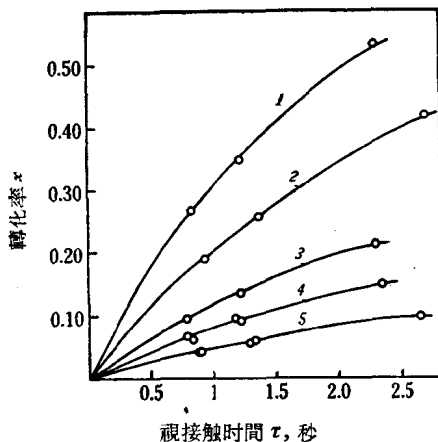


图 2 二氧化碳分压对反应速度的影响

450°C: 1— $\text{CO}_2/\text{CO} \approx 1.0$, 2— $\text{CO}_2/\text{CO} \approx 2.0$;

400°C: 3— $\text{CO}_2/\text{CO} \approx 0.5$, 4— $\text{CO}_2/\text{CO} \approx 1.0$, 5— $\text{CO}_2/\text{CO} \approx 2.0$.

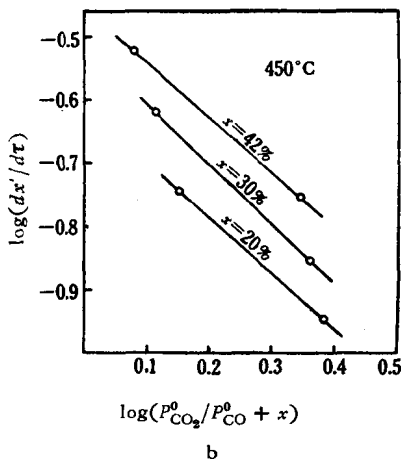
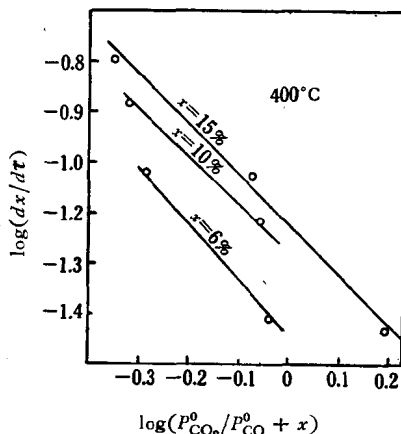


图 3 二氧化碳分压与反应速度的关系(对数坐标)

4. 将(1)式表示为水的轉化率 x' 的函数, 因为 $x' = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0 - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = x \frac{P_{\text{CO}}^0}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}$, 且 $m_2 = -n_2 = 0$, 故(2)式可写作:

$$\frac{dx'}{d\tau} = k_1 (P_{\text{H}_2\text{O}}^0)^{n_1+m_1-1} \left(\frac{P_{\text{CO}}^0}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} - x' \right)^{n_1} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}^0}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} + x' \right)^{m_1} \quad (4)$$

令 $P_{\text{CO}_2}^0 = 0$, 当 $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ 及 x' 为固定值时, 在图 4 曲綫上进行图解微分, 求得 $\frac{dx'}{d\tau}$, 再由对数图 5 中求出直綫斜率 n_1 .

在 450°C 时, 当 $x' = 8\%$, 得 $n_1 = 0.92$; 当 $x' = 12\%$, $n_1 = 1.01$. 取整数值, 得 $n_1 \approx 1$, 即反应速度与一氧化碳的分压成正比.

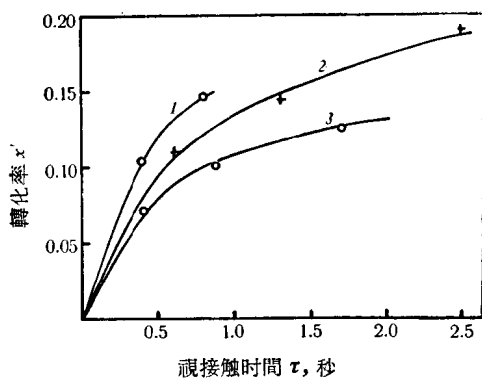
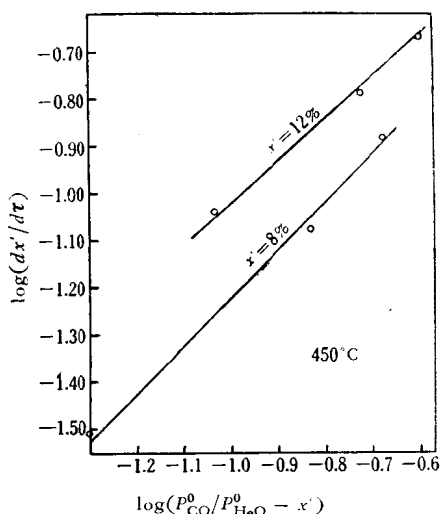


图4 一氧化碳分压对反应速度的影响(450°C)

1— $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} \approx 3.0$; 2— $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} \approx 3.9$;
3— $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} \approx 5.8$.

图5 一氧化碳分压与反应速度的关系
(对数坐标)

由上述结果得到正向速度方程式为：

$$-\frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau} = k_1 \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \quad (5)$$

其积分式为：

$$k_1 = \frac{-P_{\text{CO}}^0 \left[x + \left(\frac{P_{\text{CO}_2}^0}{P_{\text{CO}}^0} + 1 \right) \ln(1-x) \right]}{\tau} \quad (6)$$

由(5)式来看,当转化率趋近于零时,二氧化碳的分压为无穷小,反应速度就应该无穷大,这显然不会符合实际情况。由表1,2亦可看出,在中等转化率时, k_1 之值尚恒定,然而转化率愈低, k_1 之值也就愈小。若对(5)式作如下修正：

$$-\frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau} = k'_1 \frac{P_{\text{CO}}}{1 + \alpha P_{\text{CO}_2}} \quad (7)$$

其中 α ——常数。当 $P_{\text{CO}_2}^0 = 0$ 时,积分后得到：

$$k'_1 = \frac{k'_1}{\alpha} = \frac{-P_{\text{CO}}^0 \left[x + \left(1 + \frac{1}{b} \right) \ln(1-x) \right]}{\tau} \quad (8)$$

其中 $b = \alpha P_{\text{CO}}^0$ 。表1,2内的 k'_1 是令 $\alpha = 0.1$,用(8)式算得的,其相对误差均小于10%。这说明(7)或(8)式对低转化率及中等转化率均能适用。

当反应接近平衡,逆反应不能忽略时,反应速度可近似地写作^[4]：

$$-\frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau} = k \frac{P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_e}}{1 + \alpha P_{\text{CO}_2}} \quad (9)$$

其中 P_{CO_e} ——平衡时的一氧化碳分压; k ——总速度常数。将转化率 x 代入式(9),积分后得到：

$$k = \frac{-P_{\text{CO}}^0 \left[x + \left(x_e + \frac{1}{b} \right) \ln \left(1 - \frac{x}{x_e} \right) \right]}{\tau} \quad (10)$$

表 1 400°, 450°C 低轉化率实验結果

催化剂: I 号样品, 重 0.70 克

反应温度 °C	分压, 毫米汞柱		H ₂ O/CO	視接触時間 τ 秒	轉化率 x	速度常数, 毫米汞柱/秒		
	$P_{H_2O}^0$	P_{CO}^0				k_1	k_1'	k
400	506	249	2.04	0.0995	0.022	0.75	3.0	3.0
	506	244	2.08	0.167	0.036	1.0	3.2	3.2
	506	242	2.09	0.342	0.062	1.4	3.3	3.5
	646	121	5.34	0.0470	0.014	0.26	3.3	3.4
	646	120	5.38	0.0775	0.026	0.54	3.9	4.0
	646	115	5.62	0.149	0.041	0.69	3.5	3.6
450	646	129	5.01	0.0478	0.114	18.8	43.2	45.8
	646	121	5.35	0.0775	0.162	23.4	46.9	48.4
	646	117	5.52	0.151	0.242	27.1	45.0	48.0
	646	114	5.67	0.298	0.361	33.2	48.5	49.7
	506	260	1.95	0.0985	0.122	23.8	37.0	39.6
	506	253	2.00	0.167	0.182	28.8	40.9	45.5
	506	253	2.00	0.332	0.258	30.4	39.6	45.7
	506	250	2.02	0.685	0.367	32.8	40.9	45.7

表 2 375°, 425°, 475°C 低、中轉化率实验結果

催化剂: I 号样品, 重 3.0 克

反应温度 °C	分压, 毫米汞柱		H ₂ O/CO	視接触時間 τ 秒	轉化率 x	速度常数, 毫米汞柱/秒		
	$P_{H_2O}^0$	P_{CO}^0				k_1	k_1'	k
375	506	251	2.02	0.785	0.073	0.93	1.9	1.9
	506	248	2.04	0.789	0.065	0.73	1.6	1.6
	506	240	2.11	1.55	0.101	0.83	1.6	1.6
	506	241	2.10	2.10	0.130	1.0	1.7	1.8
	506	238	2.13	3.19	0.165	1.1	1.7	1.9
	658	111	5.93	0.341	0.053	0.49	2.1	2.1
	650	110	5.91	0.700	0.085	0.63	1.9	1.9
	643	113	5.69	0.984	0.113	0.79	2.0	2.0
	643	108	5.95	1.42	0.144	0.85	1.9	1.9
	643	108	5.95	2.93	0.217	1.0	1.8	1.8
425	506	251	2.02	0.59	0.203	10.0	14.1	15.7
	506	238	2.13	2.10	0.401	12.6	14.9	16.9
	506	240	2.11	3.24	0.497	14.1	16.2	18.5
	650	116	5.61	0.358	0.220	9.1	15.9	17.2
	650	104	6.25	0.900	0.386	11.8	17.2	17.5
	648	103	6.30	1.38	0.458	11.5	15.8	16.5
475	506	257	1.97	0.510	0.512	103	117	142
	506	254	1.99	0.770	0.600	103	115	147
	506	242	2.09	2.08	0.772	83	91	132
	663	117	5.67	0.224	0.485	93	123	128
	646	106	6.10	1.41	0.891	100	111	137

表3 475°, 500°C 高轉化率实验結果

催化剂：I号样品，重5.0克

反应温度 °C	分压, 毫米汞柱		H ₂ O/CO	視接触時間 τ 秒	轉化率 x	速度常数, 毫米汞柱	
	$P_{H_2O}^0$	P_{CO}^0				k_1''	k
475	643	109	5.91	0.294	0.725	254	274
	643	108	5.97	0.484	0.830	246	275
	643	105	6.10	0.948	0.913	194	240
500	646	107	6.05	0.288	0.870	505	590
	641	104	6.16	0.474	0.925	420	543

其中 x_e ——平衡轉化率。当平衡轉化率較高时, (10)式在低、中、高轉化率下均可适用, 表1, 2, 3內的 k 值都是按(10)式計算的。

(二) 視活化能

用(8)式計算样品I, II, III在中等轉化率及低轉化率范围内的各系列实验結果。將 k_1'' 的平均值取对数, 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 由图6各直綫的斜率, 分別求得在样品I, II, III上反应的視活化能为38.4, 36.5和26.8千卡/克分子。对同一样品在不同时期測得的 k_1'' 值虽不相同(图6綫1, 2), 但是視活化能仍相近。在含氧化鎂較低的C-5型催化剂上反应的視活化能較在C-4型上为低。

动力学方程式(9)除去可用作工业設計的基础外, 尚可在实际应用中及在說明这一反应的机理方面作出以下两点推論:

1. 由(9)式可見, 水蒸气分压对反应速度的影响已包含在 P_{CO} 項內。水蒸气分压愈大, 平衡轉化率就愈高, P_{CO} 也就愈小。当轉化率較高时, 提高 H_2O/CO 的比值对反应是有利的; 但当在轉化率較低时, 提高水蒸气分压对反应速度的影响却很小。因此, 如果結炭并不显著, 那么在反应器的第一段采用低的 H_2O/CO 比值是有利的。因为这不仅可以节省水蒸气用量, 并且能提高处理量。为了提高平衡轉化率, 可在第二段中补充适量蒸气。

2. 看来速度表示式(5)及(7)与 Лебедев等^[2]及 Bohlbro^[5]的相近, 而与 Темкин 及 Кулькова^[3]的不同。它們都不能用 Темкин 机理来解释^[13]。我們設想, 假定反应发生在两个被吸附分子之間, 一氧化碳及水分別占有两种不同的吸附位置, 彼此之間不发生竞争或替代作用^[12], 于是:

$$-\frac{dP_{CO}}{d\tau} \propto \theta\theta' \quad (11)$$

其中

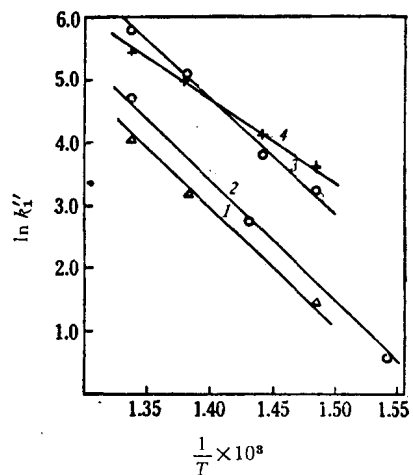


图6 温度对反应速度的影响
1, 2——I号样品; 3——II号样品;
4——III号样品。

$$\theta = \frac{KP_{\text{CO}}}{1 + KP_{\text{CO}} + K_p P_{\text{CO}_2}}, \quad \theta' = \frac{K'P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K'P_{\text{H}_2\text{O}} + K'_p P_{\text{H}_2}}$$

θ, θ' ——分别为吸附位置被一氧化碳及水蒸气遮盖的分数, K, K_p, K', K'_p ——吸附系数. 若 $K_p P_{\text{CO}_2} \gg KP_{\text{CO}}; K'P_{\text{H}_2\text{O}} \gg K'_p P_{\text{H}_2} \gg 1$, 则

$$\theta = \frac{KP_{\text{CO}}}{1 + K_p P_{\text{CO}_2}}, \quad \theta' = 1$$

将此结果代入(11)式, 就得到(7)式. 若 $K_p P_{\text{CO}_2} \gg 1$, 则(7)式简化为(5)式. 但是, 正如 Boudart^[11] 已经指出, 这种类型的动力学方程式虽能很好地符合实验数据, 却不能因此认为催化剂的表面是理想表面. 因为 Langmuir 关系式中的吸附系数应随温度上升呈指数下降, 而我们得到的数据也表明, K 值[即(7)式中的 α]在不同温度几乎保持不变. 所以上述反应机理还只是暂备一說.

致谢: 在编写本文时, 郭慎独同志曾提出有益的意见, 仅表谢意.

(工作完成日期: 1962 年 5 月)

参 考 文 献

- [1] И. П. Кирилов, Тр. Ивановск хим. технол. ин-та, **5**, 45 (1956); *Р.Ж.*, 11287 (1957).
- [2] А. Т. Лебедев и Б. И. Попов, Тр. Ивановск хим. технол. ин-та., **7**, 53 (1958); *Р.Ж.*, 80774 (1958).
- [3] Н. В. Кулькова и М. И. Темкин, *Ж. физ. хим.*, **23**, 695 (1949).
- [4] В. И. Атрошенко и Б. Бибр, *Украинский хим. ж.*, **27**, 63 (1961).
- [5] Н. Bohlbro, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 502 (1961).
- [6] S. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 318 (1955).
- [7] М. И. Темкин и др., *Ж. физ. хим.*, **32**, 856 (1958).
- [8] J. D. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2382 (1917).
- [9] Г. К. Боресков, "Катализ в производстве серной кислоты", Госхимиздат (1954).
- [10] S. Weller, *A. I. Ch. E. Journal*, **2**, 59 (1956).
- [11] M. Boudart, *ibid.*, **2**, 62 (1956).
- [12] P. H. Emmett, (Ed.), "Catalysis", Vol. I, p. 156, New York, Reinhold Publishing Corp. (1954).
- [13] М. И. Темкин, *Ж. физ. хим.*, **31**, 1 (1957).

碳酸钇的组成及其性质的研究

苏 鏘 胡 仲 培

碳酸盐很久以来就应用于稀土元素的分离^[1-5]和分离钇^[5-9]。采用不同浓度的碱金属碳酸盐溶液,或者在不同温度时进行分离,得到不同组成的稀土碳酸盐化合物:碱式碳酸盐、正碳酸盐和复盐。Fischer^[7,8]利用碳酸盐分部沉淀时,钇的位置处于镧系元素的末尾而分离出钇。但在不同温度时,得到了钇的两种不同组成的碳酸盐:室温时组成近似于正碳酸盐, $Y_2O_3:CO_2=1:3$; 沸腾时组成为碱式碳酸盐, $Y_2O_3:CO_2=1:1.5$ 。岡好良^[10]研究了镧、铈、钇的硝酸盐和碳酸钠体系,确定了在这些体系中生成正碳酸盐。苏鏘等^[11]用物理化学分析法研究了硝酸铈和碳酸盐(锂、钠、钾、铵)体系,确定在这四个体系中均生成正碳酸铈 $Ce_2(CO_3)_3$,但在碳酸钠体系中,有组成为 $NaCe(CO_3)_2$ 的复盐生成。

为了进一步了解和比较铈族和钇族稀土碳酸盐的性质,利用这些性质于稀土元素的分析和分离上,从而改进分离流程的条件。本文用溶解度法、pH法、电导法、沉降容积法分别研究了硝酸钇和碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵等四个体系。

实 验 部 分

(一) 試驗溶液和分析方法

1. 硝酸钇溶液: 氧化钇(本所离子交换法分离所得,經光谱分析,純度 $>99\%$)溶于分析純硝酸中,在水浴上加热蒸发,驅除过量硝酸后,加水稀释,溶液呈微酸性, $pH \approx 5.1$, 浓度用草酸沉淀法測定。

2. 碳酸盐(锂、钠、钾、铵)溶液: 称取化学純碳酸盐,溶于水,过滤,加水稀释成約 0.1M 溶液,浓度用容量法測定,以盐酸滴定,溴酚蓝为指示剂。

溶解度法平衡溶液中剩余 CO_3^{2-} 或 Y^{3+} 含量,分別用盐酸滴定或草酸沉淀的方法測定。

(二) 实验方法和仪器

溶解度法、pH法、电导法、沉降容积法的实验操作,与苏鏘等^[11]关于碳酸铈的组成和性质的研究相同,pH法用苏联 ЛП-5 型 pH 計,电导法用捷克斯洛伐克 Conductoscop 电导仪。

结 果

(一) $Li_2CO_3-Y(NO_3)_3-H_2O$ 体系

从 pH法、电导法、沉降容积法的实验結果(见图 1, 2, 3 和表 1)可以看出,在克分子