АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том VI 1960 Вып. 4

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБНОСТИ ГЕЛЕЙ И СУСПЕНЗИЙ MnO_2

А. Грегуш, П. Грегуш

Исследовано влияние облученных интенсивным ультразвуком гелей и суспензий MnO_2 на разложение H_2O_2. Установлено, что кривые прироста выделяющегося кислорода в функции времени в облученных системах по сравнению с необлученными имеют характерный максимум при некотором времени облучения и сходны с адсорбционными кривыми.

Одним из наиболее известных применений ультразвука в коллоидной химии является использование его диспергирующей способности. Так как любое измельчение сопровождается увеличением поверхности, а последнее в свою очередь вызывает увеличение каталитической способности, то естественно полагать, что на каталитическую эффективность можно влиять интенсивным ультразвуковым облучением. Еще в 1936 г. появились патенты Селякова и Фроста [1, 2]; с тех пор было опубликовано несколько работ в этом направлении. Можно было ожидать, что облученные интенсивным ультразвуком суспензии и гели MnO_2 располагают H_2O_2 с иной скоростью, чем необлученные. Выяснению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

При наших опытах источником интенсивного ультразвука служил излучатель из титаната бария с диаметром 50 *мм* и радиусом кривизны 50 *мм*, работающий на основной частоте 875 *кгц*. В фокусе излучателя интенсивность была $150 \pm 10\%$ *вт/см*^{2}. Определение последней величины было произведено по методике, описанной ранее [3].

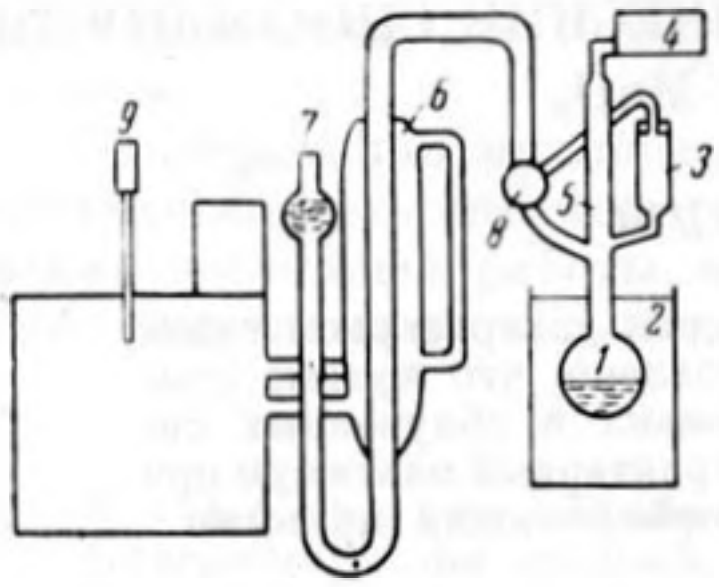
Как облученные, так и необлученные стандартная суспензия и гель изготовлялись с необходимой тщательностью. Концентрация основных растворов была 0,0025 *г/см*^{3}. Поскольку мы пользовались газовой бюреткой емкостью 50 *см*^{3}, концентрацию MnO_2 надо было подобрать такой, чтобы из взятых 20 *см*^{3} H_2O_2 получилось бы при температуре 25° 50 *см*^{3} кислорода.

Количество кислорода, образующегося из H_2O_2 под влиянием каталитических действий гелей и суспензий MnO_2, т. е. скорость разложения H_2O_2 определялась с помощью измерительной установки, показанной на фиг. 1, где *1* — колба с катализатором, *2* — водяная баня, *3* — сосуд с H_2O_2, *4* — мотор для перемешивания, *5* — мешалка с ртутным затвором, *6* — газовая бюретка, *7* — нивелирующий сосуд с ртутью, *8* — кран, *9* — ультратермостат. В нижнюю колбу *1* во всех случаях помещали 20 *см*^{3} суспензий или геля MnO_2. В сосуд *3* наливали 20 *см*^{3} H_2O_2. Перед каждым измерением при помощи сосуда с ртутью *7* устанавливалась нулевая точка. После пуска мешалки *4* в момент открывания крана *8* отмечали время секундамером. Таким образом, можно было измерять количество образовавшегося кислорода в зависимости от времени. Температура поддерживалась при помощи ультратермостата постоянной (25°).

Так как из литературы было известно, что под влиянием ультразвукового облучения H_2O_2 может образоваться в самой дистиллированной воде, то перед началом исследования были сделаны контрольные опыты, показавшие, что при добавлении 5 *см*^{3} 0,1 *н* серной кислоты и капли 0,1 *н* $KMnO_4$ к облученной в течение 20 *мин* воде (20 *см*^{3}), фиолетовая окраска

была такой же устойчивой, как и у необлученной пробы. Отсюда следовало, что количеством H_2O_2, образующимся из воды в результате облучения, можно пренебречь.

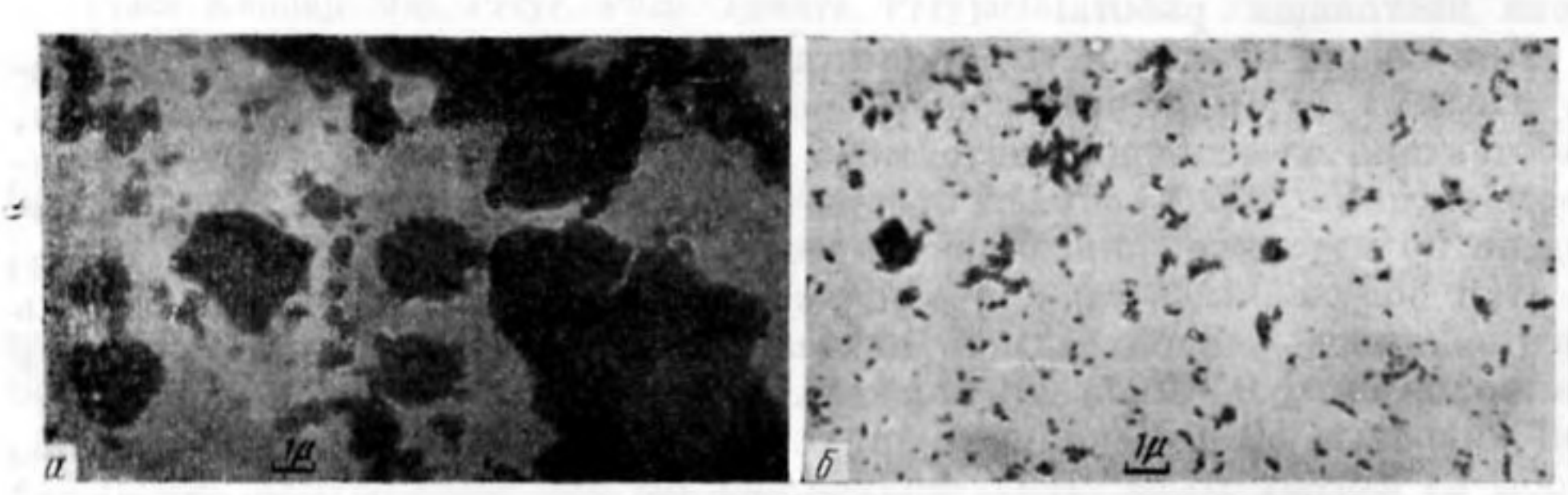
Диспергирующее действие интенсивного ультразвука обнаруживалось уже на глаз, так как в облученных коллоидных системах по сравнению с необлученными даже после долгого стояния не было заметного осаждения. Микроскопические исследования показали (фиг. 2), что в необлученной суспензии MnO_2 существуют довольно большие агломераты (фиг. 2, *а*), в облученных же (фиг. 2, *б*) последние сильно раздроблены. Оба снимка получены при увеличении в 470 раз. Аналогичная картина получилась и для гелей, как это видно из фиг. 3, *а* и *б*; здесь диспергирующее действие как будто даже сильнее, так как коагуляты видны только при 650-кратном увеличении.



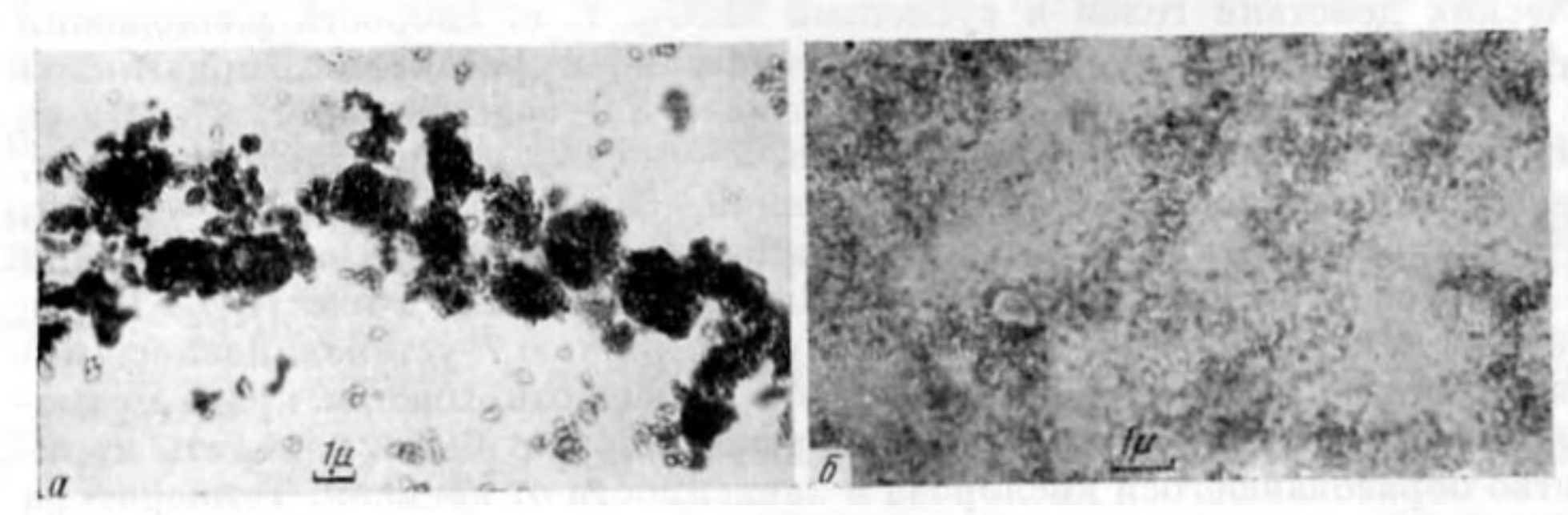
Фиг. 1

Способность облученных и необлученных гелей и суспензий MnO_2 разлагать H_2O_2 иллюстрируется фигурами 4 и 5. На фиг. 4 кривые показывают количество образовавшегося под действием суспензии кислорода в зависимости от времени: *1* относится к необлученной суспензии, *2* и *3* соответствуют суспензиям, облученным в течение 3 и 10 *мин*. Аналогиные данные для гелей изображены на фиг. 5.

Ультразвуковое диспергирование коллоидной системы MnO_2 сопровождается соответственно увеличением поверхности. Следовательно, скорость разложения H_2O_2 должна была бы увеличиваться, так как Бу-



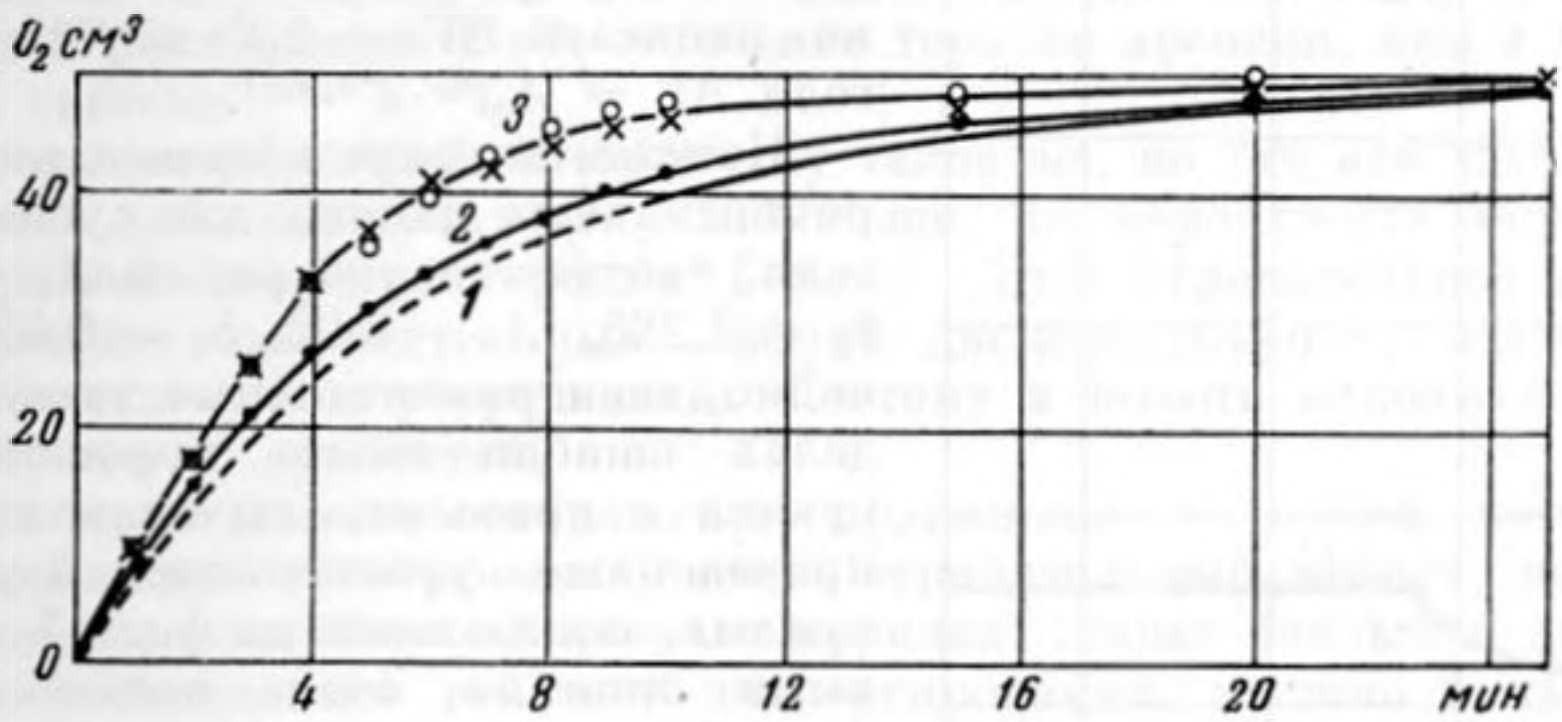
Фиг. 2



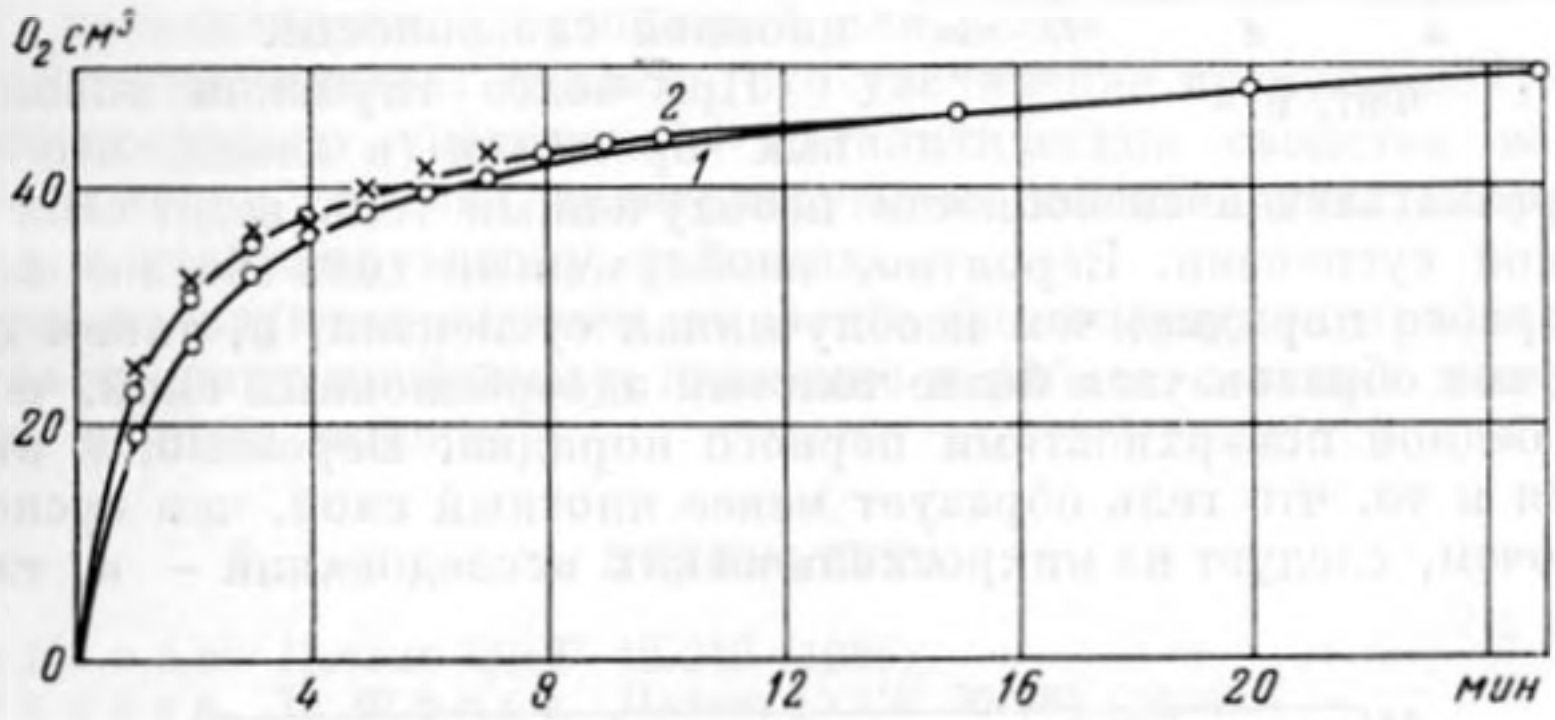
Фиг. 3

заг и Молнар установили [4], что с увеличением поверхности MnO_2, подобно случаю с твердыми телами, адсорбирующими H_2O_2, должна увеличиваться и скорость разложения H_2O_2, т. е. скорость образования O_2. Иными словами, это обозначает, что в облученных суспензиях и гелях

MnO_2 данное количество образовавшегося кислорода (в наших опытах оно составляло 50 *см*³) должно получаться быстрее, чем в необлученных. Однако из кривых для гелей или суспензий видно, что максимальное количество O_2 во всех случаях образуется в течение одинакового времени, равного 25—30 *мин*. Правда, в облученных суспензиях и гелях высвобождение кислорода происходило интенсивнее, чем в необлученных. Однако после нескольких минут интенсивность уменьшалась и полное разложение H_2O_2 происходило во всех случаях в течение одинако-



Фиг. 4



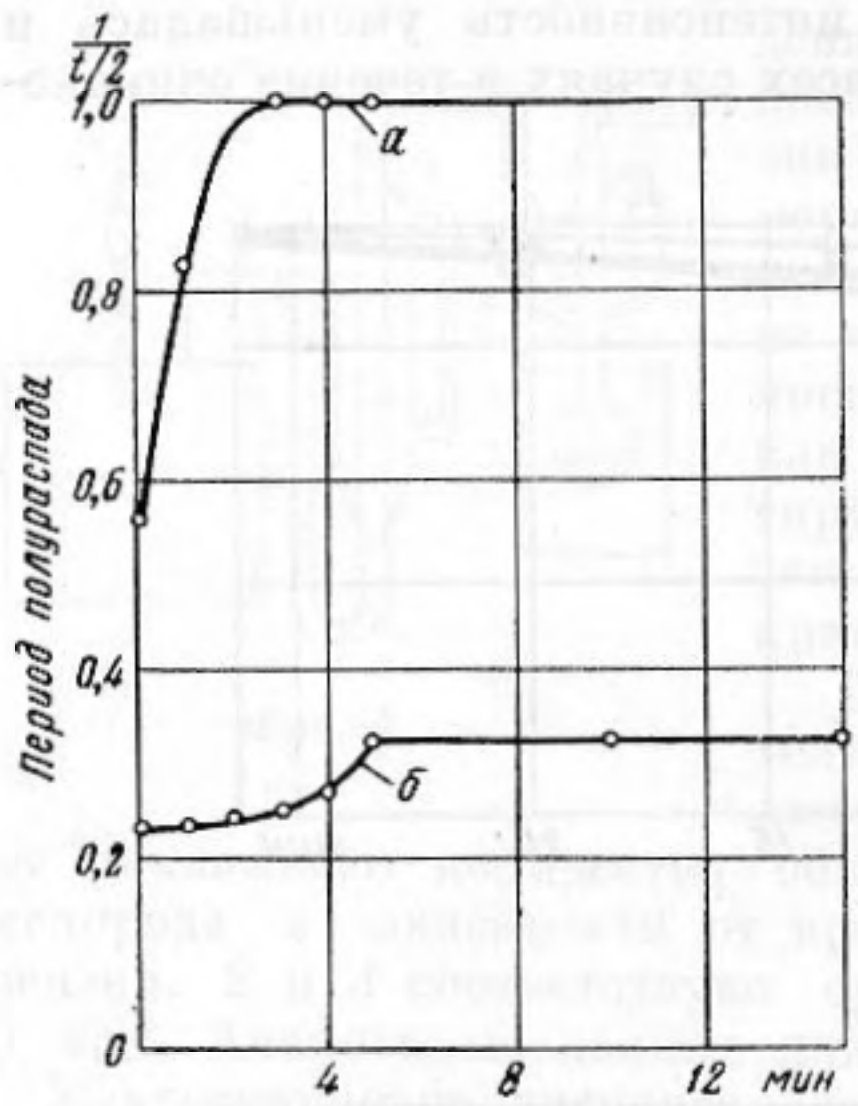
Фиг. 5

вого времени. Последнее обстоятельство не изменяется с увеличением времени облучения. У гелей после 3-х, у золей после 5-минутного облучения начальная интенсивность разложения дальше уже не увеличивается. Это видно из фиг. 6, где изображена обратная величина времени образования 25 *см*³ кислорода (время полураспада) для геля (*а*) и суспензии (*б*) в зависимости от времени облучения.

Это явление лучше видно, если изобразить прирост кислорода в облученных системах по сравнению с необлученными (ΔV) в зависимости от времени. Кривые эти (фиг. 7) во всех случаях имеют максимум, однако у гелей *а* последний наполовину меньше, чем у суспензий *б*, хотя по микроскопическим исследованиям дисперсность, созданная ультразвуковым облучением, была больше у гелей. Из этого следует, что не во всех случаях возможно безграничное увеличение скорости разложения H_2O_2 даже в первой фазе. Возникает вопрос, что в таком случае играет роль: специфическая звуко-химическая реакция, или имеет место коллоидно-химическое явление?

Для решения этого вопроса была сделана попытка определить математическую зависимость между данными фиг. 7 и каталитической способностью исходных материалов. По нашему мнению, наиболее характер-

ным данным для необлученных суспензий и геля помимо концентрации и температуры является вышеупомянутое время полураспада. Кривые фиг. 7 можно аппроксимировать уравнением $y = A \cdot x^b \cdot e^{-cx}$, где y есть добавочное количество O_2 (ΔV), а x — время разложения в минутах. Постоянная c обозначает величину, обратную времени полураспада необлученной коллоидной системы MnO_2, которая, как видно из фиг. 6, в случае суспензий равна 0,233, а в случае геля — 0,533.

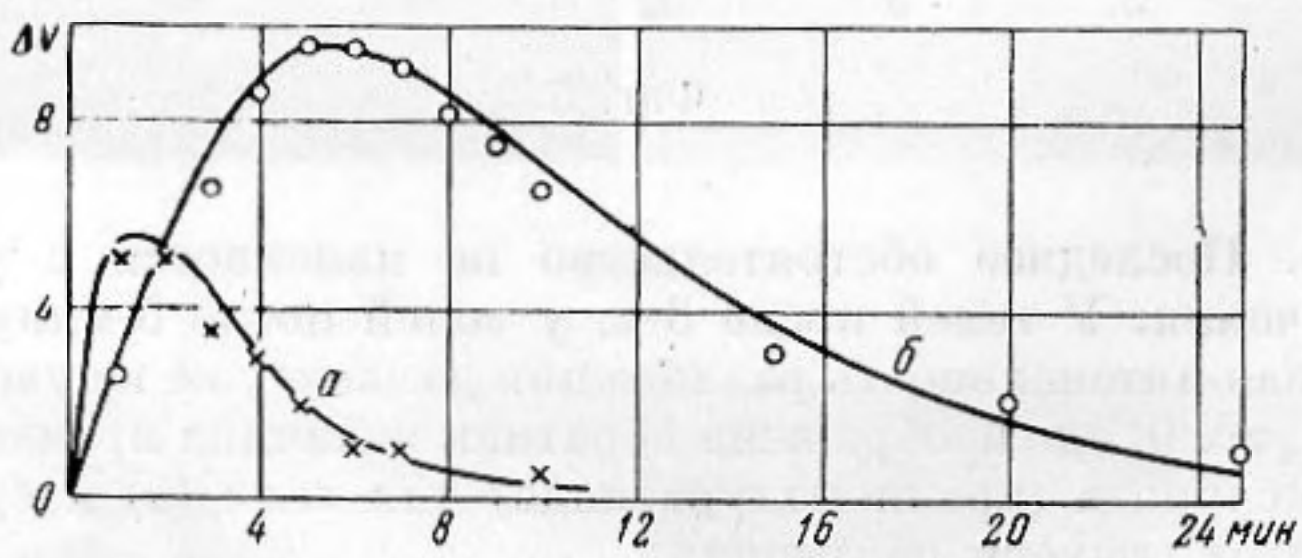


Фиг. 6

Таким образом, для суспензии можно написать $\Delta V = A_1 t^{b_1} \cdot e^{-0,233\,t}$, а для геля $\Delta V = A_2 t^{b_2} \cdot e^{-0,533\,t}$.

Константы, определенные из экспериментальных данных для суспензий и геля, соответственно равны $A_1 = 3,85$, $b_1 = 1,285$, $A_2 = 8,93$, $b_2 = 0,825$. Как видно, экспериментальные точки в пределах ошибки опыта хорошо согласуются с кривыми, вычисленными по приведенным уравнениям. Ход этих кривых, показанных на фиг. 7 сплошными линиями, очень похож на ход адсорбционных кривых, а это наводит на мысль, что объяснение этих явлений следует связывать с изменением адсорбционной способности.

При более глубоком анализе кривых бросается в глаза, что с точки зрения разлагающей способности необлученный гель ведет себя подобно облученной суспензии. Вероятно, необлученный гель богаче поверхностями первого порядка, чем необлученная суспензия, и, таким образом, в нем может образоваться более толстый адсорбционный слой, чем в суспензии, бедной поверхностями первого порядка. Вероятно, к этому добавляется и то, что гель образует менее плотный слой, чем суспензия,— это, впрочем, следует из микроскопических исследований — и, таким образом, капиллярная конденсация, влияющая на скорость разложения, может играть положительную роль. В случае геля по этим двум причинам, но преимущественно по первой, т. е. до тех пор, пока формируется толстый адсорбционный слой, образование O_2 будет более интенсивным, чем у суспензий. Однако как только остается меньше неразложившегося материала, процесс замедляется и в конечном счете полное разложение H_2O_2 наступает одновременно и в суспензии и в геле.



Фиг. 7

Под влиянием ультразвука степень дисперсности суспензии бедной поверхностью первого порядка увеличивается, но вследствие более плотного распределения образованных частиц часть поверхности первого по-

рядка переходит в поверхности второго порядка. Вследствие этого на этих поверхностях после облучения могут образоваться только тонкие слои и, таким образом, изменяется и каталитическая способность. При наличии большей суммарной поверхности в начале разложение может происходить на большей поверхности (значит, скорость образования O_2 в этом периоде будет больше). Однако в дальнейшем на поверхностях второго порядка, имеющихся в большем количестве, образуется адсорбционный слой меньшей толщины, и в конце концов O_2 будет освобождаться из подвергнутой разложению H_2O_2 в течение того же времени, как и в необлученной системе.

Положение для гелей по существу такое же, но так как здесь диспергирующее действие ультразвука больше, то вероятность образования поверхностей второго порядка больше. Это отрицательное действие, уменьшающее положительный эффект диспергирования, здесь проявляется сильнее, чем у суспензий. Поэтому и высота максимума меньше у гелей, чем у суспензий.

Если приведенные соображения правильны, то время, необходимое для достижения того момента, когда отрицательный эффект, вызванный увеличением поверхностей второго порядка, станет равным и затем превысит положительное действие диспергирования, должно быть связано со структурой необлученных гелей и суспензий. Действительно, максимум кривых ΔV находится в точке $t = \frac{b}{c}$, где c — время полураспада реакции, катализируемой суспензией или гелем.

В заключение следует сказать, что увеличение времени облучения не может беспредельно увеличивать каталитические свойства вследствие того, что в таких случаях диспергирующее действие ультразвука станет равным его коагулирующему действию.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность профессору Бузагу за постановку проблемы и внимание к работе, а также доценту Волфраму за ценную помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Селяков. Патент СССР 48.216 (1936).
2. В. Селяков, В. Фрост. Патент СССР 50.985 (1936).
3. P. Greguss. Acustica, 1954, 9, 126.
4. A. Buzagh. Kolloidika. Akadémiai Könyvhiadó, 1952.

Лаборатория ультразвука
Института ж.-д. транспорта
Будапешт

Поступила в редакцию
10 февраля 1960 г.