

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Б. НЕЙМАН и В. А. ШУШУНОВ

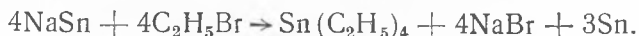
НОВЫЙ ТИП ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 III 1948)

Топохимические реакции протекают на поверхности раздела двух фаз и обычно бывают связаны с образованием новой фазы.

Как показал С. З. Рогинский на примере распада перманганата калия ⁽¹⁾, скорость топохимической реакции пропорциональна поверхности вновь образовавшейся фазы. Поэтому топохимические реакции вначале идут очень медленно (период индукции), а потом ускоряются по мере роста поверхности образовавшихся кристаллов. При повышении температуры скорость изученных до сих пор топохимических реакций возрастает по закону Аррениуса. В наиболее обширном обзоре топохимических реакций Хюттига ⁽²⁾ не приводится ни одного примера реакций, протекающих с отрицательным температурным коэффициентом.

При исследовании ряда реакций, протекающих на поверхности раздела фаз, нам удалось обнаружить новый тип топохимических реакций, тормозящихся при повышении температуры. К числу реакций такого рода относится изученная нами реакция бромистого этила с NaSn ⁽³⁾:



Эта реакция при давлении $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 300 мм идет с ясно выраженным периодом индукции τ , величина которого зависит от температуры. При повышении температуры период индукции, как показано на рис. 1 (кривая 1), сначала сокращается, достигает минимального значения при 55°C, а при дальнейшем повышении температуры начинает удлиняться. При повышении начального давления $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ до 400 мм периоды индукции сокращаются (рис. 1, кривая 2), но зависимость их от температуры сохраняет прежний характер.

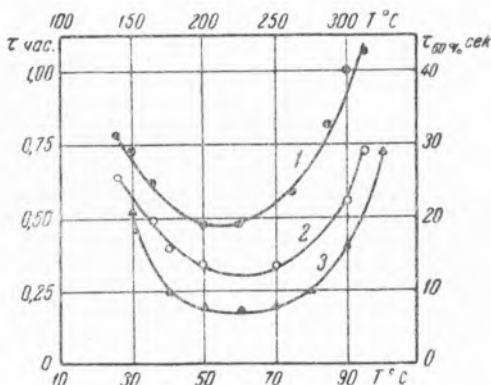
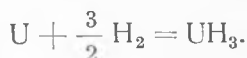


Рис. 1. Торможение топохимических реакций при повышении температуры. Зависимость периода индукции от температуры при реакции $\text{NaSn} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ при $p = 300$ мм (кривая 1) и $p = 400$ мм (кривая 2) и зависимость периода половинного превращения при реакции гидрирования урана (кривая 3, верхняя и правая шкалы)

Бурке и Смит ⁽⁴⁾ охарактеризовали кинетику топохимической реакции образования гидроида урана:



Скорость этой реакции, как следует из приведенных авторами данных, при повышении температуры растет, достигает максимума при 225°С, а потом начинает убывать, как показано на рис. 1 (кривая 3). Необычная температурная зависимость скорости образования гидроида урана позволяет отнести этот процесс к новому классу топохимических реакций.

Исследованная нами ⁽³⁾ реакция $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ со сплавом NaSn_2 , при которой образуется $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, протекает с периодом индукции, сокращающимся при повышении температуры, как показано на рис. 2 (кривая 3).

Период индукции этой реакции достигает минимума при 50°С и при дальнейшем повышении температуры начинает удлиняться. Однако при температурах, превышающих 62°С, на первый план выступает новая реакция

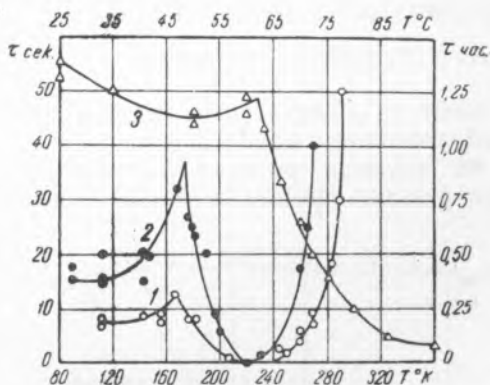
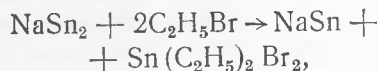


Рис. 2. Торможение топохимических реакций при повышении температуры. Кривые 1 и 2 иллюстрируют изменение τ при реакции калия с окисью углерода при давлении последней 10 мм (кривая 1) и 5 мм (кривая 2). Кривая 3 (верхняя и правая шкалы) показывает зависимость $\tau = f(T)$ для реакции $\text{NaSn}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ при $p = 300$ мм

и период индукции опять начинает сокращаться, как показано на рис. 2.

Аналогичная картина была нами обнаружена при изучении кинетики реакции образования карбонила калия ⁽⁵⁾. Эта реакция идет

при температуре жидкого воздуха, если в эвакуированную колбу, на поверхность которой нанесен испарением тонкий слой калия, впустить окись углерода.

На рис. 2 представлена зависимость периодов индукции этой реакции от температуры при давлениях 10 мм СО (кривая 1) и 5 мм СО (кривая 2). Минимуму периода индукции отвечает температура около 120°К. При повышении температуры период индукции начинает заметно удлиняться, увеличиваясь приблизительно вдвое, когда температура достигает 170°К.

Дальнейшее повышение температуры опять ведет к сокращению периода индукции, который падает почти до нуля при 220°К. Очевидно, в этом случае, как и в ранее рассмотренной реакции сплава NaSn_2 с $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, при повышении температуры изменяется механизм процесса и образуются другие конечные продукты. При реакции $\text{K} + \text{CO}$ в области низких температур образуется димер карбонила калия, а при $T > 170^\circ\text{K}$ имеет место образование гексаоксибензолкалия $\text{C}_6\text{O}_6\text{K}_6$.

Интересно, что и последняя реакция тормозится, если температуру поднимать выше 220°К, как это видно из рис. 2. Если температура превышает некоторое критическое значение, зависящее от давления СО, период индукции делается бесконечно большим, и реакция прак-

тически прекращается. При 5 мм СО $T_{кр} = 0^\circ \text{C}$, а при 10 мм СО $T_{кр} = 17^\circ \text{C}$.

Явление критической температуры наблюдалось нами также при изучении реакции сплава NaPb с парами $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (6). И в этом случае реакция идет с периодом индукции, который сокращается при повышении температуры до критической величины. Значение критической температуры зависит от давления $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, как это видно из рис. 3. При дальнейшем повышении температуры период индукции резко возрастает, и реакция прекращается.

Выше перечислено шесть примеров топохимических реакций, тормозящихся при повышении температуры.

Нам кажется, что объяснение своеобразного поведения топохимических реакций нового типа следует искать в неустойчивости промежуточных продуктов реакции, которые могут либо превращаться в конечные продукты, либо распадаться с регенерацией начальных продуктов. Последняя реакция характеризуется большой энергией активации и начинает превалировать при повышении температуры, что приводит к торможению реакции.

Если обозначить начальные продукты А и В, конечные продукты С и D, а промежуточный нестабильный продукт X, то механизм реакции можно представить следующей схемой:

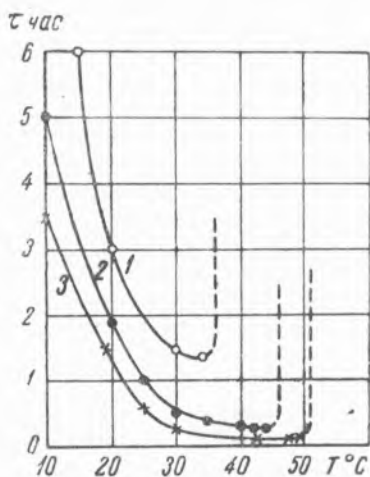
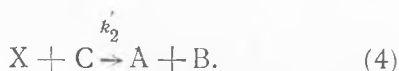
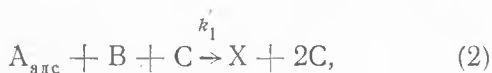


Рис. 3. Торможение топохимической реакции $\text{NaPb} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ при повышении температуры. Кривые $\tau = f(T)$ сняты при давлениях этилхлорида: 1—200 мм, 2—400 мм, 3—600 мм

Если адсорбция вещества А происходит по изотерме Фрейндлиха и энергии активации процессов (2) и (4) обозначить соответственно E_1 и E_2 , то скорость реакции выразится уравнением:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 p^{1/n} e^{-E_1/RT} C^{2/3} - k_2 e^{-E_2/RT} C^{2/3}. \quad (5)$$

Отсюда получается наблюдавшийся нами на первых стадиях процесса закон накопления конечных продуктов:

$$C = \frac{1}{27} (k_1 p^{1/n} e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT}) t^3. \quad (6)$$

В конце периода индукции $C = \text{const}$ и, значит,

$$\tau e^{-E_1/RT} \left[p^{1/n} - \frac{k_2}{k_1} e^{-(E_2 - E_1)/RT} \right] = \text{const}. \quad (7)$$

Для нахождения зависимости τ от T в тех случаях, когда наблюдается минимальное значение τ при некоторой температуре T_0 , введем

обозначение $T = T_0 + \delta$. Тогда, применяя разложение в показателе по Франк-Каменецкому ⁽⁷⁾ и используя условие, что при $\delta = 0$ τ имеет минимальное значение, получим:

$$\tau k_1 p^{1/n} e^{-E_1/RT_0} \left(e^{E_2\delta/RT_0^2} - \frac{E_1}{E_2} e^{E_2\delta/RT_0^2} \right) = \text{const.} \quad (8)$$

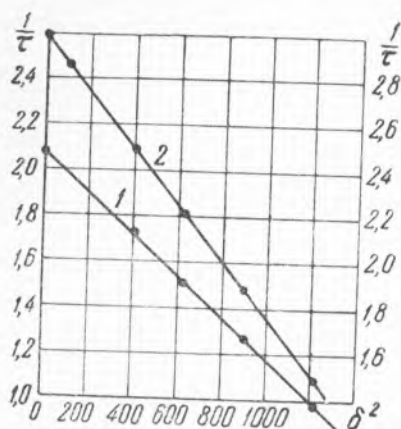


Рис. 4. Зависимость периода индукции от температуры в координатах $1/\tau$ и δ^2 для реакции образования $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ при 300 мм (прямая 1) и при 400 мм $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (прямая 2, шкала справа)

Разлагая $e^{E_2\delta/RT_0^2}$ в ряд и ограничиваясь для малых δ тремя членами, получаем:

$$\tau \left[\frac{E_2 - E_1}{E_2} - \frac{E_1(E_2 - E_1)}{2R^2T_0^4} \delta^2 \right] = A. \quad (9)$$

Отсюда

$$1/\tau = a - b\delta^2. \quad (10)$$

Для проверки полученной формулы результаты наших опытов по исследованию периодов индукции при реакции NaSn с парами $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ при $p = 400$ мм изображены на рис. 4 в координатах $1/\tau$ и δ^2 . Как видно из рисунка, точки хорошо ложатся на прямые линии.

Из формул (7), (9), (10) и рис. 4 следует, что $E_1E_2 = 40,3 \cdot 10^6$ и $E_2 - E_1 = 6260$. Отсюда $E_1 = 3950$ кал/моль и $E_2 = 10\,200$ кал/моль ⁽³⁾.

Значения E_1 и E_2 для изученных нами реакций приведены в табл. 1.

Кривые рис. 1 и 3 построены при помощи формулы (10) с учетом значений E_1 и E_2 , приведенных в табл. 1. Экспериментальные точки хорошо ложатся на вычисленные кривые, свидетельствуя о том, что предложенный механизм температурного торможения топохимических реакций близок к действительности. Можно думать, что температурное торможение имеет место во всех случаях топохимических реакций, идущих через промежуточные продукты, если $E_2 > E_1$. Вероятно, реакции этого нового типа относятся к числу весьма распространенных.

Таблица 1

Реакция	E_1	E_2
$\text{NaSn} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \dots$	3 950	10 200
$\text{NaPb} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \dots$	21 000	29 000
$\text{K} + \text{CO} \dots \dots \dots$	5 000	11 000

Институт химической физики
Академии Наук СССР и
Институт химии при
Горьковском государственном
университете

Поступило
23 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский и Шульц, Z. phys. Chem., 138, 21 (1928). ² G. F. Hüttig, Handbuch d. Katalyse, 6, Wien, 1943, S. 318. ³ М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, ЖФХ, 22, 157 (1948). ⁴ J. E. Burke and C. S. Smith, J. Am. Chem. Soc., 69, 2500 (1947). ⁵ В. А. Шушунов и Ю. А. Шляпников, Уч. зап. Горьк. гос. ун-та (1948). ⁶ Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, ЖФХ, 20, 1347 (1946). ⁷ Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 18, 411 (1938); ЖФХ, 13, 738 (1939).