

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

К. СЫРКИНА и А. ШЕХТЕР

**ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ
РАЗРЯДЕ. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИАНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 XII 1939)

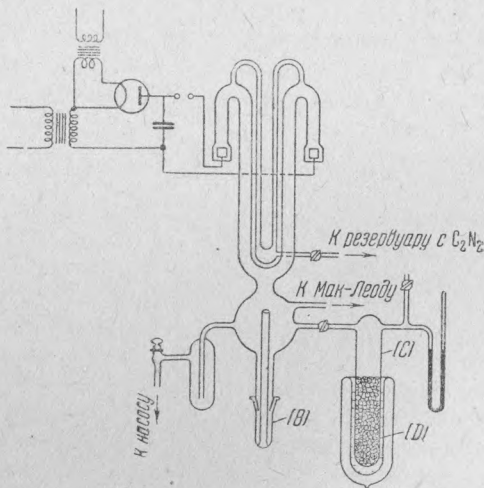
Электрический разряд во многих случаях оказывает мощное полимеризационное воздействие. Однако полимеризационные процессы в разряде до сих пор еще очень мало изучены. В частности, неясен вопрос о механизме и первичных активных центрах этих процессов.

В качестве первого объекта в предпринятом исследовании полимеризационных процессов в разряде мы выбрали изучение полимеризации одной из простейших молекул, а именно молекулы дициана.

Газообразный дициан мы получали путем термического разложения цианистой ртути, предварительно оттренированной в вакууме до полного прекращения газовыделения. При нагреве цианистая ртуть разлагалась на газообразный дициан и металлическую ртуть, образующую зеркало на стенках кварцевого сосуда, в котором шло разложение. Полученный дициан очищался трехкратным фракционированием при температуре жидкого воздуха.

Опыты велись в статических условиях в U-образной разрядной трубке (фиг. 1) длиной в 1,5 м и диаметром 40 мм, с цилиндрическими алюминиевыми электродами, при давлениях порядка нескольких десятых мм ртутного столба. Давление в трубке измерялось манометром Мак-Леода. Основные опыты проводились в импульсном разряде, причем емкость контура была 0,125 μ F, а напряжение на зажимах конденсатора 25 000 V.

Воздействие импульсного разряда при низких давлениях на газообразный дициан проявлялось в чрезвычайно быстром падении давления дициана в разрядной трубке. В течение первых нескольких секунд или даже долей секунды из объема исчезал практически весь исходный дициан, причем в объеме появлялся другой газ, не конденсирующийся при температуре

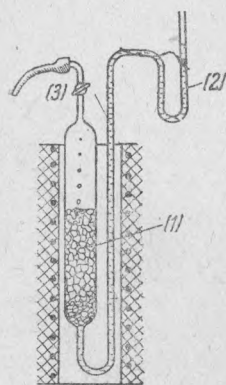


Фиг. 1.

жидкого воздуха. Путем спектрального и химического анализа удалось установить, что газ этот был азот. С момента появления этого газа в разряде наблюдалось и характерное желтое азотное послесвечение, в то время как в первый момент после включения цвет разряда был яркореволюционный, характерный для дициана.

В табл. 1 приведены результаты типичного опыта, в котором после каждого отсчета давления оставшийся в трубке газ вымораживался жидким воздухом, что позволяло определить количество азота и соответственно дициана.

Чрезвычайно большая скорость процесса заставляла нас ограничиться 2—3 отсчетами в каждом опыте. После окончательного исчезновения исходного дициана из объема давление азота составляло примерно половину начального давления дициана. Параллельно с исчезновением дициана



Фиг. 2.

и появлением азота в объеме стенки разрядной трубки покрывались темнокоричневой твердой пленкой, оказавшейся весьма устойчивой и не меняющей своего вида при стоянии на воздухе в течение нескольких месяцев или при многократном пропускании разряда через водород, азот или окись углерода.

Эта пленка, повидимому, обладает довольно сильной адсорбционной способностью, так как при разряде в азоте или в окиси углерода (в трубке, стенки которой были покрыты пленкой) наблюдалось исчезновение этих газов; за 120 сек. исчезало $\sim 7 \text{ см}^3 \text{ N. T. P.}$ азота и около $10 \text{ см}^3 \text{ N. T. P.}$ окиси углерода, при поверхности стекла, покрытой пленкой, равной $\sim 2000 \text{ см}^2$.

Для исследования химических свойств образованной пленки в разрядную трубку через шлиф В (фиг. 1) вводились кусочки стекла, которые во время воздействия разряда на дициан покрывались пленкой, а затем могли быть извлечены из разрядной трубки. Воздействуя затем различными растворителями на полученные таким образом образцы пленки, мы убедились в том, что в хлороформе, спирте, бензоле и четыреххлористом углероде исследуемая пленка не растворялась. Во всех этих жидкостях, так же, как и в воде, пленка эта легко сходила со стекла в виде небольших тонких чешуек.

Для определения элементарного состава исследуемых твердых продуктов реакции, которые могли содержать только углерод и азот, мы воспользовались методом, заключающимся в сжигании углерода мокрым путем в кипящей смеси хромовой и серной кислот (1). Эти опыты велись в приборчике, изображенном на фиг. 2. В трубку 1 закладывались в мелкоизмельченном виде кусочки стекла, покрытые пленкой. Через трубку 2 подливалась хромовая смесь. Весь приборчик нагревался в электрической печи примерно до 200° . Около этой температуры начиналось обильное выделение пузырьков газа, который через кран 3 отбирался для анализа в специальную микробюретку.

Полученный таким образом газ состоял целиком из кислорода, азота, окиси и двуокиси углерода. Соотношение содержания в нем азота и соответственно окиси углерода и двуокиси углерода указывает, что соотношение углерода и азота в исследуемой пленке соответствует формуле $(\text{C}_{2n}\text{N}_n)$.

Следует далее упомянуть еще об одном свойстве пленки, представляющем значительный интерес. При пропускании разряда в кислороде через трубку, покрытую пленкой, в первых 2—3 опытах замечалось резкое

падение давления кислорода. Однако, уже начиная с 3—4 опыта, наблюдалось постепенное увеличение исходного давления в трубке при пропускании разряда в кислороде и параллельно с этим постепенное утончение твердой пленки. Повторяя эти опыты многократно, каждый раз со свежей порцией кислорода, можно было добиться полного исчезновения со стекла видимой глазом пленки. Появляющийся при этом в объеме газ мы переводим в ловушку *C* (фиг. 1), пользуясь адсорбционной способностью активного угля *D* при температуре жидкого воздуха.

Таким образом удалось накопить количество этого газа, достаточное для химического анализа. Оказалось, что газ этот целиком состоял из азота и окиси углерода. Специально было проверено отсутствие окиси азота и двуокиси углерода в этом газе.

1. Наиболее ярким результатом описанных опытов является необычайно большая скорость исчезновения дициана из объема. Скорость процесса в наших условиях была столь велика, что почти не давала возможность сделать сколько-нибудь точные кинетические измерения. Переход от импульсного разряда к тлеющему не оказывал заметного влияния на скорость процесса.

Наблюдавшееся параллельно с исчезновением дициана появление азота в объеме указывает на частичное расщепление дициана на углерод и азот. Однако, если бы весь процесс заключался только в расщеплении молекулы дициана и высаживании пленки углерода на стенках, не могло бы иметь места изменение суммарного давления в трубке.

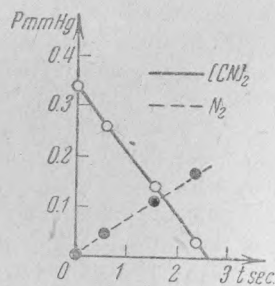
Следовательно, наблюдавшееся нами падение суммарного давления, повидимому, указывает на то, что только часть дициана расщепляется в разряде на азот и углерод, часть же полимеризуется с образованием твердого полимера. За это соображение говорит и состав твердых продуктов реакции, который примерно соответствует формуле $(C_{2n}N_n)$.

Таким образом воздействие разряда, повидимому, вызывает два параллельных процесса: частичное расщепление и частичную полимеризацию дициана.

2. Несмотря на небольшую точность измерений, все же полученные данные, повидимому, указывают на независимость скорости исчезновения дициана по объему от давления во всем исследованном интервале давлений (от 0,6 до 0,01 мм Hg). Как показывает табл. 1 и фиг. 3, появление азота в объеме тоже не зависит от давления.

Таблица 1

№ отсчета	Время воздействия разряда в сек.	Давление дициана в мм рт. ст.	Давление азота в мм рт. ст.	Суммарное давление в трубке в мм рт. ст.
1	0	0,34	0	0,34
2	0,6	0,26	0,05	0,31
3	1,6	0,14	0,11	0,25
4	0,8	0,03	0,17	0,20



Фиг. 3.

Нулевой порядок обоих процессов может указывать либо на полностью гетерогенный их характер, либо на протекание их с участием одной гомогенно созданной частицы [например, радикала CN, полученного при расщеплении (C_2N_2) электронным ударом]. В этом случае реакция, начавшись в объеме, заканчивается на стенке в сплошном адсорбционном слое актив-

ных частиц, и эта гетерогенная стадия определяет скорость суммарного процесса.

Таким образом механизм разбираемого процесса, повидимому, хорошо согласуется с предложенной одной из нас гомогенно-гетерогенной схемой химических реакций в электрическом разряде при низких давлениях.

3. Для выяснения природы активных частиц существенно знать зависимость скорости реакции от силы разрядного тока. В опытах, проведенных для этой цели в тлеющем, неконденсированном, разряде, мы не имели возможности варьировать разрядный ток в достаточно широких пределах, но уже при изменении его от 20 до 50 мА (табл. 2) видна тенденция к увеличению доли расщепления в общем процессе при практически неизменной скорости исчезновения дициана из объема.

Таблица 2

№ опыта	Разрядный ток в мА	Начальное давление дициана в мм Hg	Скорость исчезновения дициана из объема в мм Hg/сек	Отношение давления азота после полного исчезновения (CN) ₂ к исходному давлению (CN) ₂ в %
68в	20	0,50	0,12	20
69а	25	0,45	0,10	27
66	25	0,60	0,12	30
68а	50	0,50	0,11	54

Повидимому, повышение силы разрядного тока способствует расщеплению и не способствует полимеризации дициана. За это соображение говорит и тот факт, что в приборе типа озонатора при атмосферном давлении, т. е. при очень малой силе тока, Годешон⁽²⁾ наблюдал почти чистую полимеризацию дициана с очень незначительным выделением азота.

Аналогичных результатов можно ожидать и в безэлектродном высокочастотном разряде, приме-

нение которого к описанному процессу изучается нами в настоящее время.

4. Наблюдавшееся при пропускании разряда в кислороде исчезновение пленки следует, вероятно, объяснить сжиганием пленки атомами кислорода. Процесс этот можно представить себе идущим по схеме: $2nO + nC_2N_2 = 2nCO + nN_2$.

Лаборатория катализа
Института химической физики

Поступило
25 XII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Кры м. Руководство к колич. и техн. анализу, стр. 135 (1932). ² Годешон, С. R., 143, 117 (1906).