

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Академик Н. Н. СЕМЕНОВ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ  
ПРОДУКТОВ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Современный уровень методов и знаний химической кинетики позволяет утверждать, что механизм подавляющего большинства химических процессов имеет сложную природу.

Простые моно- и би-кинетические законы в тех случаях, когда они имитируются сложными по существу реакциями, являются немногочисленными исключениями.

Последние годы отмечены стремлением к более глубокому проникновению в детали химического превращения, к изучению элементарных стадий процесса. Экспериментальный материал этого раздела химической кинетики не слишком богат и кинетика сложных химических реакций не имеет в своем арсенале ни одной модельной, до конца изученной реакции.

В 1939 г. один из нас в работе, посвященной теории сложных реакций<sup>(1)</sup>, определил химическую кинетику как химию промежуточных соединений и наметил пути дальнейшего развития кинетики, исходя из имеющейся в распоряжении науки суммы экспериментальных методов. Эти методы (полярография, метод спектров поглощения, радиоактивные индикаторы, масс-спектрография) не имеют универсального характера, и применение каждого из них лимитируется своими сравнительно узкими пределами. В той же работе были описаны результаты первых экспериментов по исследованию промежуточных продуктов новым, кинетическим методом применительно к реакции окисления сероводорода. В основе кинетического метода лежит последовательно развиваемая мысль о том, что наиболее универсальные методы исследования реакции дает сама кинетика реакции; методы, заимствованные в других областях науки, являются лишь вспомогательными средствами, позволяющими в некоторых случаях ускорить получение однозначного результата.

Темой настоящего сообщения является иллюстрация указанной выше мысли, оформленная в виде кинетического метода исследования промежуточных продуктов реакции.

Окисление сероводорода изучалось рядом исследователей<sup>(2-5)</sup>, но полная формально-кинетическая картина реакции дана сотрудниками ИХФ.

Установлено, что в большом интервале давлений и температур идет автокаталитическая, типа вырожденного взрыва, медленная реакция (фиг. 1), переходящая при определенных условиях давления и температуры в реакцию цепного воспламенения и взрыв теплового характера. Приведенная литература не содержит никаких обоснованных указаний на механизм этой сложной и во многом типичной для большой группы окислительных процессов реакции. По ряду причин реакция окисления серово-

дорода была выбрана нами в качестве объекта для детального изучения и построения на ее основе модели сложного химического процесса.

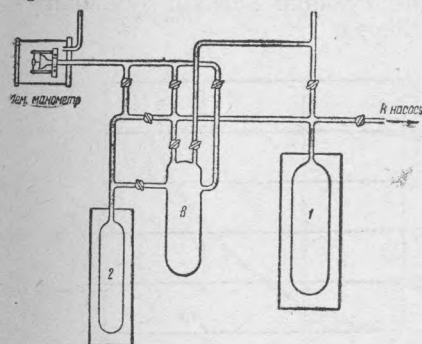
Из цепной теории следует, что количество прореагировавшего вещества в начальных стадиях автоускоряющихся реакций меняется со временем согласно уравнению:

$$x = A(e^{\varphi t} - 1) \approx Ae^{\varphi t},$$

причем измерительные приборы с данной чувствительностью начинают отмечать происходящие в реагирующей системе изменения лишь после некоторого интервала времени  $\tau$ , называемого периодом индукции. Добавка к реагирующей системе активных продуктов должна иметь следствием уменьшение периода индукции. На этом факте основан предлагаемый кинетический метод (фиг. 2).

Смесь  $H_2S$  и  $O_2$  выдерживалась определенное время в реакционном сосуде 1 (меньшее чем период индукции  $\tau_1^0$ , соответствующий данным температуре и давлению) и затем перепускалась в сосуд 2, поддерживаемый при той же самой или какой-либо другой, удобной для экспериментирования, температуре.

Результатом подобной подготовки смеси реакцией явилось уменьшение периода индукции в сосуде 2 по сравнению с нормальным для данных условий значением  $\tau_2^0$  и полное исчезновение при времени подготовки, равном  $\tau_1^0$ .



Фиг. 2.

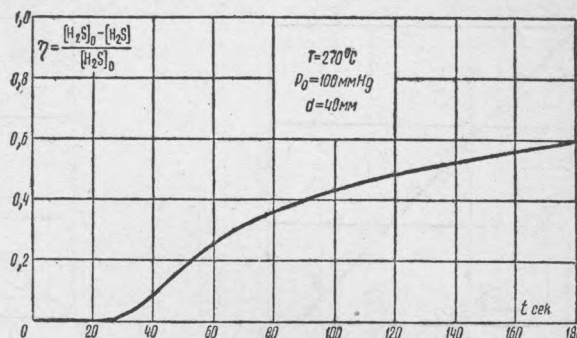
Это обстоятельство непосредственно показывает, что образовавшиеся в сосуде 1 активные продукты сохраняются за время перепуска и приводят в соответствии с теорией к уменьшению периода индукции. Опыты с увеличением пути перепуска не уменьшили эффекта

и позволили заключить, что промежуточные продукты реакции являются весьма стабильными при комнатной температуре. Условия реакции в сосуде 1 (подготовительный)  $T=270^\circ$ ,  $P_0=100$  мм Hg,  $d=40$  мм, в сосуде 2 (индикаторный),  $T=300^\circ$ ,  $P_0=50$  ммг,  $d=20$  мм. Первоначальный состав смеси:  $\frac{[H_2S]_0}{[O_2]_0} = \frac{2}{3}$ . Реакция отмечается мембранным манометром лишь после явно выраженных периодов индукции, равных в первом случае  $\sim 27^{11}$ , во втором  $\sim 60^{11}$ .

На фиг. 3 дана экспериментальная зависимость уменьшения периода индукции  $\tau_2$  во втором сосуде от времени подготовки смеси ( $t$ ) в сосуде 1.

Как видно, экспериментальные точки группируются около прямой, соединяющей нормальные значения периодов индукции для обоих сосудов. Подобный характер зависимости с необходимостью должен иметь место, коль скоро накопление промежуточных продуктов следует экспоненциальному закону.

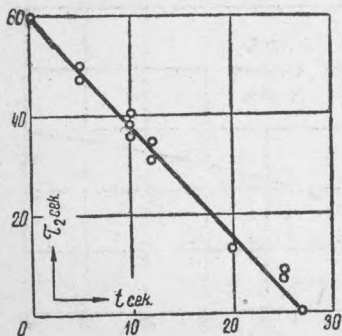
Для решения вопроса об абсолютном времени жизни промежуточных продуктов между сосудами 1 и 2 был введен промежуточный сосуд R,



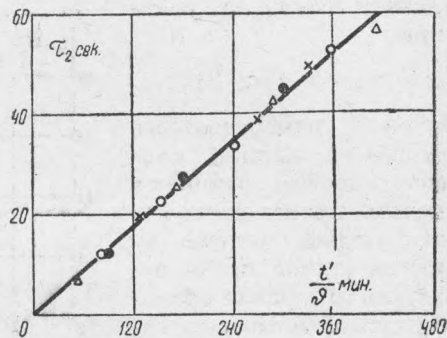
Фиг. 1.

поддерживаемый или при комнатной температуре или помещаемый в печь заданной температуры.

Смесь, подготовленная в сосуде *I* за время, равное нормальному периоду индукции  $\tau_1^0$ , выдерживалась определенное время *t'* в сосуде *R* и затем

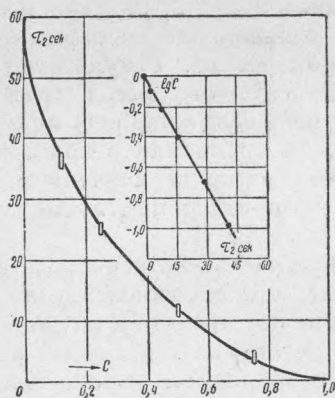


Фиг. 3.

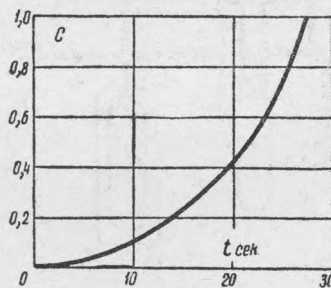


Фиг. 4.

переводилась в индикаторный сосуд. Период индукции  $\tau_2$  в этом случае тем более приближался к нормальному значению  $\tau_2^0$ , чем дольше смесь выдерживалась в *R*. Связь между  $\tau_2^0$  и *t'*-временем выдержки в сосуде *R* приведена на фиг. 4, причем разными значками обозначены точки, соответствующие разным температурам сосуда.



Фиг. 5.



Фиг. 6.

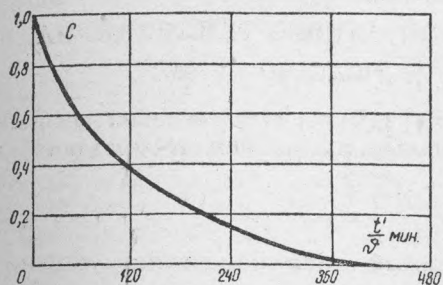
Точки совмещены изменением масштаба оси времени, осуществляющимся введением делителя  $\vartheta \leq 1$  (для комнатной температуры  $\vartheta = 1$ , значения для других температур даны в табл. 4).

Таким образом, полное восстановление периода индукции при комн. температуре наблюдалось в наших опытах лишь спустя несколько часов.

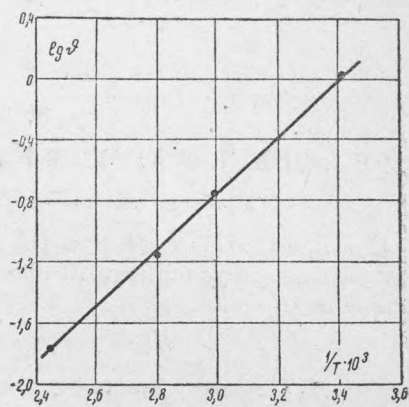
Чтобы ввести в рассмотрение концентрацию промежуточного продукта, была установлена связь  $\tau_2$  с относительной концентрацией продукта *C* (считая  $C = 1$  в конце периода индукции  $\tau_1^0$ ). Практически это осуществлялось разбавлением смеси, подготовленной за время  $\tau_1^0$  в сосуде *I* и перепущенной в *R* некоторым количеством свежей смеси. Подобным образом можно было уменьшить концентрацию активных центров в определенное число раз и построить таким образом зависимость  $\tau_2$  от *C*.

Результаты этих опытов даны на фиг. 5. Экспериментальные значения  $\tau_2$  лежат внутри прямоугольников. На этой же фигуре дана логарифмическая аноморфоза полученной кривой, из прямолинейности которой следует, что найденная зависимость является экспоненциальной.

Исключая далее  $\tau_2$  из графиков фиг. 3, 4 и 5, легко построить кривые нарастания концентрации промежуточного продукта в сосуде *I* со временем *t* и гибели в зависимости от времени выдержки *t'* в *R* при той или иной температуре. Фиг. 6 и 7 иллюстрируют результаты такой перестройки, причем рост концентрации активных продуктов следует экспоненциальному закону, полностью подтверждая, таким образом, цепную теорию периодов индукции; гибнет продукт мономолекулярно (в силу линейного



Фиг. 7.



Фиг. 8.

характера зависимостей фиг. 3 и 4 экспоненциальность функции при пересчетах сохраняется). Из данных фиг. 7 константа скорости мономолекулярной реакции гибели при комнатной температуре равна  $K_{293} = 0,007 \text{ мин.}^{-1}$ . Определив температурную зависимость величины  $\delta$  (фиг. 8) и заметив, что значение константы гибели при некоторой температуре *T* связано с  $K_{293}$  соотношением  $K_T = K_{293} \cdot \delta^{-1}$ , можно найти константы скорости для ряда температур. Из наклона прямой фиг. 8 непосредственно определяем энергию активации реакции гибели активного продукта  $E = 8500 \text{ кал/моль}$ .

Ниже наряду со значениями  $\delta$  даны величины констант скоростей для ряда температур:

$T^\circ \text{ абс.}$	$\delta$	$K_T \text{ мин.}^{-1}$
293	1	0,007
335	0,17	0,041
357	0,069	0,10
408	0,018	0,39

Следует заметить, что полученные позже факты указывают как будто, что пары воды, образующейся в результате реакции (если смесь подготавливалась несколько дольше, чем  $\tau_1^0$ ), и крановой замазки (если смазанные краны находятся близко к печкам) ускоряют гибель продукта. При элиминировании этих фактов значения  $\delta$  увеличиваются, не меняя, однако, существенно температурного коэффициента реакции гибели.

Очевидно, что предлагаемый метод не исчерпывает себя узким кругом вопросов, связанных с окислением  $\text{H}_2\text{S}$ , но, вероятно, применим к широкому кругу автокаталитических реакций.

Применительно к данному частному случаю метод делает реальной задачу построения модельной реакции на примере окисления сероводорода.

Лаборатория кинетики цепных реакций  
Института химической физики  
Академии Наук СССР  
Ленинград

Поступило  
4 VI 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Семенов, Journ. of Chem. Phys., 7, 683 (1939). <sup>2</sup> L. Farkas, ZS. Elektrochem., 37, 670 (1931). <sup>3</sup> H. Thompson a. N. Kelland, J. Chem. Soc., 1809 (1931). <sup>4</sup> Б. Яковлев и П. Шантарович, Acta physicochimica URSS, VI, 71 (1937). <sup>5</sup> Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии (1940).