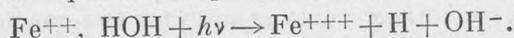


Б. Я. ДАИН и Э. А. ЛИБЕРЗОН

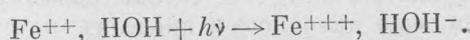
**ФОТОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОННОГО
СРОДСТВА ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ХРОМА В РАСТВОРЕ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 4 V 1940)

Гидратированные катионы с незамкнутой внешней электронной оболочкой, наряду с хорошо известными полосами поглощения в видимой области спектра, обнаруживают также поглощение в ультрафиолете. Полосы эти, однако, изучены крайне мало, и природа соответствующего им элементарного процесса не выяснена. Вейссу⁽¹⁾ в 1935 г. удалось показать, что при облучении водных растворов солей двухвалентного железа ультрафиолетовым светом имеет место заметное выделение водорода. На этом основании соответствующая полоса поглощения с длинноволновой границей около 2900 Å была интерпретирована⁽²⁾ как «спектр электронного сродства» ионов железа в растворе. Первичный фотохимический процесс, отвечающий акту поглощения квантов света ионами Fe⁺⁺ в этом участке спектра, связан с отрывом электронов от ионов. Образование водорода может иметь место в результате этого первичного процесса по аналогии с известной схемой Франка-Габера для анионов галоидов:



А. Фаркас и Л. Фаркас считают⁽³⁾, что водород образуется во вторичном процессе. В первичном же акте осуществляется лишь переход электрона к гидратной оболочке:



Вполне естественно допустить аналогичное происхождение полос поглощения в ультрафиолете и у других ионов переходного ряда элементов Sc—Zn. В случае Cr⁺⁺-ионов область электронного сродства должна быть расположена в недалеком, доступном исследованию участке ультрафиолетового спектра. Это следует из того факта, что ионизационный потенциал газообразных ионов Cr⁺⁺ относительно невелик (27 эл.-в). С другой стороны, в пользу легкой окисляемости этих ионов в растворе говорит величина окислительного потенциала—около 0,4 в. В согласии с этим можно ожидать, что растворы двухвалентного хрома дадут фотохимический эффект, аналогичный с тем, который наблюдается у ионов Fe⁺⁺ в растворе. Наши опыты были поставлены с целью подтверждения этого предположения, а также выяснения условий проявления эффекта.

Сернокислая закисная соль хрома получалась электролитическим восстановлением растворов трехвалентного хрома по методу, описанному Асмановым⁽⁴⁾, и выделялась в виде кристаллов состава CrSO₄·5H₂O. Растворы двухвалентного хрома, как известно, подвергаются быстрому окислению кислородом воздуха. Поэтому методика опытов должна была, прежде всего, обеспечивать полную изоляцию исследуемых растворов от внешней атмосферы. С другой стороны, с целью качественного обнару-

жения эффекта, очень важно было иметь возможность определять весьма небольшие количества водорода, так как во всех ранее изученных реакциях в области электронного сродства квантовый выход по водороду крайне мал.

Реакционный сосуд (фиг. 1) представлял собою U-образную кварцевую трубку (*a*), одно колено которой было окружено кварцевым маншоном (*b*), через который турбинкой прогонялась вода из термостата. Это колено трубки заканчивалось капилляром (*c*). Весь сосуд вместе с присоединенным к нему на шлифе стеклянным отростком (*d*) и промывалкой (*e*) наполнялся раствором соли двухвалентного хрома. В трубке (*m*) находился буферный объем углекислого газа. Источником света служила кварцевая ртутная лампа, которая помещалась перед кварцевым сосудом в вертикальном положении. Во время освещения кран (*k*) оставался открытым и образывавшиеся мелкие пузыри газа, несколько выталкивая жидкость в левое колено, собирались в капилляре (*c*). Замер газа осуществлялся при помощи микрогазовой бюретки (*l*), — заполненной водой капиллярной трубки, снабженной запасным резервуаром с жидкостью и винтом. Поворотом винта газ из капилляра (*c*) переводился в бюретку, где и замерялся с точностью до $\pm 0,002 \text{ см}^3$.

Так как растворы двухвалентного хрома хранились обычно в атмосфере углекислого газа, то последний всегда содержался в качестве примеси к продукту реакции. Поэтому пузырек газа повторно пропускался через раствор щелочи до полного удаления углекислого газа, и только после этого окончательно определялся его объем. Для выяснения природы газа последний подвергался сжиганию в специально для этого приспособленной микроаппаратуре. Опыты эти, многократно повторенные, показали, что продуктом реакции является водород. Образование его никак нельзя отнести за счет темнового окисления ионов хрома водородными ионами. Этот последний процесс идет с заметной скоростью лишь на платиновом катализаторе. В отсутствие катализатора, как показали наши опыты, даже при 50° сильно кислые растворы не дают видимого выделения водорода. Отсюда следует, что образование водорода в наших опытах должно быть отнесено исключительно за счет действия квантов света.

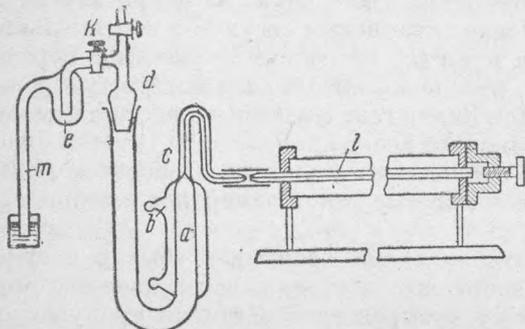
С целью установления длинноволновой границы проявления эффекта были поставлены отдельные опыты с жидкостными светофильтрами, которые вводились в объем маншона. Для выделения ртутной линии $\lambda 3660 \text{ \AA}$ был применен фильтр из раствора фуксина, для $\lambda 3130 \text{ \AA}$ бралась смесь нитрозодиметиланилина и хромата калия. Эти опыты не дали никакого образования газа. Таким образом, эффект наблюдается только в коротковолновой части спектра ртутной кварцевой лампы. В виду трудностей количественных съемок спектров поглощения быстро окисляющихся на воздухе солей двухвалентного хрома, были засняты лишь кривые поглощения по методу Гартлей-Бэйли. Они показали, что ионы двухвалентного хрома дают, начиная примерно с 3000 \AA , заметное поглощение, усиливающееся в сторону коротких волн. Обнаруженный фотохимический процесс, связанный с выделением водорода, отвечает, по видимому, этой области поглощения, начинающейся примерно около 3000 \AA и уходящей в далекий ультрафиолет.

Авторы, изучавшие на других объектах фотохимические реакции в области электронного сродства ионов, обычно ограничивались констатированием эффекта и определением его квантового выхода. Наша методика давала возможность исследовать кинетику процесса. На фиг. 2 даны кривые хода реакции во времени для подкисленного $0,1$ молярного раствора. Опыты эти были поставлены при постоянном режиме горения кварцевой лампы, когда, как показали специальные контрольные определения

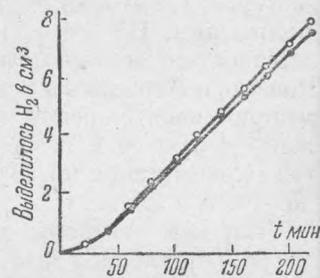
с монохлороуксусным и уранилоксалатным актинометром, интенсивность освещения в достаточной мере постоянна.

Данные этих опытов показывают, что: 1) реакция, начиная примерно с 40-й минуты освещения, идет с постоянной скоростью, 2) вначале наблюдается медленное протекание реакции—индукционный период, которому, по видимому, отвечает насыщение раствора водородом, и 3) скорость реакции почти не меняется с повышением температуры от 17° до 50°.

Наблюдаемое некоторое повышение выхода водорода с ростом температуры является кажущимся. Оно является результатом пересыщения раствора, вследствие чего газ, неполностью выделившийся во время



Фиг. 1.



Фиг. 2.

освещения, продолжает выделяться некоторое время и после выключения источника света. Это пересыщение сказывается сильнее при 17°. Поэтому при этой температуре выделение газа идет несколько слабее при самом освещении. Если при учете газовой выделенной принять во внимание указанное «последствие», то получается хорошее совпадение констант нулевого порядка для опытов, проведенных при различных температурах. Так, в опытах, данные которых приведены на фиг. 2, $K_{17^\circ} = 0,0401$, а $K_{50^\circ} = 0,0404$. Таким образом, температурный коэффициент реакции равен единице, что указывает на простоту ее механизма.

Обнаруженная нами фотохимическая реакция вряд ли может быть объяснена образованием электронно-возбужденных состояний в первичном акте. В этом случае пришлось бы принять продолжительное сохранение возбуждения ионов Cr^{++} в растворе до встречи с ионами водорода, что вряд ли вероятно, поскольку возбуждаемая электронная оболочка ионов Cr^{++} не защищена. Более вероятным представляется допущение, что реакция осуществляется в области электронного сродства, т. е. с отрывом электрона уже в первичном акте. Наши данные не заключают еще оснований для предпочтения той или иной схемы реакции. Они, однако, показывают, что реакция является, безусловно, простой, и если она и не осуществляется в один акт, то во всяком случае вторичные процессы не нуждаются в значительной активации. Более отчетливую картину механизма должны дать измерения квантового выхода в различных условиях протекания реакции. Это явится предметом дальнейшего исследования.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии Наук УССР
Днепропетровск

Поступило
7 V 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Weiss, Nature, 136, 794 (1935). ² R. Potterill, O. Walker a. J. Weiss, Proc. Roy. Soc., 156, 561 (1936). ³ A. Farkas a. L. Farkas, Trans. Farad. Soc., 34, 1113 (1938). ⁴ A s m a n o v, ZS. anorg. Chem., 160, 209 (1927).