

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Я. ДАИН и А. А. КАЧАН

**ГЕТЕРОГЕННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ПРОЦЕССЕ
ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 3 V 1949)

Процессы фотоокисления и фотовосстановления растворенных ионов проходят в участках спектра, для которых характерны очень высокие коэффициенты погашения — порядка 10^3 — 10^4 . Это создает особые условия для протекания этих процессов. Действительно, как показывает простой расчет, при средних и даже малых концентрациях большая часть поступающих в раствор фотонов поглощается теми ионами, которые находятся у самой поверхности облучаемой стенки реакционного сосуда. В этих условиях совершенно неизбежно влияние на фотохимический процесс гетерогенного фактора. Это следует, в частности, из того, что в адсорбционном слое, как это показано А. Н. Терениным⁽¹⁾, возможны довольно значительные изменения как спектров поглощения, так и характера первичного воздействия фотонов.

Как показывают описанные ниже опыты, в случае реакции фотовосстановления перхлората четырехвалентного церия влияние стенок сосуда на основной фотохимический процесс оказывается весьма значительным и имеет явно каталитический характер.

Реакция фотохимического восстановления перхлората четырехвалентного церия проходит в участке ультрафиолетового поглощения ионов Ce^{4+} (максимум у λ 310 м μ) и сопровождается распадом молекул растворителя (воды) и выделением кислорода⁽²⁾. Пользуясь для волюлюметрических измерений микрометодикой, описанной ранее⁽³⁾, мы имели возможность детально изучить кинетические закономерности этой реакции. Как показали наши наблюдения, квантовый выход реакции зависит от концентрации ионов Ce^{4+} , от рН среды и от ряда других факторов.

Особенно отчетливо выступает в этой реакции своеобразное явление фотохимического последействия, отмечавшееся нами ранее в реакциях фотоокисления ионов Fe^{2+} и Cr^{2+} ⁽³⁾. Оно заключается в том, что после выключения источника облучения в течение ряда часов наблюдается выделение кислорода из раствора. На кривой рис. 1 показан ход во времени реакции, идущей при облучении кварцево-ртутной лампой 0,03 М раствора $Ce(ClO_4)_4$, подкисленного (для подавления гидролиза) хлорной кислотой в концентрации 2 мол/л. Пунктирная часть кривой иллюстрирует протекание реакции после выключения источника света.

В ряде проведенных опытов количество кислорода, выделяющееся после облучения, явно больше, чем его может раствориться в воде. Если после облучения интенсивной откачкой (10^{-4} мм рт. ст.) замо-

роженного раствора удалить накопившийся в нем при облучении кислород, то после ряда повторных операций замораживания и размораживания, проводимых в вакууме, наблюдается дальнейшее выделение газа. Эти наблюдения говорят о том, что последствие никоим образом не может быть объяснено пересыщением раствора кислородом. С другой стороны, наблюдаемый темновой процесс безусловно вызван фотохимической реакцией, так как без нее он практически не идет, несмотря на высокий редокс-потенциал системы Ce^{4+}/Ce^{3+} .

С целью учета возможных влияний стенок на фотохимический процесс были поставлены опыты облучения растворов в плоско-параллельной цельноспаянной кварцевой кювете (сосуд А), заполненной осколками прозрачного кварцевого стекла (кусочки кварцевых трубок).

В табл. 1 приведены сравнительные результаты облучения подкисленных растворов перхлората церия в сосуде А и в совершенно

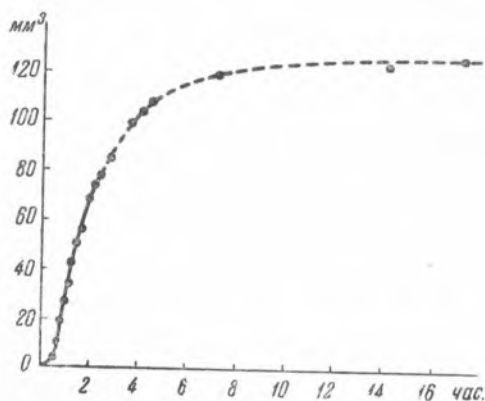


Рис. 1

аналогичном кварцевом сосуде В, не содержавшем кварцевых осколков. Облучение обоих сосудов производилось нефилтрованным светом ртутно-кварцевой лампы высокого давления НВ—200 вт в параллельных и совершенно равноценных по интенсивности пучках.

Таблица 1

Состав облучаемого раствора	Количество образовавшегося кислорода за 60 мин. в мм³		Отношение a/b
	в сосуде В (b)	в сосуде А (a)	
$Ce(ClO_4)_4$ 0,02 мол/л, $HClO_4$ 2 мол/л	19,0	282	14,8
0,03 » 2 »	29,8	370	12,4
0,1 » 2 »	61,2	610	9,9
0,15 » 2 »	94,2	695	7,4
0,2 » 2 »	—	822	—
0,25 » 2 »	182	899	4,9

Как видно из приведенных данных, увеличение твердой поверхности кварца в зоне реакции приводит к резкому увеличению ее выхода. Гетерогенная природа суммарной реакции делает совершенно очевидной при сопоставлении отношений a/b в различных приведенных в табл. 1 опытах. Эти отношения резко убывают с ростом концентрации $Ce(ClO_4)_4$. Это говорит о том, что реакция реализуется главным

образом на стенках. Действительно, при больших концентрациях большая часть поступающих в реакционный сосуд фотонов поглощается ионами Ce^{4+} у самой стенки, которая и обеспечивает необходимый гетерогенный эффект. Поэтому дополнительное увеличение поверхности в этом случае в меньшей степени сказывается на скорости реакции. При малых концентрациях перхлората фотоны поглощаются также ионами, находящимися сравнительно далеко от стенки. Однако необходимые условия для реализации фотохимического процесса создаются лишь при увеличении кварцевой поверхности. Поэтому эффект влияния последней здесь выше.

Отдельные опыты показали, что без действия света кварц не оказывает никакого каталитического действия. Наблюденный эффект может быть, таким образом, рассматриваем как результат комбинированного действия катализатора (стенки) и излучения, в некоторой степени аналогичного эффекту на металлических активных катализаторах, констатированному ранее в работах Л. В. Писаржевского (4).

Весьма характерным является то, что в сосуде А с кварцевыми осколками совершенно не удается констатировать эффекта последействия. Это говорит о том, что самый этот эффект прямо связан с рассматриваемыми здесь гетерогенными явлениями.

Измерения квантового выхода реакции, выполненные с уранил-оксалатным актинометром при λ 313 м μ , показали, что он даже в присутствии кварца невелик. Так, в опыте с $Ce(ClO_4)_4$ в концентрации 0,25 мол/л в присутствии двумолярной $HClO_4$ он оказался равным 0,6.

Несмотря на значительный каталитический эффект, температурный коэффициент реакции крайне мал, как это следует из приводимых в табл. 2 данных. Соответствующие опыты проведены в сосуде А с кварцевыми осколками при одинаковой во всех случаях интенсивности источника, контролируемой уранил-оксалатным актинометром.

Столь незначительный температурный эффект говорит о том, что в активации системы катализатор (кварц) выполняет далеко не основную роль. Необходимую для возбуждения реакции энергию активации система получает исключительно от поступающих в нее фотонов. Что касается твердой поверхности, то она воздействует на уже активированные светом продукты, создавая благоприятные условия для реализации фотохимического процесса.

Таблица 2

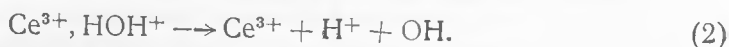
Состав облучаемого раствора	Количество образовавшегося кислорода за 60 мин. в мм ³ при температуре				
	6°	20°	30°	50°	60°
$Ce(ClO_4)_4$ 0,03 мол/л, $HClO_4$ 2 мол/л.	318	347	370	379	407

По аналогии с тем, что имеет место при воздействии света на гидратированные ионы Fe^{3+} (5), поглощение фотона приводит к смещению электронной системы аквокомплекса (ион — гидратная оболочка) и к концентрированию электронной плотности у центрального иона. Это мы схематически изобразим следующим образом:

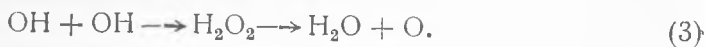


Такой перенос электрона создает систему, в которой имеются все предпосылки акта фотовосстановления. Неустойчивость такой системы

совершенно очевидна. Поэтому в темновых условиях вполне возможен возврат электрона к начальному положению, что мы изобразили обратной стрелкой в уравнении (1). С другой стороны, эта неустойчивая система может распасться и иначе:



Образование кислорода должно явиться результатом взаимодействия двух гидроксидов по уравнению:



Если первичный акт (1) осуществляется всюду, где фотон поглощается ионом Ce^{4+} , то для реализации процессов (2) и (3) необходимы благоприятные условия, при которых процесс (1) не идет в обратном направлении. Эти условия легче всего создаются тогда, когда первичный акт осуществляется на твердой поверхности кварца или в достаточной близости к ней. Адсорбируя свободные гидроксиды, катализатор обеспечивает условия для образования конечных продуктов реакции. Такое истолкование реакции находится в полном согласии со всем комплексом данных о реакциях фотопереноса в растворах электролитов⁽⁶⁾, идущих и без действия катализатора. С другой стороны, оно объясняет и малую величину температурного коэффициента реакции.

Что касается эффекта последействия, то полученные данные не дают пока оснований для его удовлетворительного толкования. Наши результаты говорят о том, что он безусловно тесно связан с наблюдаемым нами своеобразным каталитическим эффектом. Проще всего предположить, что дополнительное образование кислорода после облучения является результатом побочного процесса (например, реакции между Ce^{4+} и $\text{Н}_2\text{О}_2$), идущего в тех случаях, когда нет достаточных условий для полного осуществления реакции (3).

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
15 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, ЖФХ, 6, 187 (1935). ² J. Weiss and D. Porret, Nature, 139, 1019 (1937). ³ Б. Я. Даин, Л. Ф. Куца и Э. А. Либерзон, ЖФХ, 17, 226 (1943). ⁴ Л. В. Писаржевский, Р. К. Корабельники и Е. С. Рынская, Изв. АН СССР, ОМЕН, № 6, 931 (1934). ⁵ Б. Я. Даин, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 513 (1948); Б. Я. Даин и А. А. Качан, ДАН, 61, 471 (1948). ⁶ Б. Я. Даин, Усп. хим., 15, 539 (1946); А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, М.—Л., 1947, гл. 8.