

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. ПОЛЯКОВ

О ВЛИЯНИИ СТенок СОСУДОВ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 IX 1949)

Уже давно известно, что стенки реакционных сосудов влияют на кинетику гомогенных процессов, каталитически ускоряют или замедляют их. Механизм этого влияния в случае медленного или взрывного горения водорода, углеводородов и других горючих газов и паров был выяснен сравнительно недавно в исследованиях, главным образом, школы Н. Н. Семенова⁽¹⁾ и нашей лаборатории⁽²⁾. Этот механизм обуславливается участием стенок в зарождении и обрыве активных звеньев цепного или стадийного горения или окисления, что весьма сильно влияет на кинетику гомогенного, в основном, процесса. Такие сложные реакции мною были названы гетерогенно-гомогенными, поскольку они зарождаются на стенках сосуда.

Надо полагать, что такой механизм характерен и для реакций в жидкой фазе. Недостаточность и противоречивость опытных данных не дает, однако, возможности считать этот вопрос окончательно решенным. В нашей лаборатории, например, было показано, что полимеризация винилацетата зарождается на стенках сосуда⁽³⁾, а в отношении метилметакрилата такой механизм не был обнаружен⁽⁴⁾.

В связи с изложенным значительный интерес приобретают фотохимические реакции в растворах, например реакции, протекающие в кварцевых сосудах, облучаемых ультрафиолетовым светом. Детальное рассмотрение ряда исследований дало мне в свое время⁽⁵⁾ основание сделать вывод о гетерогенно-гомогенном характере таких реакций. Работы последнего времени подтвердили правильность этого вывода.

Ультрафиолетовые лучи, пропускаемые кварцевым стеклом, в первую очередь активируют или разлагают на радикалы адсорбированные на поверхности этого стекла частицы; десорбция активных частиц или радикалов приводит к инициированию гомогенных цепных или стадийных реакций, звенья которых обрываются или рекомбинируют на той же поверхности, на которой они зарождаются, давая в общем сложный гетерогенно-гомогенный процесс.

Теории, гипотезы и схемы⁽⁶⁾, в основе которых лежит только гомогенный механизм и не учитывающие этого комбинированного сложного процесса, не могут быть правильными, так как в них нет ни первичного гетерогенного акта, ни конечных гетерогенных же стадий.

Следующим примером, иллюстрирующим роль стенок сосуда в механизме реакций, может служить окисление аммиака при помощи платинового катализатора до окиси азота. Этот процесс, как известно, характерен наличием оптимальных для выхода конечного продукта условий температуры и длительности контактирования⁽⁷⁾. Известны также формулы⁽⁸⁻¹⁰⁾, описывающие линейную связь между этими оптимальными усло-

виями и обосновывающие ряд теорий и гипотез, касающихся механизма каталитического окисления аммиака.

В нашей лаборатории было, однако, показано, что дело в действительности обстоит иначе. Оптимумы, о которых здесь идет речь, являются следствием не одного каталитического процесса с участием платины; последнему предшествует гетерогенно-гомогенная реакция с участием стенок трубки, реакция, ведущая к дефиксации азота и к снижению выхода окиси азота, особенно при высоких температурах и больших длительностях контактирования, что и обуславливает указанные выше оптимальные условия. Если же участие стенок в реакции прекратить путем, например, их отравления, то никаких оптимумов не оказывается⁴.

Из сказанного следует вывод о неправильности теорий, гипотез и формул, базирующихся на существовании в реакции окисления аммиака «оптимумов». Последние являются следствием недоразумения, следствием того, что многими авторами не учитывалось влияние стенок реакторов на основной каталитический процесс окисления аммиака при помощи платиновой сетки. Надо полагать, что подобных случаев окажется много не только в области катализа. Теория многих процессов потребует пересмотра или серьезных коррективов в связи с учетом участия в них стенок реакционных сосудов; это, несомненно, представляет также значительный практический интерес.

Поступило
14 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. ² М. В. Поляков, Усп. хим., 3, 351 (1948). ³ А. Я. Павлушина и М. В. Поляков, ДАН, 63, № 3 (1948). ⁴ М. В. Поляков и Т. П. Корниенко, ДАН, 63, № 4, 407 (1948). ⁵ М. В. Поляков, Докторская диссертация, 1940. ⁶ Б. Я. Даин, Усп. хим., 5, 509 (1946). ⁷ L. Andrussov, Zs. angew. Chem., 39, 321 (1926). ⁸ И. М. Либинсон, Журн. хим. пром., 8, 342 (1931). ⁹ Г. К. Боресков, ЖПХ, № 2 (1932). ¹⁰ В. И. Атрощенко, ЖПХ, 8, 1, 25 (1935).

* Результаты, о которых здесь идет речь, были получены с участием В. И. Уризко и Н. П. Галенко.