

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. КРАСНОВСКИЙ и Т. Н. ГУРЕВИЧ

**О ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ  
МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 11 IX 1950)

Л. В. Писаржевский и сотрудники <sup>(1)</sup> наблюдали при освещении ускорение разложения растворов перекиси водорода, катализированное перекисью свинца и другими соединениями. В работе одного из нас совместно с Г. П. Брин было обнаружено ускорение каталитического окисления растворов аскорбиновой кислоты при освещении в присутствии суспензии фталоцианинов и окиси меди <sup>(2)</sup>. Ниже излагаются некоторые наблюдения о действии света на реакции в гетерогенных системах окисел металла — раствор.

Наблюдалось действие окислов на следующие реакции: 1) окисление кислородом воздуха линолевой кислоты и льняного масла в толуоловом и спиртовом растворах, 2) разложение водных растворов перекиси водорода.

Окислы цинка и титана белого цвета начинают поглощать свет уже в близком ультрафиолете (от 410—400 мμ и далее в сторону коротких волн). Окислы хрома, железа и свинца окрашены и поглощают также в видимой области спектра.

В качестве источника света, возбуждающего фотокаталитическую реакцию, применялась обычная лампа накаливания 200 вт. В области испускания этого источника света поглощают также и компоненты сенсibilизированной реакции. Выделение участка спектра, в котором поглощал бы свет лишь окисел металла, но не реагирующие вещества, в исследованных системах было трудно достижимо во всех случаях.

Поэтому в опытах контролировалось прямое фотохимическое действие освещения на систему без окисла металла. Чтобы сделать заключение о наличии положительного фотокаталитического эффекта, следовало измерить скорость: темновой каталитической реакции ( $K_1$ ), прямой фотохимической реакции без окисла ( $K_2$ ) и суммарной реакции при освещении в присутствии окисла ( $K_3$ ). В случае явного фотокаталитического действия значение  $K_3$  больше суммы  $K_1 + K_2$ .

Начальный период реакции окисления ненасыщенных кислот масла и разложения перекиси водорода следует нулевому порядку, что облегчает технику измерения (в табл. 1 и 2  $K$  выражено в мм<sup>3</sup> поглощенного или выделенного O<sub>2</sub> в мин.).

Окисление ненасыщенных соединений. Опыты производились с суспензией окисла металла в спиртовом или толуоловом растворе льняного масла или линолевой кислоты. Окисление этих соединений происходит, в соответствии с теорией А. Н. Баха, путем первичного образования перекисных соединений. Образование перекисей измеряли с помощью колориметрического микрометода; ход общего поглощения кислорода измеряли посредством микроанометрического метода (Варбурга), распространенного в практике биохимических исследований. Эти

методы более подробно описаны в другом месте (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Опыты ставились в темноте и при освещении лампой накаливания 200 вт, расположенной в ванне термостата на расстоянии 6 см от реакционного сосуда. Льняное масло перед опытом прогревалось в вакууме для разрушения присутствующих в нём перекисных соединений. Результаты опытов показаны в табл. 1. Из них видно, что в данной системе явным сенсibiliзирующим действием обладают лишь двуокись титана (рутил менее активен, чем анатаз) и окислы свинца; менее активна окись цинка и неактивны окислы железа и хрома.

Таблица 1

Окисление растворов льняного масла и линолевой кислоты при 40°

(0,2 г окисла, 3 мл растворителя, 1 мл 10 % раствора ненасыщенного соединения; а — линолевая кислота в этанале, б — льняное масло в толуоле)

Окисел	K <sub>1</sub>		K <sub>2</sub>		K <sub>3</sub>		Φ=K <sub>3</sub> /(K <sub>1</sub> +K <sub>2</sub> )	
	а	б	а	б	а	б	а	б
TiO <sub>2</sub> . . .	0,38	1,31	0,67	1,66	4,3	5,0	4,0	2,5
ZnO . . .	1,77	1,60	0,67	1,66	1,87	2,55	0,79	0,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,0	0,38	0,67	1,66	0,0	1,50	—	0,75
Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . .	0,79	1,65	0,67	1,66	4,12	4,18	2,8	1,26
PbO . . .	2,46	—	0,67	—	5,05	—	1,6	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,20	—	0,67	—	0,22	—	0,25	—

Примечание. Окись цинка получали прокаливанием химически чистого карбоната цинка; двуокись титана — со структурой анатаза, содержащая ок. 98% TiO<sub>2</sub>; окись железа, окись хрома и окислы свинца — чистые реактивные.

В спирте во всех случаях реакция идет медленнее, что объясняется тормозящим действием воды, адсорбирующейся на поверхности частиц двуокиси титана. Однако величина коэффициента  $\Phi = K_3 / (K_1 + K_2)$ , характеризующего фотохимическую активность пигмента, была близка в обоих растворителях. Воздушно-сухие порошки двуокиси титана содержат связанную воду, которая не удаляется в условиях сушки при 110°; в случае прокаливания при 600° удаляется больше адсорбированной воды: каталитическая активность титановых пигментов после прокаливания при 600° сильно возрастает. Однако этот эффект не наблюдается в случае двуокиси титана, обработанной раствором щелочи. Ранее мы установили, что адсорбированные ионы OH препятствуют гидратации поверхности частиц двуокиси титана (<sup>4</sup>). Эти наблюдения объясняют одинаковую каталитическую активность высушенных и прокаленных образцов, обработанных водным раствором щелочи.

Фотохимическая активность высушенных и прокаленных образцов была подобна по величине. Обработка растворами щелочей и кислот, изменяющая количество адсорбированных ионов OH на поверхности частиц TiO<sub>2</sub>, не приводила к значительному изменению каталитической и фотохимической активности у прокаленных образцов.

Адсорбция ионов Cr<sup>+++</sup> и Co<sup>++</sup> (при коагуляции растворами солей стабилизированных щелочных суспензий TiO<sub>2</sub>) в количестве около 10<sup>-4</sup> г ионов на 1 г TiO<sub>2</sub> приводит к значительному увеличению каталитического действия и уменьшению фотохимической активности (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>).

Разложение перекиси водорода. Измерение производилось с помощью микроанометрического метода (по увеличению парци-

ального давления кислорода над суспензией пигмента в растворе перекиси водорода). Начальный период реакции также следует нулевому порядку. Опыты ставились в темноте и при освещении лампой накаливания 200 вт. Явное фотокаталитическое действие на разложение перекиси водорода наблюдается лишь в случае окислов титана, цинка и свинца (рис. 1).

В. И. Веселовский <sup>(13)</sup> обнаружил фотокаталитическое действие электрода Fe · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на разложение перекиси водорода при действии ультрафиолетового излучения; в наших опытах применение видимого света не давало явного эффекта.

Ставились также опыты действия света на каталитическое разложение растворов перекиси бензоила в толуоле под действием окислов металлов. Количество перекиси в растворе определяли обычным иодометрическим методом. Ускоряющего действия света для всех перечисленных в таблице окислов металлов не удалось наблюдать.

Пока неясно, с какими особенностями структуры данного полупроводника связана его фотохимическая активность. ZnO обладает видимой флуоресценцией (при возбуждении группой линий ртути при 366 мμ), тогда как видимая флуоресценция TiO<sub>2</sub> незначительна и наблюдаема явно лишь при температуре жидкого воздуха, а окислы свинца и кристаллические фталоцианины вообще не флуоресцируют в видимой области. Также не удалось наблюдать явной фосфоресценции окислов свинца и титана. ZnO <sup>(6)</sup> и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обладают

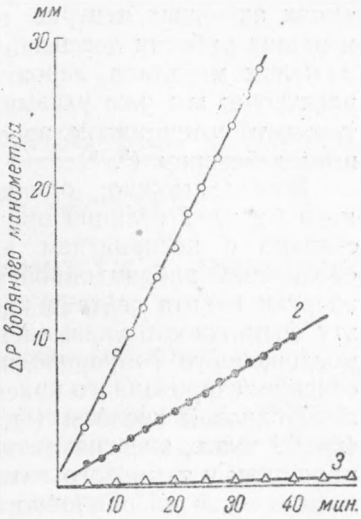


Рис. 1. Разложение раствора перекиси водорода (1,5%) под действием двуокиси титана при 40°. 1 — опыты при освещении, 2 — опыты в темноте, 3 — раствор перекиси водорода при освещении без TiO<sub>2</sub>

в известной нам литературе нет данных.

А. Н. Теренин <sup>(7)</sup> предложил общую схему механизма фотосенсибилизированных реакций для полупроводников, обладающих электронным и «дырочным» (дефектным) типом проводимости, исходящую из представления об электронном переходе между твердым телом и адсорбированными на нем молекулами.

Один из нас <sup>(8)</sup> изложил в свое время упрощенную схему гетерогенных сенсibilизированных и каталитических окислительно-

Таблица 2  
Разложение растворов перекиси водорода при 40°  
(0,1 г пигмента в 3 мл воды, 1 мл раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Окислы	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	Φ	Концентрация H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> в %
ZnO . . . . .	17,5	0,1	20,0	1,14	1
TiO <sub>2</sub> . . . . .	1,2	0,1	5,6	4,6	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,1	0,1	4,4	1,05	1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,4	0,1	0,4	0,8	1
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> * . . . . .	1,04	0,03	5,52	5,3	0,03
PbO* . . . . .	3,25	0,03	9,75	3,0	0,03

\* Для окислов свинца навеска 0,01 г, опыты при 25°.

восстановительных реакций, основанную на представлении о перемещении электрона между реагирующими адсорбированными молекулами через посредство общей электронной системы кристаллической решетки

твердого тела; переход электрона в зону проводимости при поглощении кванта света кристаллической решеткой катализатора облегчает возможность электронного перехода между адсорбированной молекулой и поверхностью и вследствие этого снижает энергию активации процесса. Акты восприятия и отдачи электрона могут происходить на различных типах активных центров поверхности микрористаллов. Обнаруженное в наших работах десенсибилизирующее действие адсорбированных ионов тяжелых металлов, вероятно, связано с обратимым приемом и отдачей электрона; мы уже указывали на связь между окислительно-восстановительным потенциалом адсорбированного иона и его десенсибилизирующим действием (<sup>5</sup>, <sup>8</sup>).

Вообще можно, однако, представить, что снижение потенциального барьера реакции при освещении твердой фазы может быть также связано с восприятием адсорбированными молекулами реагирующих соединений вибрационной энергии, возникающей в процессе деградации энергии кванта света в кристаллической решетке твердого тела (<sup>9</sup>). На эту возможность указывает малое полезное использование кванта света, поглощенного полупроводником для «химических» нужд. Так, в случае сенсibilизированного кристаллическими фталоцианинами фотоокисления аскорбиновой кислоты (<sup>2</sup>), при поглощении кванта света с энергией 40—60 ккал., энергия активации световой реакции лишь на 3—4 ккал. ниже, чем у темнового каталитического процесса, т. е. лежит в пределах возможности вибрационного кванта.

В случае сенсibilизированного окисления кислородом вероятно фотохимическое образование промежуточных соединений типа перекисей на активных центрах поверхности частиц, реагирующих с окисляемой молекулой (по типу исследованных нами реакций в растворах (<sup>12</sup>)), и дальнейшие цепные реакции в объеме раствора, идущие с участием перекисного соединения масла.

В случае сенсibilизированных окисью цинка реакций в водном растворе вероятно также первичное образование  $H_2O_2$  или радикалов  $OH$  (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>) и вторичные реакции в растворе ( $TiO_2$ , по нашим наблюдениям (<sup>8</sup>), не сенсibilизирует реакции образования  $H_2O_2$ ). Сенсibilизированное разложение водного раствора перекиси водорода, вероятно, индуцируется свободными радикалами, образованными на поверхности полупроводника при разложении адсорбированной молекулы  $H_2O_2$  за счет энергии кванта света. При значительной концентрации перекиси водорода скорость разложения на окиси цинка превышает скорость сенсibilизированного ее образования (<sup>10</sup>). Описанные примеры показывают возможность изменения активности некоторых катализаторов при освещении, происходящую вследствие наложения фотосенсibilизирующего действия на каталитическое (см. также (<sup>2</sup>)).

Приносим глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину за советы и постоянный интерес к этой работе.

Поступило  
11 IX 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. В. Писаржевский, Р. К. Корабельник и Е. С. Ринская, Изв. АН СССР, ОМОН, 931 (1934). <sup>2</sup> А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 53, 447 (1946). <sup>3</sup> А. А. Красновский и Т. Н. Гуревич, ДАН, 74, № 3 (1950), <sup>4</sup> А. А. Красновский и Т. Н. Гуревич, Колл. журн., 11, 172 (1949). <sup>5</sup> А. А. Красновский и В. Г. Киселев, Журн. хим. пром., 18, № 6, 23 (1941) <sup>6</sup> Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин, ЖФХ, 23, 676 (1949). <sup>7</sup> А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947. <sup>8</sup> А. А. Красновский, Диссертация МХТИ им. Менделеева, 1940. <sup>9</sup> А. Н. Теренин и А. А. Красновский, Усп. физ. наук, 37, 65 (1949). <sup>10</sup> E. Baug and C. Neuweiler, Helv. Chim. Acta, 10, 901 (1927). <sup>11</sup> В. И. Веселовский, ЖФХ, 22, 1427 (1948). <sup>12</sup> А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 58, 1087 (1947). <sup>13</sup> В. И. Веселовский, ЖФХ, 23, 1095 (1949).