

В. А. ШУШУНОВ и Ю. Н. БАРЫШНИКОВ

ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА СКОРОСТЬ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 22 IV 1953)

В ряде опубликованных в последнее время работ (1-5) описано несколько случаев топахимических реакций, скорость которых в определенном интервале температур уменьшается с нагреванием. Это явление объясняется образованием неустойчивых промежуточных соединений, скорость диссоциации которых быстро растет с температурой.

В последнее время мы обнаружили и изучили новое интересное явление в топахимии, заключающееся в замедляющем действии света на некоторые топахимические реакции. Это отрицательное влияние света нами изучено на примере реакции паров хлористого этила со сплавами $\text{Na} + \text{Pb}$ и $\text{K} + \text{Na} + \text{Pb}$.

Эксперимент заключался в наблюдении за скоростью падения давления паров галоидалкила, реагирующего со сплавом, поверхность которого тщательно очищена от окисной пленки. Подробное описание методики аналогичного эксперимента было изложено ранее (6). Здесь же следует отметить, что мы готовили сплав, величина геометрической поверхности которого практически сохранялась постоянной от опыта к опыту, и проводили реакцию при освещении ртутной кварцевой лампой ПРК-2, расположенной на расстоянии 12 см от реакционного сосуда. В качестве термостата служил тонкостенный стеклянный стакан емкостью в 1 л. Температура такого термостата регулировалась с точностью $\pm 0,2^\circ$.

Реакция $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ с интерметаллическим соединением NaPb описывается следующим химическим уравнением:



Как было установлено ранее (3), частичное замещение натрия калием в NaPb ведет к повышению скорости реакции (I).

Так как рассматриваемый процесс протекает с образованием твердых продуктов, покрывающих поверхность реагирующего сплава, и так как относительно достаточно толстый слой выделившегося при этом металлического свинца не пропускает света, то фотоэффект можно обнаружить лишь в начальной стадии взаимодействия хлористого этила со сплавом.

На рис. 1 по экспериментальным данным построено четыре кинетических кривых, весьма убедительно подтверждающих сказанное. Кривая 1 снята для реакции паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ с NaPb при 30° и начальном давлении, равным 400 мм рт. ст.; кривая 2 снята при той же температуре и том же начальном давлении, но при освещении поверхности сплава ртутной кварцевой лампой. Кинетическая кривая 3 снята в отсутствие освещения, а кривая 4 — при облучении поверхности сплава. В этом случае мы проводили реакцию паров с тройным сплавом состава 50 ат. % Pb , 45 ат. % Na и 5 ат. % K при 18° и начальном давлении галоидалкила, равном также 400 мм рт. ст.

В обоих случаях при облучении наблюдается сильное замедление реакции в ее начальной стадии, т. е. увеличение периода индукции. Для двухкомпонентного сплава отношение периода индукции реакции при освещении τ_1 , т. е. времени, за которое давление пара C_2H_5Cl уменьшилось на условную малую величину, например 2 мм рт. ст., к периоду индукции темновой реакции τ_2 равно $\tau_1 : \tau_2 = 3,5$. Это же отношение для реакции паров хлористого этила с трехкомпонентным сплавом равно $\tau_1 : \tau_2 = 6$ (см. рис. 1).

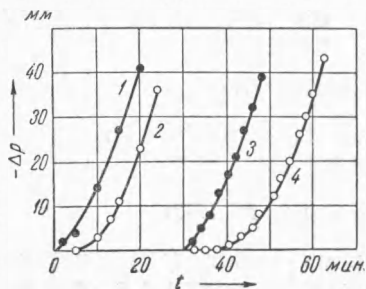


Рис. 1. Падение давления паров C_2H_5Cl со временем реакции

Более резко выраженный автокатализ в реакции при облучении указывает на большую степень локализации топохимического процесса. Общеизвестная формула, выражающая зависимость количества превращенного вещества от времени топохимической реакции

$$-\Delta p = at^3, \quad (1)$$

в данном случае оказывается применимой для большей степени превращения, чем в отсутствие освещения. Так, для реакции, кинетика которой представлена кривой 4, формула (1) применима до 10% падения начального давления паров галоидалкила, в то время как кривой 3 та же формула применима лишь для очень малого времени реакции.

Отрицательное влияние света на скорость реакции паров хлористого этила со сплавом не устраняется и с добавками кислорода к парообразной фазе. На рис. 2 кривая 1 проведена по экспериментальным точкам, снятым при реакции тройного сплава с парами C_2H_5Cl , к которым заранее был добавлен кислород. Как видно из этого рисунка, добавки сухого кислорода к C_2H_5Cl до 5 мол. % не влияют на скорость реакции. Этот результат находится в полном согласии с ранее опубликованными данными (7), согласно которым при невысокой температуре сухой кислород проявляет весьма малую активность по отношению к металлическому натрию. Как мы установили в этой работе, точно так же ведет себя этот газ по отношению к сплаву свинца со щелочными металлами. Для сравнения на рис. 2 приведена кривая 2, снятая для реакции паров C_2H_5Cl с тройным сплавом в отсутствие освещения.

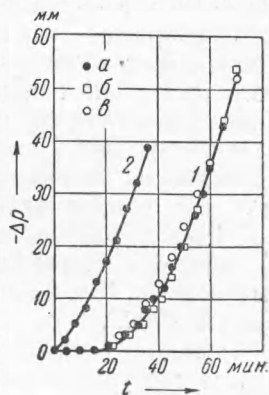


Рис. 2. Падение давления паров C_2H_5Cl со временем реакции в присутствии кислорода. Сплав 50 ат. % Pb, 45 ат. % Na и 5 ат. % K; $T = 18^\circ$; $p_0 = 400$ мм рт. ст. а — данные реакции, проведенной с чистым галоидалкилом; б — со смесью, содержащей 2,5 мол. % кислорода; в — со смесью, содержащей 5 мол. % кислорода

Совершенно иное влияние на рассматриваемую реакцию оказывают добавки воды к парам хлористого этила. На рис. 3 по экспериментальным данным построено несколько кривых, показывающих, как изменяется скорость реакции в зависимости от состава парообразной фазы

и освещения. Кривая 1 проведена через экспериментальные точки, снятые в отсутствие облучения для реакции тройного сплава с чистым галоидалкилом (а) и с добавкой 2,5 мол. % воды (б). Кинетические кривые 2, 3 и 4 сняты при той же температуре и начальном давлении смеси паров, что и кривая 1, но при облучении сплава ртутной кварцевой лампой. Кривая 2 снята при взаимодействии сплава с чистым C_2H_5Cl , кривая 3 — с добавкой 2,5 мол. %, а кривая 4 — с добавкой 5 мол. % воды к галоидалкилу. Здесь мы видим весьма отчетливо выраженный положительный эффект примеси воды к парам C_2H_5Cl , т. е. сильное ослабление отрицательного влияния света на скорость реакции.

Это влияние обусловлено тем, что реакция паров воды со сплавом протекает независимо от освещения. В результате химического взаимодействия образуются твердые вещества — K_2O , Na_2O , KCl , $NaCl$ и металлический свинец, которые сильно препятствуют проникновению света к реакционной поверхности сплава и тем самым устраняют его влияние на реакцию. Чем выше концентрация воды в исходной смеси паров, тем больше скорость образования указанных твердых веществ и тем сильнее сказывается влияние добавок H_2O на скорость взаимодействия паров хлористого этила со сплавом при освещении.

В более ранних работах (1-5) по исследованию кинетики топохимических процессов для скорости суммарной реакции ω была получена формула

$$\omega = \omega_1 - \omega_2. \quad (2)$$

Здесь ω_1 — скорость образования, а ω_2 — скорость распада промежуточного соединения на 1 см^2 поверхности сплава.

Если имеет место очень быстрый фотораспад промежуточного соединения, в то время как на скорость его образования свет не влияет, то $\omega_1 = \omega_2$; $\omega = 0$.

Таким образом, падение давления галоидалкила должно быть равным нулю. Как было показано выше, это имеет место в течение сравнительно продолжительного начального времени контакта паров хлористого этила со сплавом. В дальнейшем развитие топохимического процесса связано или с реакцией на необлучаемых микроучастках поверхности сплава или с иницированием взаимодействия исходных продуктов добавками некоторых веществ к парообразной фазе и распространением возникшей реакции на облучаемую поверхность исходной твердой фазы.

Результаты вычисления удовлетворительно подтверждают такое объяснение отрицательного влияния облучения на скорость рассматриваемой топохимической реакции.

В отсутствие света реакция паров C_2H_5Cl с $NaPb$ при 30° и начальном давлении, равном 400 мм рт. ст., на поверхности раздела исходной и вновь образующейся твердых фаз протекает со скоростью $1,3 \cdot 10^{16}$ молекул/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$.

Мы установили, что эта реакция идет с кажущейся энергией активации $E = 12500$ кал/моль. Если же процесс протекает на чистой поверхности сплава, то, как было показано ранее (5), это значение больше и равно 21000 кал/моль. Следовательно, при тех же условиях опыта, но на чистой поверхности сплава скорость реакции будет

в $10^{\frac{8510}{4,6 \cdot 393}}$ раз меньше и равна 10^{10} молекул/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$.

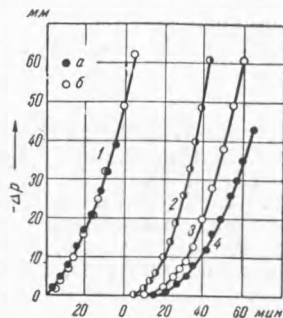


Рис. 3. Падение давления паров C_2H_5Cl со временем реакции в присутствии паров воды. Сплав 50 ат. % Pb , 45 ат. % Na и 5 ат. % K ; $T = 18^\circ$; $p_0 = 400$ мм рт. ст.

Число квантов энергии, падающих на 1 см² поверхности сплава от кварцевой ртутной лампы ПРК-2, в условиях наших опытов имеет порядок величины, равный 10¹⁷ (8). Тогда на одну молекулу промежуточного соединения, образующего в процессе реакции C₂H₅Cl с NaPb и обуславливающего образование молекулы (C₂H₅)₄Pb, приходится 10⁷ квантов энергии.

Аналогичные результаты могут быть получены и в том случае, если проводится реакция паров хлористого этила с тройным сплавом.

Поступило
22 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман, В. А. Шушуннов, ЖФХ, 20, 1347 (1946). ² М. Б. Нейман, В. А. Шушуннов, там же, 22, 145 (1948). ³ М. Б. Нейман, В. А. Шушуннов, там же, 22, 161 (1948). ⁴ В. А. Шушуннов, там же, 23, 1322 (1949). ⁵ М. Б. Нейман, В. А. Шушуннов, Кинетический метод физико-химического анализа, изд. АН СССР, 1948. ⁶ В. А. Шушуннов, ЖФХ, 22, 157 (1948). ⁷ В. А. Шушуннов, Уч. зап. Горьковск. гос. ун-та, 15, 197 (1949). ⁸ Д. Н. Лазарев, Ультрафиолетовая радиация, 1950.