

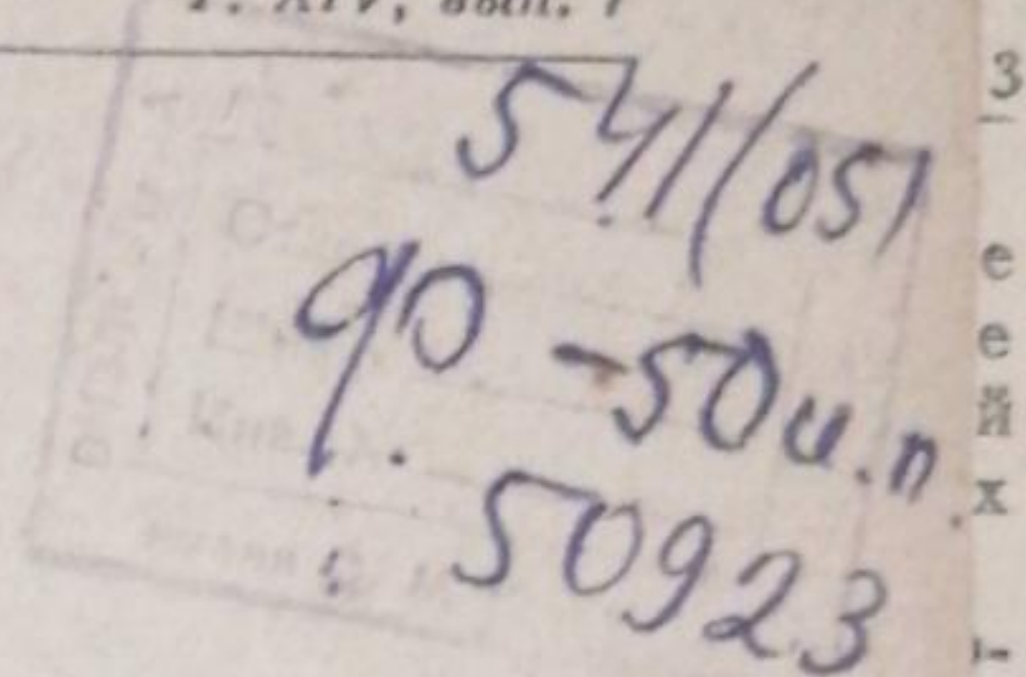
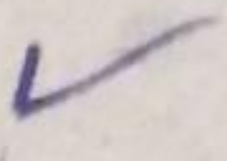
05  
549

ЖУРНАЛ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1940.

Т. XIV, в. 1-4.



05  
549

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАМЕНИ СО и O<sub>2</sub>

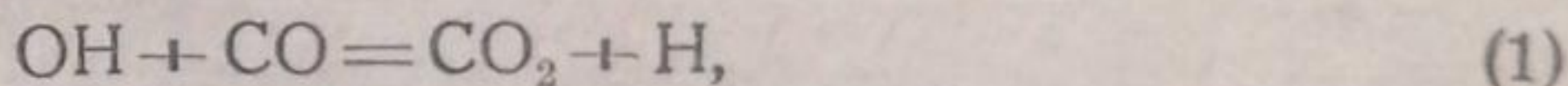
### VII. РАДИКАЛ ОН В ПЛАМЕНИ ВЛАЖНОЙ ОКИСИ УГЛЕРОДА

*Е. Кондратьева и В. Кондратьев*

Спектрографическим путем (поглощение) радикал ОН обнаружен в разреженных пламенах влажной окиси углерода, горящей при давлениях в несколько десятков миллиметров. В условиях таких пламен парциальное давление ОН составляет несколько тысячных долей миллиметра, превышая равновесные концентрации минимум в 100 раз, из чего следует химическое происхождение гидроксила.

Показано, что скорость образования гидроксила в зоне пламени и скорость реакции являются величинами одного порядка, что указывает на ведущую роль гидроксила в развитии реакции.

Наличие гидроксила в зоне пламени влажной окиси углерода является следствием из большой интенсивности полос ОН в спектре этого пламени [1]. Неравновесный характер излучения [2] разреженных пламен СО заставляет приписать гидроксила (по крайней мере в случае этих пламен) химическое происхождение, наделив его определенной ролью в механизме реакции. Одним из наиболее вероятных элементарных процессов, идущих при участии гидроксила, нужно считать процесс:



предложенный еще Габером [3] для объяснения ускоряющего влияния влаги и в дальнейшем получивший известное экспериментальное обоснование [4].

В частности, наличие процесса (1) и его большая скорость являются следствием из неопубликованной работы Зискина и Кондратьева, изучавших кинетику исчезновения гидроксила в электрическом разряде в смеси паров воды и СО при различных температурах. Согласно данным этих авторов, константа скорости процесса (1) приближенно может быть выражена, как

$$k = 3 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{10000}{RT}} \text{ мм}^{-1} \text{ сек}^{-1}. \quad (2)$$

Большая скорость процесса (1), обусловленная малым значением энергии активации ( $\sim 10000$  кал), заставляет приписать ему одну из главных ролей в развитии цепей при горении влажной СО.

В виду этого представляло интерес применить спектроскопический метод поглощения для обнаружения гидроксила в зоне пламени СО и измерения его концентрации, подобно тому, как это было сделано Зискиным и Кондратьевым в случае водородного пламени [5].

Попытка обнаружения гидроксила в пламени СО по его спектру поглощения предпринималась несколько лет тому назад в нашей лаборатории Зискиным. Однако ему не удалось получить сколько-нибудь определенный результат, так как эффект поглощения не превышал погрешности фотометрических измерений. В настоящей работе исследования велись в условиях, аналогичных условиям работы Зискина, с той лишь



разницей, что для съемки спектров применялись не обычные пластинки, как раньше, а репродукционные пластинки, обладающие значительно более мелким зерном. Благодаря повысившейся вследствие этого чувствительности фотометрирования был обнаружен вполне отчетливый эффект поглощения, позволивший измерить абсолютную концентрацию гидроксила в разреженном пламени СО.

### Методика эксперимента

Работа велась со стехиометрической смесью СО и О<sub>2</sub>, и лишь несколько опытов было сделано со смесью СО + 3О<sub>2</sub>. Применялся струйный метод, причем окись углерода, получаемая действием серной кислоты на муравьиную, и электролитический кислород смешивались в газометре, откуда они поступали непосредственно в реакционный сосуд, не подвергаясь сушке. Последний представлял собою кварцевую трубку диаметром 2,5 см и длиной 36 см, снабженную прозрачными окошками на концах и разделенную на три равных отделения тонкими кварцевыми перегородками. Горючая смесь поступала в каждое из этих отделений через соответствующие боковые отростки. Через такие же отростки производилась откачка продуктов реакции. Количество углекислоты, образующейся за определенное время, определялось путем вымораживания и последующего измерения объема газообразной СО<sub>2</sub>. Реакционный сосуд помещался в электрическую печь, температура которой поддерживалась постоянной, равной 690° С. Давление в реакционном сосуде в различных опытах варьировалось в пределах 10—50 мм (в некоторых опытах с смесью СО + 3О<sub>2</sub> давление доходило до 62,5 мм). Как и в предыдущих работах лаборатории, применялся линейчатый метод поглощения.

Измерение коэффициентов поглощения отдельных вращательных линий полосы ОН 3064 Å производилось следующим путем. Для спектра разрядной трубки, работающей при постоянном режиме ( $p_{H_2O} = 1,5$  мм,  $I = 150$  мА) были определены относительные интенсивности ряда линий, которые в дальнейшем служили для построения кривой почернения. Эти линии с их относительными интенсивностями мы приводим в табл. 1.

Таблица 1

Относительные интенсивности некоторых линий полосы ОН 3064 в спектре разряда в парах воды

Линия	Q <sub>1</sub> (7/2)	Q <sub>1</sub> (3/2)	R <sub>2</sub> (9/2)	R <sub>1</sub> (11/2)	R <sub>1</sub> (35/2)	R <sub>2</sub> (31/2)	R <sub>2</sub> (5/2)
λ А . . . . .	3081,5	3078,4	3072,2	3066,0	3075,1	3075,3	3077,0
Интенсивность . .	1,00	0,66	0,50	0,39	0,27		0,22

Строя кривую почернения и определяя из нее интенсивности отдельных линий как в спектре самого источника света, так и в спектре, полученном при наличии пламени в реакционном сосуде, из отношения интенсивностей можно было определить коэффициент поглощения для каждой интересующей нас линии. Для вычисления концентрации гидроксила нами были использованы определенные таким путем коэффициенты поглощения линий Q<sub>1</sub> (9/2) и Q<sub>1</sub> (13/2), наиболее изолированных из всех максимально поглощаемых линий.

### Результаты

Полученные микрофотограммы обнаруживают более или менее отчетливое ослабление некоторых вращательных линий полосы 3064, тем большее, чем выше давление в реакционном сосуде. Селективность поглощения, отсутствие других веществ, способных поглощать в этой области спектра, а также исчезновение наблюдаемого эффекта при сушке смеси серной кислотой или фосфорным ангидридом, не оставляют никакого сомнения в том, что наблюдаемое поглощение обусловлено наличием гидроксила в зоне пламени. Для всех измеренных микрофотограмм зависимость  $\lg \frac{\mu l}{i}$  от величины  $J'$  ( $J'' + 1$ ), где  $\mu l$  — коэффициент поглощения,  $i$  — фактор интенсивности и  $J''$  — вращательное квантовое число соответствующей линии, в пределах погрешности измерений вы-



ражается прямой линией. Однако сколько-нибудь точное определение температуры пламени из наклона этих прямых [5] в данном случае не представляется возможным в виду большой величины относительной погрешности измеряемых коэффициентов поглощения, обусловленной их малостью.

Для вычисления абсолютной концентрации гидроксила мы использовали данные одного из опытов (№ 21), которые нам представляются наиболее достоверными. В этом опыте смесь  $2\text{CO} + \text{O}_2$  горела при давлении 31,5 мм. Процент выгорания составлял 97,5, скорость газа —  $2,7 \text{ см}^3/\text{сек}$ . Последние данные необходимы для вычисления температуры пламени, которая может быть определена следующим путем. В нашей предыдущей работе [6] мы нашли, что разогрев зоны пламени пропорционален произведению скорости газа на процент выгорания, являющемуся мерой абсолютной скорости реакции. Так как, далее, в этой и настоящей работах условия теплоотвода были приблизительно одинаковыми, то кривой рис. 1 цитированной работы мы можем воспользоваться для вычисления величины разогрева по известному произведению (скорость газа)  $\times$  (процент выгорания). Используя приведенные выше цифры ( $2,7 \text{ см}^3/\text{сек}$  и  $97,5\%$ ) и учитывая то обстоятельство, что в условиях настоящей работы горение СО проходило параллельно в трех сосудах, мы получим для величины разогрева  $\sim 120^\circ$  и, следовательно, для температуры пламени  $\sim 690 + 120 = 810^\circ \text{C}$ , или  $\sim 1080^\circ \text{K}$ . Отметим, что температура пламени, вычисленная для этого опыта из прямой  $\lg \frac{\mu l}{i}$ ,  $J''(J'' + 1)$ , оказывается равной  $\sim 850^\circ \text{K}$ .

Зная температуру пламени, нетрудно количественно связать коэффициенты поглощения гидроксила с его концентрацией. Действительно, коэффициент поглощения каждой индивидуальной линии  $\mu_i l$  может быть представлен в виде:

$$\mu_i l = \mu_i^\circ \int x(J'') n dl, \quad (3)$$

или (в предположении равномерного распределения температуры и молекул ОН вдоль зоны пламени) приближенно в виде:

$$\mu_i l = \mu_i^\circ x(J'') n l, \quad (4)$$

где  $x(J'')$  — часть всех молекул ОН, находящаяся на  $J''$  вращательном уровне,  $n$  — общее число молекул ОН в  $\text{см}^3$  и  $l$  — длина зоны пламени. Величина  $\mu_i^\circ$ , являющаяся функцией температуры, давления и квантовых чисел, может быть вычислена, по данным Авраменко и Кондратьева [7] и Ольденберга и Рике [6], из условия постоянства площади линий поглощения, выражающегося формулой

$$k \mu_i^\circ \nu' = k_0 (\mu_i^\circ)_0 \nu'_0 \quad [9], \quad (5)$$

где  $k$  и  $k_0$  — константы,  $\nu'$  и  $\nu'_0$  — ширина линий. Величины со значком нуль и без него относятся к различным условиям опыта. Относя величины, стоящие в правой части равенства (5), к условиям опытов цитированных выше авторов [7, 8] ( $T = 1473^\circ \text{K}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ ), мы можем положить  $k_0 = 1,39$ ,  $\nu'_0 = 0,58 \text{ см}^{-1}$  и  $(\mu_i^\circ)_0 = 2,68 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-1}$  и  $3,24 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-1}$  — соответственно для линий  $Q_1(9/2)$  и  $Q_1(13/2)$ . Далее, не трудно показать, что ширина линии ОН в условиях пламени СО (опыт № 21,  $T = 1080^\circ \text{K}$ ,  $p = 31,5 \text{ мм}$ ) на  $90\%$  определяется эффектом Доплера. Вычисляя значения величин  $k$  и  $\nu'$  — для этих условий, мы найдем  $k = 1,07$  и  $\nu' = 0,20 \text{ см}^{-1}$  и, следовательно, по формуле (5):



$$\mu_i^{\circ} = 1,02 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-1}; \quad Q_1(9/2)$$

и

$$\mu_i^{\circ} = 1,23 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-1}; \quad Q_1(13/2).$$

Вычисляемые, далее, по известным вращательным константам (см. формулу 12 [9]) величины  $\kappa(J'')$  при  $T = 1080^{\circ} \text{ К}$  имеют соответственно значение  $\kappa(9/2) = 0,039$  и  $\kappa(13/2) = 0,033$ . Наконец, суммарная длина пламени в опыте № 21, определенная визуально, оказалась равной  $\sim 25$  см. Подставляя значения величин  $\mu_i^{\circ}$ ,  $\kappa(J'')$  и  $l$  вместе с измеренными значениями коэффициентов поглощения  $\mu_i l = 0,039 [Q_1(9/2)]$  и  $0,030 [Q_1(13/2)]$  в формулу (4), мы найдем  $n \cong 4 \cdot 10^{13}$  и соответственно  $\cong 3 \cdot 10^{13}$ , т. е.  $p_{\text{ОН}} \cong 4 \cdot 10^{-3}$  мм.

Интересно сопоставить найденное нами парциальное давление гидроксила в зоне пламени СО с парциальным давлением водяного пара. Последнее можно определить следующим путем. Так как парциальное давление водяного пара в газометре при температуре комнаты в момент проведения опыта составляло 12 мм при общем давлении  $\sim 780$  мм, то, очевидно, в реакционном сосуде при общем давлении в 31,5 мм парциальное давление  $\text{H}_2\text{O}$  составит  $31,5 \cdot \frac{12}{780} \cong 0,5$  мм. Таким образом:

$$\frac{p_{\text{ОН}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cong 0,01,$$

т. е. приблизительно 1% водяного пара в зоне пламени оказывается диссоциированным на ОН.

Столь высокий процент диссоциации водяного пара исключает термическое происхождение гидроксила, в чем не трудно убедиться путем вычисления его равновесной концентрации. Действительно, не принимая во внимание расхода кислорода на окисление СО, т. е. допуская заведомо завышенную концентрацию кислорода, мы найдем для равновесной концентрации гидроксила в этом случае (стехиометрическая смесь):

$$p_{\text{ОН}} = \sqrt[4]{K} \sqrt[4]{\frac{p p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{3}}, \quad (6)$$

где  $K$  — константа равновесия  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{ОН}$ ,  $p$  — общее давление и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  — парциальное давление водяного пара в зоне пламени. Подставляя сюда значение константы  $K$  для  $T = 1080^{\circ} \text{ К}$  [9],  $p = 31,5$  мм и  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$  мм, мы получим  $p_{\text{ОН}} = 6,6 \cdot 10^{-5}$  мм. А так как среднее давление  $\text{O}_2$  в зоне пламени заведомо меньше величины  $\frac{p}{3}$ , то и вычисленную нами величину  $p_{\text{ОН}}$  мы должны рассматривать, как верхний предел.

Следовательно, мы можем утверждать, что действительное парциальное давление гидроксила в пламени влажной окиси углерода по порядку величины по крайней мере в 100 раз больше равновесного.

Установив таким образом неравновесную природу гидроксила и, следовательно, его химическое происхождение, мы попытаемся следующим образом оценить его роль в развитии реакции. В случае стационарного пламени мы можем приравнять среднюю скорость возникновения гидроксила средней скорости его исчезновения. Последняя должна равняться скорости наиболее быстрого процесса, приводящего к уничтожению гидроксила. Исключая гетерогенные процессы в виду сравнительно высокого давления, а также высокой температуры, обеспечивающей большую скорость гомогенных процессов, из последних мы рассмотрим процессы  $2\text{ОН} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ ;  $\text{ОН} + \text{Н} = \text{H}_2 + \text{О}$  и  $\text{ОН} + \text{СО} = \text{СО}_2 + \text{Н}$  (1), как наиболее вероятные в условиях опыта [10]. Два последних процесса имеют близкие значения энергии активации,



и поэтому в виду заведомого неравенства  $[H] \ll [CO]$  скорость второго (1) должна быть несравнимо больше скорости первого. Что же касается тримолекулярного процесса, то его скорость также должна быть значительно (в несколько сот раз, как это можно показать [9] путем вычисления) меньше скорости процесса (1). Таким образом, мы приходим к выводу, что процессом, определяющим скорость уничтожения гидроксила в зоне пламени, должен быть процесс (1).

Поэтому, полагая:

$$\frac{d(OH)}{dt} = k p_{OH} p_{CO}, \quad (7)$$

где  $k$  выражается формулой (2), и подставляя сюда  $p_{OH} = 4 \cdot 10^{-3}$  мм и  $p_{CO} \cong \frac{1}{2} \cdot 21$  мм, мы получим для  $T = 1080^\circ \text{K}$

$$\frac{d(OH)}{dt} \cong 110 \text{ мм/сек.}$$

Сравним найденную таким образом скорость образования гидроксила со скоростью реакции. Последняя может быть положена равной

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = \frac{p_{CO_2}}{\tau}, \quad (8)$$

где  $p_{CO_2}$  — парциальное давление  $CO_2$  у выходного отверстия реакционного сосуда (равное, в виду почти 100% сгорания  $CO$ ,  $p$  — давлению в реакционном сосуде) и  $\tau$  — время пребывания газа в реакционном сосуде. Величина  $\tau$  равна:

$$\tau = \frac{T_0}{T} \cdot \frac{p}{p_0} \frac{3V}{v}, \quad (9)$$

где  $T_0$  — комнатная температура;  $T$  — температура пламени;  $p_0$  — давление газа в газометре;  $V$  — объем реакционного сосуда и  $v$  — скорость газа. Подставляя в формулу (9)  $T_0 = 287^\circ \text{K}$ ,  $T = 1080^\circ \text{K}$ ,  $p = 31,5$  мм,  $p_0 = 780$  мм,  $V \cong 40 \text{ см}^3$  и  $v = 2,7 \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ , мы найдем  $\tau \cong 0,5$  сек. и по формуле (8):

$$\frac{d[CO_2]}{dt} \cong 65 \text{ мм/сек.}$$

Таким образом, мы видим, что скорость образования  $CO_2$ , т. е. скорость реакции, является величиной того же порядка, что и скорость образования гидроксила. Вряд ли этот результат можно истолковать иначе, как допустив, что окисление значительной доли  $CO$  во влажных смесях протекает при участии гидроксила, причем процессом, определяющим скорость этой реакции, является процесс (1).

Ленинград  
Институт химической физики  
Лаборатория элементарных процессов

Поступило в редакцию  
13 сентября 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Weston, Proc. Roy. Soc., 109, 176, 523, 1925.
2. Е. Кондратьева и В. Кондратьев, Журнал физич. химии, 9, 746, 1937.
3. F. Haber, Z. anorg. Chem., 42, 125, 1929.
4. G. I. Lavin a. W. F. Jackson, J. Am. Chem. Soc., 53, 383, 3189, 1931.
5. М. Зискин и В. Кондратьев, Журнал физич. химии, 9, 542, 1937.
6. Е. Кондратьева и В. Кондратьев, Журнал физич. химии, 13, 169, 1939.
7. А. Авраменко и В. Кондратьев, ЖЭТФ, 7, 249, 1937.
8. O. Oldenberg a. F. F. Rieke, J. Chem. Phys., 6, 439, 1938.
9. В. Кондратьев, Успехи химии, 8, 223, 1939.
10. В. Кондратьев, Журнал физич. химии, 13, 880, 1939.



## О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СВОБОДНОГО РАДИКАЛА CS

В. Кондратьев и Е. Магазинер

Путем спектроскопического изучения радикала CS, получаемого в электрическом разряде, установлено, что продолжительность его жизни всецело определяется состоянием стенок содержащего этот радикал сосуда. Отсюда, а также из установленной нами независимости продолжительности жизни радикала CS от давления следует, что в основе механизма его исчезновения лежит поверхностная реакция, повидимому, реакция рекомбинации  $nCS \rightarrow (CS)_n$ . Реакция имеет положительный температурный коэффициент, чем объясняется сравнительная медленность ее при комнатной температуре, проявляющаяся в большой продолжительности жизни свободного радикала CS, достигающей 10 мин.

Далее показано, что реакция между CS и O<sub>2</sub> в области температур 20—100° практически не имеет места, из чего можно заключить, что радикалы CS, наблюдающиеся в зоне холодных пламен CS<sub>2</sub>, не могут играть сколько-нибудь существенной роли в развитии реакционных цепей в случае этих пламен.

В недавно опубликованной работе [1] была продемонстрирована склонность радикала CS к длительному (несколько минут) свободному существованию. В настоящей работе исследования радикала CS были продолжены в направлении изучения условий, определяющих продолжительность его жизни. Кроме того была сделана попытка изучения реакции CS с кислородом.

Установка для получения радикала CS в основном была та же, что и в указанной работе, которая в свою очередь имитировала установку Шенка и Кордеса [2] для получения SO. Далее, как и в предыдущей работе, радикал CS получался либо в разряде в парах CS<sub>2</sub> (струя), либо же в разряде в парах серы и вазелинового масла. Из разрядной трубки газ, состоящий в первом случае из смеси CS и CS<sub>2</sub> и во втором — из смеси CS, CS<sub>2</sub> и продуктов крекинга масла, поступал в абсорбционный сосуд, представляющий собою кварцевую трубку длиной в 30—50 см и диаметром 2 см. Относительные концентрации CS в абсорбционном сосуде определялись по его спектру поглощения. Источником света служила водородная трубка. Спектр фотографировался спектрографом Фюсса (средняя модель) при длительности экспозиции в 30—60 сек.

Уже первые систематические опыты показали плохую воспроизводимость данных, относящихся к продолжительности жизни радикала CS. Последняя определялась следующим путем. Струя газа, протягиваемого из разрядной трубки через абсорбционный сосуд, прерывалась путем отключения последнего от насоса и от разрядной трубки закрытием соответствующих кранов<sup>1</sup>, после чего производился ряд последовательных ежеминутных снимков спектра поглощения, заключенного в абсорбционном сосуде газа. За меру продолжительности жизни радикала CS условно

<sup>1</sup> В некоторых опытах кран между разрядной трубкой и абсорбционным сосудом отсутствовал и они оставались при прерывании струи сообщенными. Опыты показали, что наличие или отсутствие указанного крана (смазанного обычной вакуумной замазкой) не влияло сколько-нибудь заметно на результаты.



бралось то время, на протяжении которого его спектр поглощения был различим на снимках. Плохая воспроизводимость опытов проявлялась в частности в том, что продолжительность жизни CS часто неожиданно резко сокращалась без всяких видимых причин.

Это заставило нас поставить ряд специальных опытов, имеющих целью выяснение влияния гетерогенных факторов на время жизни CS. Эти опыты показали, что величина продолжительности жизни CS находится в прямой связи с состоянием стенок абсорбционного сосуда. Так, было замечено, что в новых сосудах радикал CS всегда живет дольше, нежели в старых. Промывание сосуда водою или раствором хлористого калия повышает продолжительность жизни CS ( $\tau$ ), равно как и длительное пребывание „старого“ сосуда на воздухе. Обратный эффект, т. е. сокращение  $\tau$ , был обнаружен при промывании абсорбционного сосуда фосфорной кислотой и особенно при прокаливании его под вакуумом. Явствующее из этих опытов резкое влияние состояния стенок сосуда на продолжительность жизни радикала CS с несомненностью указывает на то, что гетерогенные процессы, идущие на стенках абсорбционного сосуда, в условиях наших опытов (комнатная температура, низкие давления), являются, если не единственными, то во всяком случае основными процессами, определяющими продолжительность жизни радикала CS.

Этот вывод подтверждается также следующими опытами, поставленными с целью выяснения влияния давления на величину  $\tau$ . В них сравнивалась продолжительность жизни радикала CS в обычных описанных выше условиях с продолжительностью жизни в присутствии больших количеств паров сероуглерода или кислорода, примешиваемых к газу, содержащему CS и заключенному в абсорбционном сосуде. Давление CS<sub>2</sub> в различных опытах вариировалось от 1 до 30 мм, давление O<sub>2</sub> от 1 до 150 мм. Однако ни в случае CS<sub>2</sub>, ни в случае O<sub>2</sub> никакого изменения продолжительности жизни CS обнаружено не было, из чего прежде всего следует, что исчезновение радикала CS не связано ни с процессом объемной рекомбинации, ни с объемной реакцией CS с молекулами CS<sub>2</sub> или O<sub>2</sub>, так как в случае ведущей роли этих процессов продолжительность жизни CS в присутствии CS<sub>2</sub> или O<sub>2</sub> должна была бы уменьшиться в десятки раз по сравнению с ее значением в отсутствии специально примешиваемых газов (давление порядка 1 мм).

Таким образом, мы приходим к заключению, что в условиях описываемых опытов поверхностные процессы являются практически единственными процессами, определяющими продолжительность жизни радикала CS. Мерой скорости этих процессов в известном смысле может служить величина  $\tau$ , являющаяся величиной порядка нескольких минут. Вычисляя время диффузии радикала CS к стенке, не трудно убедиться в том, что время диффузии такого порядка получится при давлениях в несколько десятков атмосфер. Отсюда следует, что в условиях наших опытов ( $p \leq 150$  мм) скорость диффузии неизмеримо больше скорости реакции, чем и объясняется установленная описанными выше опытами независимость продолжительности жизни радикала CS от давления.

Что касается самой химической природы рассматриваемых гетерогенных процессов, то несомненно, что участниками этих процессов являются адсорбированные радикалы CS. В решающем значении адсорбционных явлений в механизме исчезновения радикалов CS убеждают нас описанные выше опыты, установившие резкую зависимость продолжительности жизни  $\tau$  от состояния стенок абсорбционного сосуда. То, что по крайней мере один из участников реакции является адсорбированной частицей (радикал CS), явствует также из положительного температурного коэффициента скорости реакции исчезновения CS, проявляющегося в быстром сокращении продолжительности жизни радикала CS с повышением температуры абсорбционного сосуда.

С целью изучения влияния температуры на величину  $\tau$  нами был



проделан ряд опытов при повышенных температурах стенок абсорбционного сосуда (100 и 130° С). Нагревание последнего осуществлялось электрической печью. Из-за отмеченной уже выше плохой воспроизводимости опытов при изучении температурного хода величины  $\tau$  мы принуждены были ограничиться качественным результатом, который выражается следующими данными. В большинстве опытов, проводившихся при комнатной температуре, величина  $\tau$  колебалась в пределах около 10 мин., при 100° С — около 3 мин. и при 130° С удавалось обнаружить едва заметные полосы поглощения CS лишь на первой минуте после прекращения разряда (или после отключения абсорбционного сосуда от разрядной трубки). Таким образом, мы видим, что  $\tau$  быстро падает с повышением температуры. При наивысшей изученной температуре (130° С) радикал CS удается наблюдать практически лишь при непрерывном действии разряда (в струе газа).

В наших опытах стенки каждого нового сосуда по истечении известного промежутка времени покрывались бурым налетом, представляющим собою продукт исчезновения радикала CS. Очевидное сходство этого налета с многократно наблюдавшимся [3] полимером  $(CS)_n$  делает весьма вероятным допущение, что реакция исчезновения радикала CS является реакцией рекомбинации, происходящей либо между двумя адсорбированными радикалами, либо между адсорбированным и налетающим из объема радикалами. Добавим, что наличие энергии активации, проявляющейся в положительном температурном коэффициенте скорости исчезновения радикала CS, несомненно и является (на ряду с тем или иным стерическим фактором) причиной медленности этой реакции.

Выше было указано, что добавление кислорода даже в количестве, отвечающем парциальному давлению в 150 мм, при комнатной температуре, практически не влияет на продолжительность жизни радикала CS. С целью изучения возможной реакции последнего с кислородом опыты были повторены при температуре 100° С. Однако результат оказался тождественным с результатом, полученным при комнатной температуре, т. е. продолжительность жизни радикала CS в присутствии  $O_2$  практически оставалась такой же, как и в его отсутствии. Опыты при более высоких температурах с кислородом нами не ставились, так как уже при 130° С продолжительность жизни CS и в отсутствии  $O_2$  становилась неизмеримо малой (см. выше), следовательно, прибавление кислорода при этой температуре не могло дать сколько-нибудь отчетливого эффекта. На основании наших опытов мы можем утверждать, что по крайней мере при  $t \leq 100^\circ C$  как объемная, так и поверхностная реакция между CS и  $O_2$  практически отсутствует.

Этот результат находится в согласии с результатом Томпсона и Киртона [4], которые, освещая смесь  $CS_2$  и  $O_2$  при различных давлениях кварцевой ртутной дугой в интервале температур 20—130° С, не обнаружили никакой реакции с  $O_2$ , на основании чего в предположении, что первичным продуктом фотолиза молекулы  $CS_2$  является радикал CS, они приходят к заключению об отсутствии реакции между CS и  $O_2$  в указанном интервале температур.

Установление отсутствия этой реакции при 100° С имеет весьма важное значение для механизма горения  $CS_2$ , холодные пламена которого могут быть получены при температуре ниже 100° С. Так как в зоне этих пламен несомненно присутствует свободный радикал CS, как это известно из спектроскопических исследований [5], то мы должны заключить, что радикал CS по крайней мере в случае этого типа пламен не имеет той ведущей роли в развитии реакционных цепей, какую, например, гидроксил имеет в случае водородного пламени.



## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Кондратьев, ДАН, **20**, 551, 1938.
  2. P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem., **211**, 150, 1933; H. Cordes u. P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem., **214**, 33, 1933.
  3. Dewar a. Jones, Proc. Roy. Soc., **83**, 408, 526, 1910; **85**, 574, 1911.
  4. H. W. Thompson u. C. F. Kearton, Z. physik. Chem., **B 14**, 359, 1931.
  5. A. Fowler a. W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc., **132**, 310, 1931.
-



## СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО АЗОИМИДА

Ю. М. Толмачев

Спектр поглощения газообразного азоимида (или азотисто-водородной кислоты) был впервые кратко описан Бекманом и Дикинсоном [1]. Авторы обнаружили слабое поглощение у  $2200 \text{ \AA}$ , которое возрастает в сторону коротких длин волн. Они же [2], изучая квантовый выход фотохимического разложения  $\text{N}_3\text{H}$  под действием монохроматического излучения  $\lambda = 1990 \text{ \AA}$ , измерили по методу Винтера коэффициенты поглощения в области  $2250\text{--}1950 \text{ \AA}$ . О структуре спектра в их работе ничего не говорится.

Кун [3], исследуя оптическое вращение ряда органических азидов с асимметрическим атомом углерода, нашел, что вещества, имеющие в своем составе группу  $\text{N}_3$ , обладают характерной полосой поглощения между  $2800\text{--}2900 \text{ \AA}$ .

Ганч [4] исследовал спектр поглощения водных и эфирных растворов  $\text{N}_3\text{H}$  и нашел, что  $\text{N}_3\text{H}$  имеет широкую полосу поглощения у  $2700 \text{ \AA}$ . В газообразном и жидком состоянии, как пишет автор,  $\text{N}_3\text{H}$  по причине сильной взрывчатости не исследовался. Кроме того, Ганч исследовал поглощение ряда органических азидов. Последние также обладают полосой абсорбции у  $2900 \text{ \AA}$ . Левен и Розен [5] для ряда органических азидов нашли две области абсорбции, первую у  $2880 \text{ \AA}$  и вторую у  $2200 \text{ \AA}$ .

Герцберг, Патат и Ферлегер [6, 7] исследовали спектр поглощения газообразного  $\text{N}_3\text{H}$  в фотографической инфракрасной области и нашли две полосы: одну наиболее интенсивную у  $10450 \text{ \AA}$  и более слабую у  $8080 \text{ \AA}$ . На основании анализа тонкой структуры полосы у  $10450 \text{ \AA}$  они пришли к заключению, что молекулы  $\text{N}_3\text{H}$  в газообразном состоянии находятся в двух модификациях: у одной части молекул три атома азота лежат на прямой (или почти на прямой), а атом водорода находится в стороне от этой прямой, у другой — все четыре атома лежат на одной оси. На основании измерений расстояний между линиями тонкой структуры авторы вычисляют моменты инерции молекулы и расстояния между ядрами  $\text{N—N}$  и  $\text{N—H}$ . По неопубликованным исследованиям Блюма и Ферлегера, метилазид имеет слабую абсорбционную ||-полосу у  $10000 \text{ \AA}$ , обладающую простой тонкой структурой, из которой следует, что три атома азота и атом углерода лежат на одной оси. Этот результат стоит в некотором противоречии с данными Броквея и Паулинга [8], которые из опытов с электронной дифракцией заключили, что молекула метилазида должна быть загнутой формы с углом в  $135^\circ$ . В последнее время Гарнер и Маггс [9] исследовали поглощение кристаллического  $\text{KN}_3$ , а также водных растворов  $\text{N}_3\text{H}$  и  $\text{SrN}_6$ , а также измерили коэффициенты погашения. На основании своих наблюдений они приходят к выводу, что в водных растворах, содержащих  $\text{N}_3'$  ион, абсорбция начинается у  $2700 \text{ \AA}$ , а в твердых веществах, содержащих этот же ион, у  $2600 \text{ \AA}$ .



Возможно, что полоса у  $2700 \text{ \AA}$ , наблюдающаяся в водном растворе  $\text{N}_3\text{H}$ , но отсутствующая в растворе  $\text{SrN}_6$ , принадлежит неионизованной группе  $\text{N}_3$ .

Таким образом, из обзора литературных данных видно, что для веществ, содержащих в своем составе группу  $\text{N}_3$ , в ультрафиолетовой части спектра характерны две области поглощения: первая находится в общем между  $2600\text{--}2900 \text{ \AA}$  и вторая начинается у  $2200 \text{ \AA}$ .

### Методика исследования

Целью данной работы является изучение спектра поглощения газообразного  $\text{N}_3\text{H}$  в ультрафиолетовой области. Несмотря на то что  $\text{N}_3\text{H}$  в газообразном состоянии неоднократно был объектом исследования, однако, никем не установлено, имеет ли он поглощение в области  $2900\text{--}2600 \text{ \AA}$ . Кроме того, при наличии поглощения можно ожидать появления некоторой структуры, так как при этом мы будем иметь дело со свободными молекулами, менее подверженными различным возмущениям со стороны окружающих молекул, чем в случае растворов или твердых тел. Также представлялось интересным детально проследить обнаруженное указанными выше исследователями поглощение у  $2200 \text{ \AA}$ .

Для исследования был применен обычный метод. Газообразный азоимид получался действием разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) на многократно перекристаллизованный  $\text{BaN}_6$ . После высушивания в течение некоторого времени над зерненным  $\text{CaCl}_2$  азоимид перепускался в стеклянную кювету, длиной в 50 см и диаметром в 2 см. К концам кюветы были приклеены пицеином плоскопараллельные кварцевые окошки. В качестве источника сплошного ультрафиолетового излучения использовалась обычная водородная трубка, снабженная выходным флюоритовым окошком и питаемая током напряжением в 3000 V от трансформатора мощностью в 1 kW. Спектры поглощения снимались на кварцевом спектрографе Цейсса (средняя модель) с длиной спектра от 4000 до 2000  $\text{ \AA}$  в 16 см, а также на малом спектрографе Цейсса с кварцфлюоритовой оптикой с длиной спектра для той же области в 5 см. Съемка спектров производилась на ортохроматических, а также диапозитивных пластинках, причем при съемках в области спектра короче  $2300 \text{ \AA}$  пластинки сенсibilizировались салициловой кислотой. Проявление производилось при помощи пирогаллол-ацетонового проявителя по рецепту, данному академиком Д. С. Рождественским. В качестве спектров сравнения снимались в среднем и коротком ультрафиолете спектр Fe-искры, а в области короче  $2300 \text{ \AA}$  — спектр Си-искры. Свет от водородной трубки направлялся на кварцевую сферическую линзу, после которой он параллельным пучком проходил через кювету и далее, посредством второй линзы (употреблялся кварцфлюоритовый ахромат) собирался на щель спектрографа. Так как свет короче  $2000 \text{ \AA}$ , согласно исследованиям Бекмана и Дикинсона, производит фотохимическое разложение  $\text{N}_3\text{H}$ , то перед входным окошком кюветы ставился фильтр из целофана толщиной в 1  $\mu$ , который по предварительным исследованиям пропускал свет только до  $2000 \text{ \AA}$ . Более короткое излучение им поглощалось нацело. При помощи указанной аппаратуры были сняты серии спектрограмм при различных давлениях  $\text{N}_3\text{H}$ , ширинах щели и экспозициях. Все опыты производились при комнатной температуре.

### Результаты опытов

При больших давлениях  $\text{N}_3\text{H}$  (60 мм Hg) спектр поглощения его состоит из одной широкой полосы, начинающейся у  $\sim 2840 \text{ \AA}$  и кончающейся у  $\sim 2500 \text{ \AA}$ . Кроме того, на эту полосу, начиная приблизительно с  $2900 \text{ \AA}$ , вплоть до  $2300 \text{ \AA}$ , накладывается не очень сильное сплошное поглощение. В области  $2300 \text{ \AA}$  на фоне сплошного поглощения можно заметить небольшое число слабых полос, о которых речь будет идти несколько ниже. При меньших давлениях (20—40 мм) и лучше всего при ширине щели в 0,05—0,1 мм можно при внимательном рассмотрении спектрограмм заметить, что спектр поглощения в области между  $2900$  и  $2300 \text{ \AA}$  состоит из нескольких слабых диффузных полос. Длины волн середин этих полос, соответствующие им волновые числа, расстояния



между ними в  $\text{см}^{-1}$ , а также качественная оценка интенсивностей приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п.	Длина волны, $\text{Å}$	Интенсивность	Волновые числа, $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$
1	2812	Слабая	35 562	735
2	2755	Средняя	36 297	919
3	2687	Слабая	37 216	706
4	2637	Сильная	37 922	837
5	2580	Очень слабая	38 759	735
6	2532	Средняя	39 494	1473
7	2441	Слабая	40 967	1406
8	2360	Очень слабая	42 373	

Все полосы диффузны и ширина их достигает до  $30 \text{ Å}$ . Полосы 1, 3 и 5-я несколько уже, и ширина их равна  $\sim 25 \text{ Å}$ . В виду этого определение длины волны середины полос связано с некоторыми затруднениями, и ошибка в их определении оценивается в среднем в  $\pm 30 \text{ см}^{-1}$ . При рассмотрении спектрограмм первыми бросаются в глаза полосы 4, 2 и 6-я, из них самая сильная 4-я. Далее по величине интенсивности следует 1-я полоса, остальные же полосы видны только при тщательном рассматривании пластинок под углом. Как уже упоминалось, при больших давлениях в области  $2300 \text{ Å}$  появляется ряд слабых полос. Постепенно уменьшая давление, на спектрограммах можно заметить в этой области серию слабых диффузных полос, отстоящих друг от друга на довольно постоянном расстоянии. Длины волн середин этих полос, соответствующие им волновые числа и разности между ними приведены в табл. 2.

Таблица 2

Длина волны, $\text{Å}$	Волновые числа, $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Длина волны, $\text{Å}$	Волновые числа, $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$
2304	43 402		2128	46 992	
		419			446
2282	43 821		2108	47 438	
		426			431
2260	44 247		2089	47 869	
		455			486
2237	44 702		2068	48 355	
		465			425
2214	45 167		2050	48 780	
		432			408
2193	45 599		2033	49 188	
		462			415
2171	46 061		2016	49 603	
		450			
2150	46 511				
		481			

Короче  $2000 \text{ Å}$  спектр  $\text{N}_3\text{H}$  не изучался, так как здесь сказывается уже собственное поглощение воздуха. Кроме того, как упоминалось, съемки производились с применением целофанового фильтра, не пропу-



скающего излучения короче  $2000 \text{ \AA}$ . Специальные съемки, сделанные без этого фильтра, показали, что при малых давлениях  $\text{N}_3\text{H}$ , порядка  $1 \text{ мм Hg}$ , при освещении коротковолновым излучением идет химическое разложение  $\text{N}_3\text{H}$ , при котором образуется (в согласии с Бекманом и Дикинсоном) аммиак, что сейчас же сказывается в поглощении. На спектрограммах сильно ослабевают все полосы, указанные в табл. 2, а вместо них появляются характерные двойные полосы  $\text{NH}_3$ , диффузность которых значительно увеличивается при переходе от длинноволновых полос к коротковолновым.

Ширина полос  $\text{N}_3\text{H}$  в этой области достигает приблизительно  $10\text{--}12 \text{ \AA}$  и слегка увеличивается в сторону коротких длин волн. Значения для середин полос даны с ошибкой в  $\pm 15 \text{ см}^{-1}$ .

На всю область этих полос накладывается сплошное поглощение, начиная с  $\sim 2320 \text{ \AA}$ , которое, весьма возможно, является продолжением сплошного поглощения, начинающегося с  $2900 \text{ \AA}$ .

### Обсуждение результатов

Интерпретация спектра абсорбции азотисто-водородной кислоты, являющейся четырехатомной молекулой, представляется очень затруднительной. Рассмотрим сначала первую систему полос, находящихся в области спектра между  $2850$  и  $2320 \text{ \AA}$  (см. табл. 1). Наличие трех постоянных разностей, величиной в среднем  $725 \text{ см}^{-1}$ , а также наблюдаемых соотношений между интенсивностями отдельных полос, позволяет построить для этой системы полос предположительную схему уровней, которая дана на рис. 1.

Таким образом, по этой схеме указанные полосы являются результатом перехода молекулы с двух колебательных уровней (начального и первого возбужденного) начального состояния ( $\nu''$ ) на ряд колебательных уровней первого возбужденного электронного состояния ( $\nu'$ ). Последние, несмотря на значительную ошибку в определении значений соответствующих энергий, обнаруживают заметную тенденцию к схождению, от  $1625 \text{ см}^{-1}$  до  $1406 \text{ см}^{-1}$ . Существование переходов с возбужденного колебательного уровня ( $725 \text{ см}^{-1}$ ) вполне возможно, так как при комнатной температуре доля молекул, находящихся в таком энергетическом

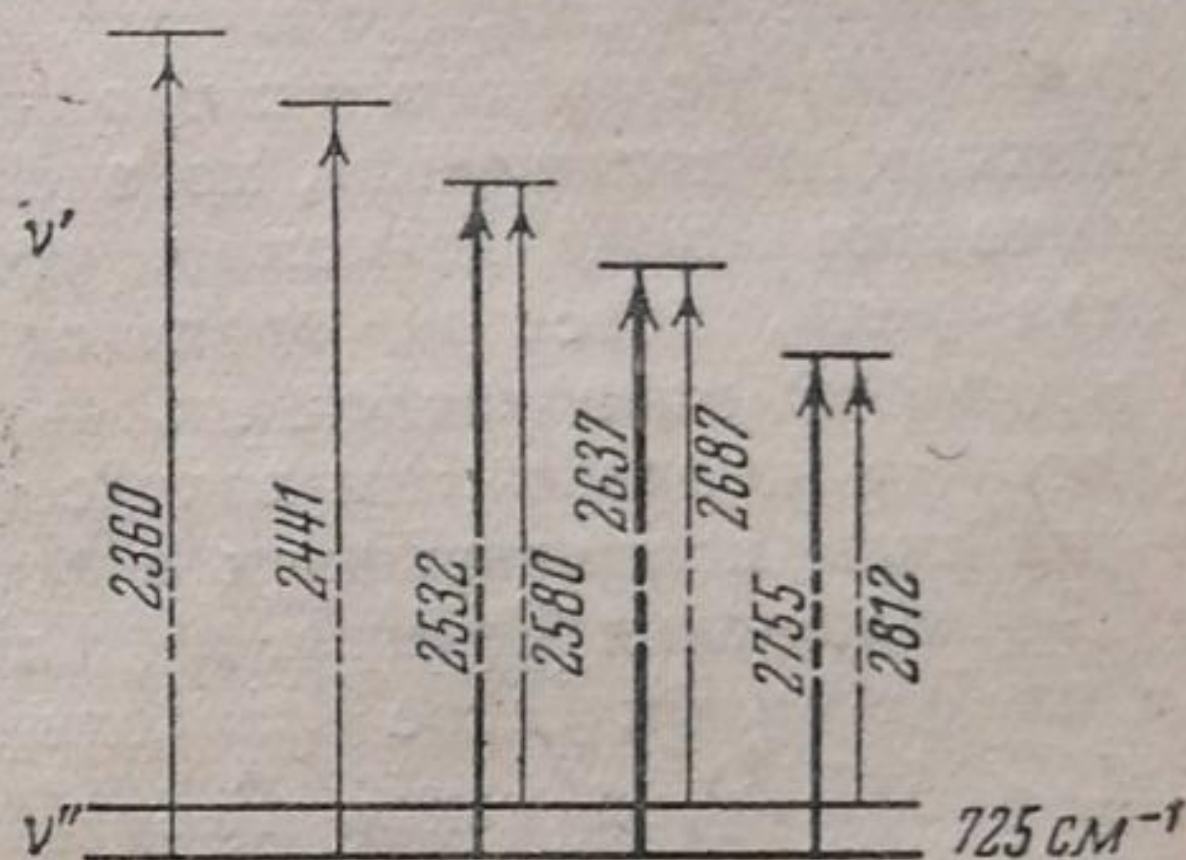


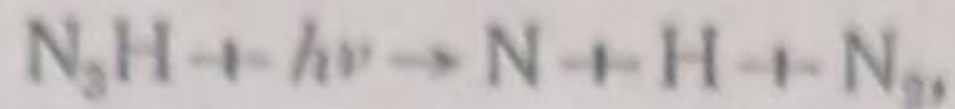
Рис. 1

состоянии, достигает  $\sim 2\%$ , согласно фактору Больцмана  $e^{-\frac{725 hc}{kT}}$ . На рис. 1 показаны также примерные качественные соотношения интенсивностей. Как и следует ожидать для такой схемы, переходы с возбужденного колебательного уровня значительно слабее, чем переходы с нормального уровня. Для двух последних колебательных термов  $\nu'$ -состояния, переходов с возбужденного колебательного уровня  $\nu''$ -состояния обнаружить на спектрограммах не удалось. Неясным остается для этой схемы преобладание интенсивности полосы  $2637 \text{ \AA}$  над таковой для полосы  $2755 \text{ \AA}$ .

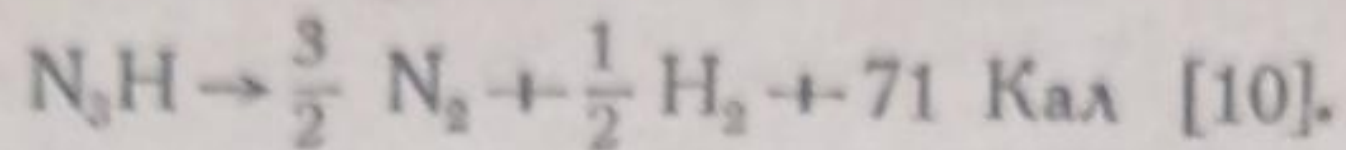
Выяснение вопроса о том, каков первичный процесс, связанный со всеми этими полосами, а также со сплошным поглощением, начинающимся у  $2900 \text{ \AA}$ , вряд ли может быть произведено с положительным результатом. С одной стороны, диффузность полос, которая остается и при давлениях около  $1 \text{ мм}$ , говорит за то, что возможна преддиссоциа-



ция. Здесь имеются две возможности. Поглощаемой энергии (длине волны 2812 Å соответствует приблизительно 100 Кал) с избытком достаточно для того, чтобы произошла реакция распада  $N_3H$  по уравнению:



требующей для своего осуществления затраты энергии в 84 Кал. Это можно показать следующим путем. Реакция образования  $N_3H$  из газообразных элементов эндотермична:



Теплота реакции  $NH=N+H$  по спектроскопическим данным [11] достигает 90 Кал<sup>1</sup>. Отсюда, принимая для теплот рекомбинации атомарных азота и водорода в молекулярные соответственно 208 Кал и 102 Кал [11], получаем, что реакция распада  $N_3H$  на  $N$ ,  $H$  и  $N_2$  требует 84 Кал. Однако, имеется еще одна возможность распада, а именно, согласно уравнению:  $N_3H \rightarrow NH + N_2 + 6$  Кал, и так как этот распад сам экзотермичен, то наиболее вероятно, что  $N_3H$  диссоциирует по этой схеме.

Наличие сплошного поглощения с 2900 Å (~98 Кал) тоже как будто бы говорит за то, что здесь имеет место диссоциация, но в данном случае нет уверенности, что это истинный континуум, т. е. что он существует и при очень малых давлениях (порядка 1 мм Hg и ниже).

С другой стороны, в противоречии с высказанными предположениями стоит тот факт, что, согласно исследованиям Бекмана и Дикинсона, освещение газообразного  $N_3H$  излучением, длиннее 2400 Å, не вызывает его фотохимического разложения. Возможно, конечно, что в небольших масштабах разложение имеет место, причем оно может быть достаточным для обнаружения его в поглощении в виде диффузности полос и области сплошного поглощения, но экспериментальных доказательств этого нет. В то же время возможно, что сплошное поглощение, о котором выше шла речь, вовсе не является континуумом, а является результатом наложения многочисленных, быть может несколько расширенных полос, которые не разрешены вследствие недостаточной дисперсии и разрешающей силы применявшихся спектрографов.

Наблюдения Бекмана и Дикинсона, Майерса и Бекмана [13], изучавших фотохимическое разложение  $N_3H$ , сенсibilизированное ртутью ( $\lambda = 2537$  Å), а также Глеу [14], исследовавшего спектр пламени при медленном разложении  $N_3H$ , показывают, что первичным продуктом разложения является молекула  $NH$ . Исходя из этого факта, а также из факта цепочечного строения  $N_3H$ , мы можем рассматривать молекулу  $N_3H$ , как молекулу, состоящую из радикала  $NH$ , находящегося под действием силового поля радикала  $N_2$ , который в свою очередь находится, естественно, в некотором ином энергетическом состоянии, чем нормальная молекула  $N_2$ . Для молекулы  $NH$  известен ряд полос в спектрах испускания (полосы с двумя максимумами: 3742 и 3752 Å, 3360 и 3370 Å и 3022 и 3044 Å и др.) [15, 16, 17]. Точный анализ этих полос еще неизвестен, но если, например, для полосы 3360—3370 Å построить диаграмму Фортра, то можно увидеть [17], что никаких кантов не образуется, линии  $Q$ -ветви сливаются и образуют два максимума приблизительно на середине полосы. Полосы поглощения  $N_3H$  (см. табл. 1)

<sup>1</sup> В недавно появившейся работе Райс и Кемпбелл [12] для реакции  $NH \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} H_2$  дают значение теплоты реакции +34 Кал, но они не указывают, на основании каких данных взято это значение. По известным данным, теплота этой реакции равна +65 Кал.



также не имеют кантов и имеют максимальное поглощение в середине полос. Поэтому не исключена возможность, что они являются полосами радикала NH, возбуждающегося внутри молекулы N<sub>2</sub>H, и диффузность их обусловлена не диссоциацией возбужденного состояния, а воздействием поля радикала N<sub>2</sub>, благодаря которому могут быть нарушены правила отбора и тем самым размыта тонкая структура полос.

Что касается второй системы полос в области 2300—2000 Å с довольно постоянным расстоянием в 440 см<sup>-1</sup>, то интерпретация их в настоящее время невозможна. Первичным процессом здесь, согласно Бекману и Дикинсону, является диссоциация N<sub>2</sub>H на NH и N<sub>2</sub>, причем молекула NH, очевидно, получается возбужденной.

### Выводы

Спектр поглощения газообразной азотисто-водородной кислоты в ультрафиолетовой области состоит из двух систем полос. Первая система состоит из восьми широких (приблизительно 30 Å) диффузных полос, находящихся между 2850 и 2320 Å. На эту область при больших давлениях (20—60 мм Hg) налагается небольшое сплошное поглощение, начиная с ~ 2900 Å. Эта система полос может быть уложена в довольно простую схему термов, по которой все полосы образуются в результате переходов с двух уровней (начального и первого возбужденного колебательного) начального состояния на ряд колебательных уровней первого возбужденного электронного состояния. Вторая система полос состоит из 15 менее широких диффузных, эквидистантных полос; Δν для них равно в среднем 440 см<sup>-1</sup>. Интерпретация наблюдающегося в целом спектра весьма затруднительна и вряд ли может быть произведена в настоящее время с однозначным результатом.

Ленинград  
Радиовый институт  
Академии Наук СССР

Поступило в редакцию  
7 октября 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. O. Beckman a. R. G. Dickinson, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1870, 1928.
2. A. O. Beckman a. R. G. Dickinson, J. Am. Chem. Soc., **52**, 124, 1930.
3. W. Kuhn, Z. physik. Chem., **4**, 14, 1929; **8**, 284, 1930.
4. A. Hantsch, Ber., **66**, 1349, 1933.
5. P. A. Levene a. A. Rothen, Science, **81**, № 2112, 623, 1935.
6. G. Herzberg, F. Patat u. H. Verleger, Z. Electrochem., **41**, 522, 1935.
7. H. Verleger, Phys. Z., **38**, 83, 1937.
8. L. Brockway a. L. Pauling, Physik. Z., **36**, 625, 1925.
9. W. E. Garner a. J. Maggs, Proc. Roy. Soc., **A 172**, 299, 1939.
10. P. Günther, R. Meyer u. F. Müller-Skjold, Z. physik. Chem., **A 175**, 154, 1936.
11. К. Бонгеффер и П. Гартек, Основы фотохимии, 77—79, ОНТИ, 1935.
12. O. K. Rice a. H. C. Campbell, J. Chem. Phys., **7**, 700, 1939.
13. A. E. Myers a. A. O. Beckman, J. Am. Chem. Soc., **57**, 89, 1935.
14. K. Gleu, Z. Phys., **38**, 176, 1926.
15. Gregory a. Fowler, Phil. Trans. Roy. Soc., **A 218**, 351, 1919.
16. R. Mecke, Physik. Z., **28**, 523, 1927.
17. H. Batsch, Ann. Phys., **18**, 81, 1933.



## К ФОТОХИМИИ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Г. Л. Натансон

### 1

Изучение фотохимических реакций органических красителей в видимом свете представляет значительный интерес, как само по себе, так и для целого ряда смежных областей: для теории сенсibilизированных красителями фотохимических реакций, для многих вопросов из области флюоресценции красителей, фотосинтеза в растениях, для теории хромофорности. Из практических применений фотохимии красителей укажем на приложение ее к проблемам выцветания красителей на тканях, уменьшения прочности окрашенных тканей под действием света, фотографической сенсibilизации, цветной фотографии по методу выцветания, применения красителей при лечении светом в медицине. Несмотря на это фотохимия красителей в настоящее время изучена весьма мало.

Несмотря на то, что к органическим красителям принадлежат довольно разнообразные в химическом отношении соединения, в фотохимическом отношении способность к поглощению видимого света объединяет и выделяет их из среды других органических соединений, поглощающих в ультрафиолете. В то время как в ультрафиолетовом свете поглощение кванта в большинстве случаев ведет к первичной диссоциации молекулы на радикалы, в случае видимого света энергии поглощенного кванта обычно недостаточно для разрыва связей, встречающихся в молекуле органического красителя. Так, наибольшая энергия квантов видимого света для  $\lambda$ , равной 400  $\mu$ , составляет 70 Кал, а энергии главных органических связей имеют значения: C—H = 100 Кал, C—C = 84 Кал, C—O = 80 Кал, C—N = 68 Кал [1].

Именно с недостаточностью поглощенной энергии света для диссоциации связана, как это указали Франк и Леви [2], распространенность явлений флюоресценции среди органических красителей. Недостающая часть энергии может быть в некоторой степени покрыта за счет использования тепловой энергии, возможного при фотохимических реакциях многоатомных молекул. Франк и Герцфельд [3] показали, что при квантовом выходе процесса диссоциации порядка единицы, тепловая энергия может добавить от 2,4 до 9,2 Кал к энергии поглощенного кванта. Не трудно показать, что для квантового выхода диссоциации  $\gamma = 10^{-4}$  (такие значения  $\gamma$  встречаются при фотохимических реакциях органических красителей) тепловая энергия может доставить 8,0—15,0 Кал<sup>1</sup>. Однако в большинстве случаев это не покрывает недостающего количества энергии, и поглощение света молекулой органического красителя ведет не к образованию радикалов, а к простому возбуждению электрона<sup>2</sup>.

Среди наиболее часто изучавшихся в фотохимическом отношении красителей находятся флюоресцеин, и его галоидные производные. Это связано в значительной степени с тем, что эти красители являются объектами многочисленных исследований в области флюоресценции, а также известными сенсibilизаторами фотохимических реакций. Кроме

<sup>1</sup> Условие стационарности для концентрации возбужденных молекул дает 
$$\gamma = \frac{k\tau e^{-\frac{U}{RT}}}{k\tau e^{-\frac{RT}{RT}} + 1}$$
, где  $k$  — константа мономолекулярного распада возбужденной молекулы, а  $U$  — добавочная тепловая энергия.  $\tau$  принято равным  $5 \cdot 10^{-9}$  сек., а  $k$  — от  $10^{10}$  до  $10^{15}$ .

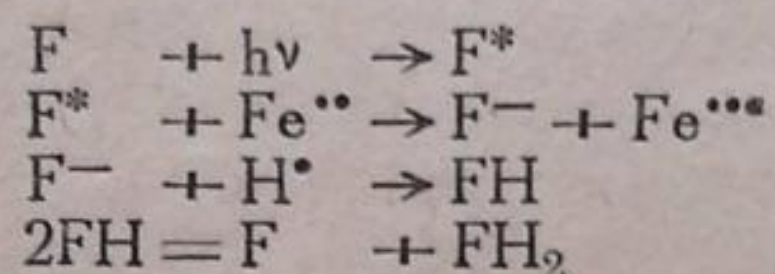
<sup>2</sup> Образование радикалов может легко происходить в случае присутствия в молекуле красителя аномально слабо связанных атомов или групп. Существование таких лабильных атомов Н в молекуле хлорофилла принимает, например, Франк [4] в своей теории фотосинтеза.



того они обладают довольно высокой светочувствительностью. Их недостатком как объекта исследования является сравнительная сложность строения молекулы.

Основным вопросом, дискутировавшимся в ранних работах по фотохимии красителей, был вопрос о природе „выцветания“. При этом совершенно не учитывалось, что „выцветание“, т. е. фотохимическое превращение красителя, связанное с исчезновением его цветности, может идти различно, в зависимости от присутствия тех или других компонентов, с которыми может реагировать краситель. Так, Фогель [5], основываясь на ускоряющем действии гидроксиламина на выцветание эритрозина, рассматривал процесс выцветания как восстановление. В противоположность ему Гебгард [6], основываясь на данных Гросса [7] о потреблении кислорода в процессе выцветания производных флюоресцеина, а также на собственных наблюдениях над образованием перекисей при выцветании ряда красителей, рассматривал процесс выцветания как реакцию окисления. Главным результатом всех этих работ можно считать тот вывод, что выцветание является не непосредственным результатом воздействия света на изолированную молекулу красителя, а следствием сложных процессов, происходящих между активированными светом молекулами красителя и компонентами окружающей среды.

В зависимости от характера среды для флюоресцентных красителей было известно до сих пор в основном два типа фотохимических реакций. Первый — восстановление в присутствии веществ восстановительного характера до соответствующего лейкосоединения, с присоединением двух атомов водорода. Согласно воззрениям Вейсса [8], в результате поглощения кванта света молекулой красителя оптический электрон переходит на более высокий уровень возбуждения, а освободившийся таким путем электрон принимает электрон от присутствующего восстановителя. Восстановление красителя закисным ионом железа в водном растворе идет, например, по следующей схеме (F — молекула красителя):



Реакции этого типа, согласно Вейссу и Фишгольду [9], составляют основу процесса тушения флюоресценции красителей посторонними добавками.

Другая известная фотохимическая реакция флюоресцентных красителей — это окисление молекулярным кислородом. Гроссом [7] впервые было достаточно убедительно показано, что выцветание флюоресцентных красителей в чистом водном растворе сопровождается потреблением кислорода. В отличие от фотохимического восстановления, в этом случае мы не имеем не только никаких сведений о механизме протекающей реакции, но даже определенных данных о природе образующихся продуктов. Отдельные наблюдения [10, 11, 12] указывают на образование угольной, фталевой и щавелевой кислот в результате реакции. Однако последние являются несомненно лишь конечными продуктами длительного ряда последовательных превращений, в котором, вероятно, большую роль играет сенсibilизированное непрореагировавшим красителем окисление первично образующихся продуктов.

Некоторое указание на механизм реакции окислительного выцветания дает часто наблюдавшееся при этом образование перекиси. Для водных растворов флюоресцентных красителей оно было наиболее подробно исследовано Блюмом и Спилмэном [13]. Эти авторы нашли, что образующаяся перекись легко разлагается каталазой и, таким образом, является перекисью водорода. Блюм и Спилмэн приходят к выводу, что выцветание флюоресцентных красителей идет через первичное образование перекиси водорода, окисляющей краситель в последующей фотохимической реакции. Полученные нами результаты (см. ниже) показывают, что выцветание может происходить и в отсутствие влаги; таким образом, образование перекиси водорода не является необходимым условием окислительного выцветания.

Наконец, третий тип фотохимических реакций флюоресцентных красителей составляет описанная нами кратко в предварительном сообщении [14] реакция, происходящая при освещении видимым светом чистых водных растворов этих красителей в отсутствие кислорода.

Еще Вудом [15], исследовавшим действие интенсивного солнечного света на водные растворы уранина, эозина и других красителей, было найдено, что в процессе их выцветания образуются какие-то окрашенные нефлюоресцирующие продукты, которым он дал названия фотоураин, фотоэозин и т. д. Вуд считал, что эти продукты являются промежуточными ступенями процесса выцветания. К тому же мнению пришли и Блюм и Спилмэн, которые нашли, что вышеописанные фотопродукты не образуются в отсутствие кислорода.

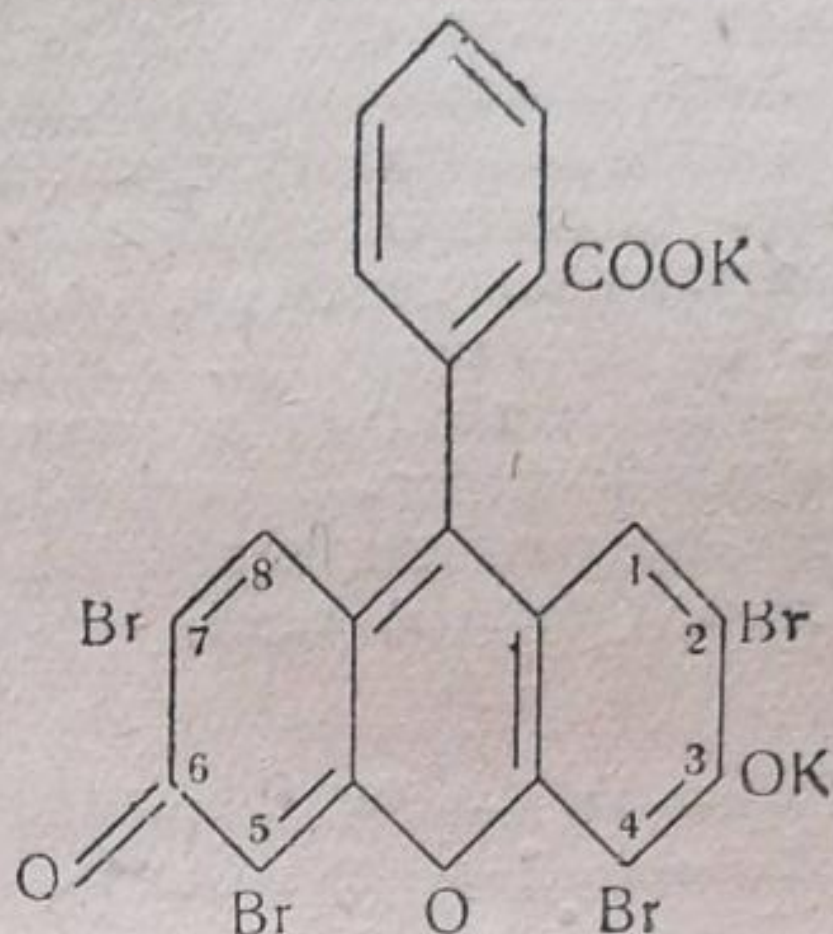
Как уже указывалось в предварительном сообщении, в отличие от результатов Блюма и Спилмэна, мы установили, что эти фотопродукты могут быть получены в водном растворе при полном отсутствии кислорода. Таким образом, они не являются промежуточными ступенями окислительного выцветания, а представляют собой продукты самостоя-



тельной фотохимической реакции, идущей без участия кислорода. Ниже приводится более подробное описание этих и некоторых других опытов по изучению фотохимических реакций флюоресцеиновых красителей.

## 2

В качестве объектов исследования служили уранин (Na — соль флюоресцеина) от Кальбаума, эозин (K — соль тетрабромфлюоресцеина) производства Госмедторгпрома, очищенный многократной перекристаллизацией, и эритрозин (Na — соль тетраидофлюоресцеина) фирмы Агфа. Наиболее подробному исследованию был подвергнут эозин.



Обезгаживание водных растворов красителей производилось в приборе, изображенном на рис. 1. Раствор красителя замораживался в ампуле *A*, и система эвакуировалась через кран до разрежения  $< 0,1$  мм Hg. Затем кран закрывался, раствор в ампуле отмораживался, нагревался до вскипания, а затем вновь замораживался. Вся операция повторялась несколько раз. Потом прибор переворачивался, и обезгаженный раствор переливался в плоскопараллельную целлофанную кювету иенского стекла *B*; кювета соединялась с системой при помощи шлифа, смазанного в верхней части так, что смазка не входила в соприкосновение с раствором. После переливания кювета с раствором отпаивалась в месте перетяжки *C*. Растворы красителей приготавливались на дважды дистиллированной воде.

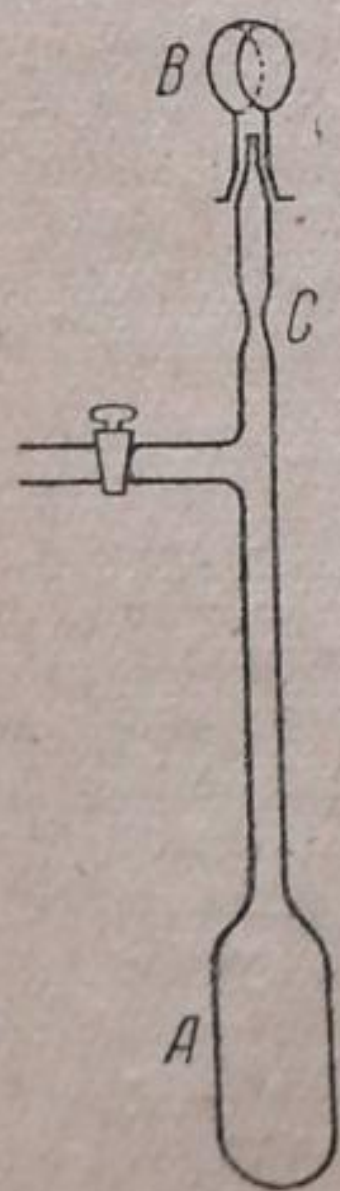


Рис. 1

Освещение кюветы с раствором красителя производилось в водяном термостате. Для избежания нагревания воды термостата источником света (газополной кинолампой с вольфрамовой нитью, мощностью в 2 kW) в термостат был погружен стеклянный змеевик, через который во время опыта пропусклась холодная вода. Регулируя ток воды в змеевике, можно было поддерживать температуру постоянной с точностью до  $1^\circ$ . Опыты велись обычно при температуре  $20^\circ$  C. В том же термостате помещались и кюветы с растворами, служившими в качестве светофильтров. Во всех опытах, описанных ниже, всегда применялся светофильтр из концентрированного раствора  $\text{NaNO}_2$ , полностью поглощавший фиолетовые и длинноволновые ультрафиолетовые лучи. Таким образом, фотохимически активной была всегда только полоса видимого поглощения красителя. Постоянство интенсивности источника света контролировалось время от времени при помощи термостолбика.

Перемешивание раствора во время опыта осуществлялось эпизодически путем энергичного встряхивания кюветы с раствором перед каждым измерением поглощения.

Определение кривых поглощения растворов производилось на спектрофотометре Кениг-Мартенса, в тех же кюветках, в которых производилось и освещение. Таким образом, можно было следить за изменением спектра поглощения раствора при освещении, не вскрывая запаянной кюветы.

Опыты по освещению обезгаженных водных растворов уранина, эозина и эритрозина велись при интенсивности поглощенного света порядка  $10^{16}$  квант на  $\text{см}^2$  в сек. Во всех трех случаях краситель претерпевал фотохимическое изменение, внешне проявляющееся в изменении спектра поглощения и в постепенном уменьшении интенсивности флюоресценции.

На рис. 2 сопоставлены кривые поглощения исходных и конечных продуктов для уранина, эозина и эритрозина. Раствор уранина



был взят с некоторым избытком щелочи, так как нейтральные растворы этого красителя обнаруживали постепенное изменение кривой поглощения при стоянии в темноте.

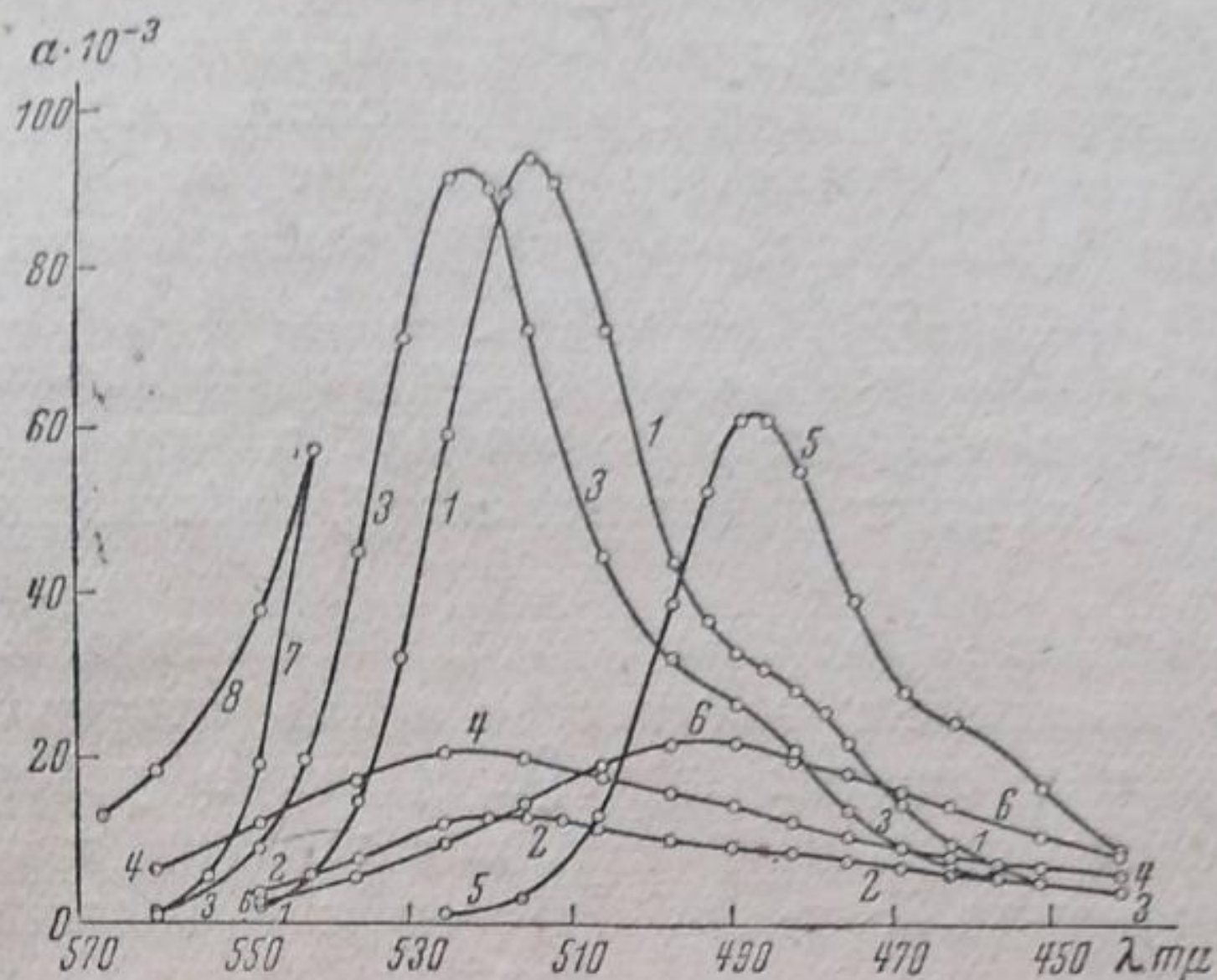


Рис. 2. 1 — эозин ( $c = 10^{-5} M$ ); 2 — результат освещения обезгаженного раствора эозина; 3 — эритрозин ( $c = 10^{-5} M$ ); 4 — результат освещения обезгаженного раствора эритрозина; 5 — уранин ( $c = 10^{-5} M$ ) в  $3,3 \cdot 10^{-3} N NaOH$ ; 6 — результат освещения обезгаженного раствора уранина в  $3,3 \cdot 10^{-3} N NaOH$ ; 7 и 8 — то же, что 1 и 2, но масштаб по оси ординат увеличен в 10 раз

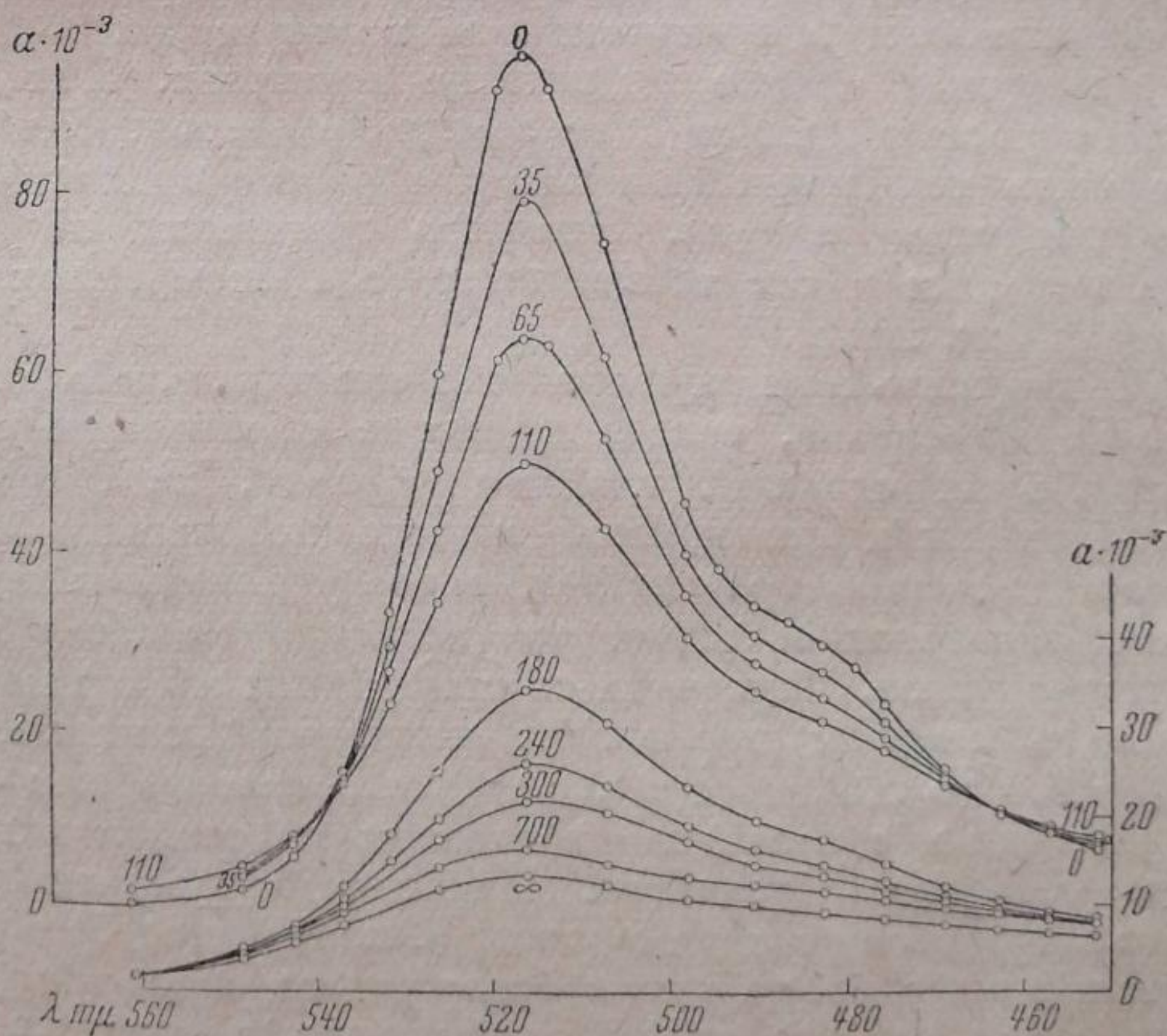


Рис. 3. Изменение кривой поглощения обезгаженного раствора эозина ( $c = 10^{-5} M$ ) в отсутствии щелочи. Цифры при кривых указывают время освещения в минутах

На рис. 3 представлено изменение кривой поглощения обезгаженного раствора эозина ( $c = 10^{-5} M$ ) в зависимости от времени освещения ( $a = \frac{1}{cd} \lg \frac{I_0}{I}$ , где начальная концентрация  $c$  выражена в молях на литр, а  $d$  — в сантиметрах). Семейство кривых на рисунке разбито на две



группы, чтобы избежать перепутывания кривых в их крайних частях. Кривая со значком  $\infty$  измерена через 100 час. освещения. Дальнейшее освещение раствора не меняло его кривой поглощения.

Конечный продукт освещения нейтрального раствора обладает незначительной флюоресценцией; ее интенсивность составляет менее 1% интенсивности флюоресценции исходного раствора и почти не изменяется после очистки полученного продукта от примеси исходного красителя. Очистка производилась путем высаливания и промывания конечного продукта концентрированным раствором NaCl. Таким образом, несомненно, что остаточная флюоресценция не принадлежит непро-реагировавшим следам исходного красителя и что конечный продукт обладает некоторой, хотя и незначительной, собственной флюоресценцией.

Эти же окрашенные продукты фотохимического изменения могут быть получены в некотором количестве и без специального обезгаживания раствора (как в опытах Вуда [15]), но в условиях недостатка кислорода, что имеет место, например, при высоких концентрациях красителя. В этих условиях, отчасти благодаря происходящему при этом понижению рН, они могут совершенно не давать заметной флюоресценции, как это и наблюдал Вуд.

Реакция образования фотопродуктов во всех своих стадиях совершенно необратима. Образующийся продукт не переходит обратно в эозин ни в результате многомесячного стояния, ни при многочасовом кипячении с обратным холодильником. В более концентрированных растворах было замечено после многомесячного стояния выпадение незначительного осадка.

В неводных растворителях (ацетон, спирт, пиридин) образование окрашенных фотопродуктов ни при каких условиях не имеет места. В этих растворителях и в присутствии и в отсутствии воздуха происходит при освещении полное выцветание красителя. При отсутствии воздуха оно полностью идет за счет реакции с растворителем, и краситель может быть тем или иным методом регенерирован обратно из бесцветного продукта реакции. Никакого изменения не происходит также при освещении в отсутствие кислорода осажденных на стекле слоев красителя (см. ниже).

Попытки обнаружить в реакционной системе какие-либо дополнительные химические изменения, сопровождающие образование окрашенных фотопродуктов, были сделаны, главным образом, на примере эозина. Путем присоединения к освещаемой кювете небольшого U-образного наполненного водой манометра с закрытым эвакуированным коленом было показано, что образование фотоэозина не сопровождается выделением газообразных продуктов. Измерения со стеклянным электродом показали, что в результате реакции происходит некоторое понижение рН (при  $c = 10^{-4} M$  от 6,4 до 5,6), которое, вероятно, связано как с химизмом самой реакции, так и с различием в степени гидролиза и диссоциации исходного и конечного продуктов. Наиболее существенным явилось открытие, что в процессе реакции в растворе появляется бромид, который был обнаружен в виде брома путем осторожного окисления гипохлоритом и экстракцией сероуглеродом. Аналогично, в продукте освещения обезгаженного раствора эритрозина был обнаружен иодид.

С целью исследовать влияние рН среды на реакцию образования фотопродуктов, нами были поставлены опыты по освещению обезгаженных растворов эозина ( $c = 10^{-5} M$ ) в присутствии добавки щелочи ( $3,3 \cdot 10^{-3} N$  и  $0,1 N$  NaOH). На рис. 4 и 5 представлены результаты соответствующих опытов, проведенных в тех же условиях освещения, что и опыты, представленные на рис. 3. Полученные результаты показывают огромное влияние ионов  $OH^-$  на скорость реакции, а, главное, на характер конечного продукта. Увеличение концентрации ионов  $OH^-$ ,



соответствующее концентрации щелочи  $3,3 \cdot 10^{-3} N$ , приводит к 10—12-кратному увеличению скорости реакции. Максимум поглощения конечного продукта сдвигается на  $13 \mu$  в сторону коротких волн и имеет интен-

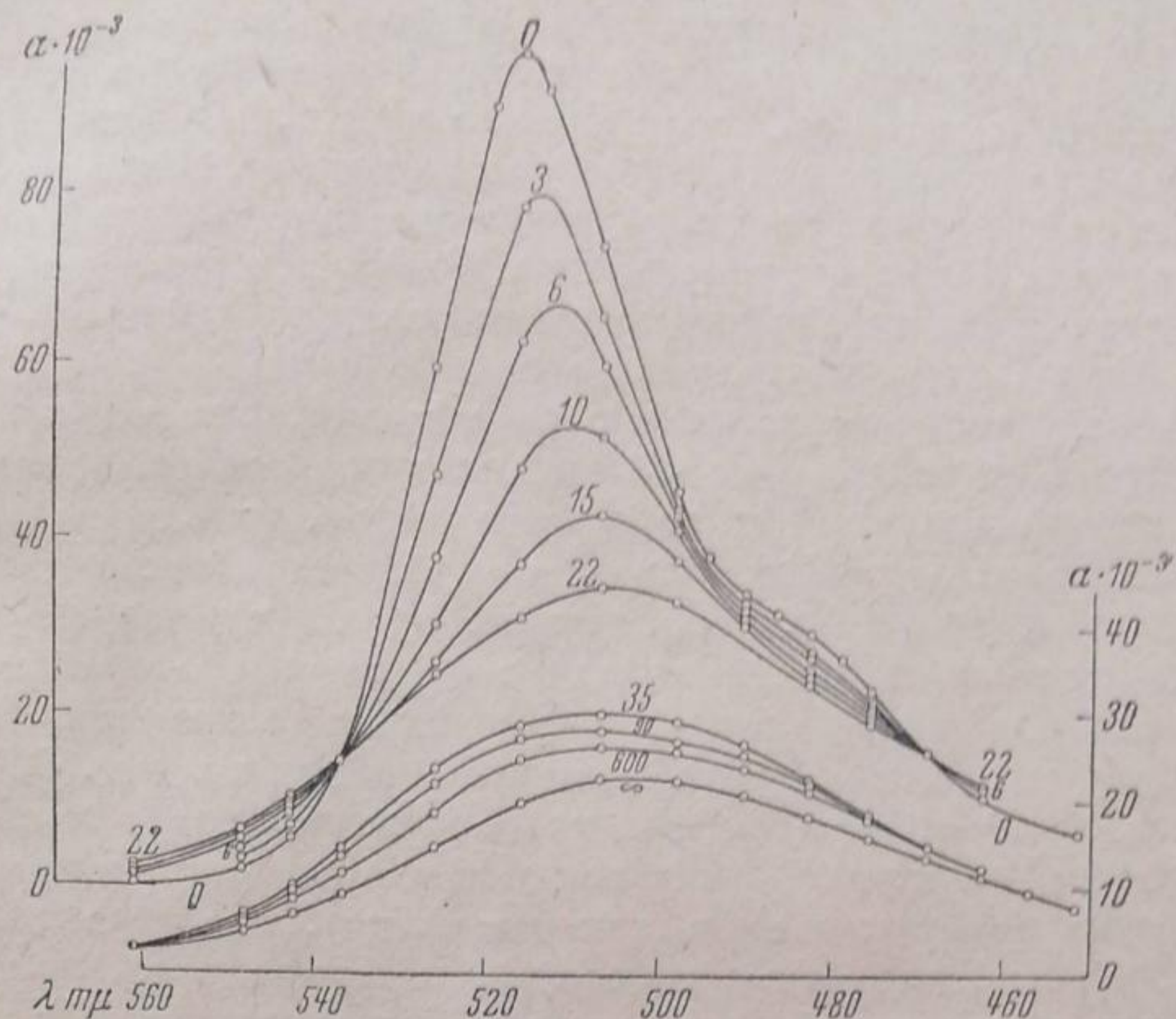


Рис. 4. Изменение кривой поглощения обезгаженного раствора эозина ( $c = 10^{-5} M$ ) в  $3,3 \cdot 10^{-3} N NaOH$ . Цифры при кривых указывают время освещения в минутах

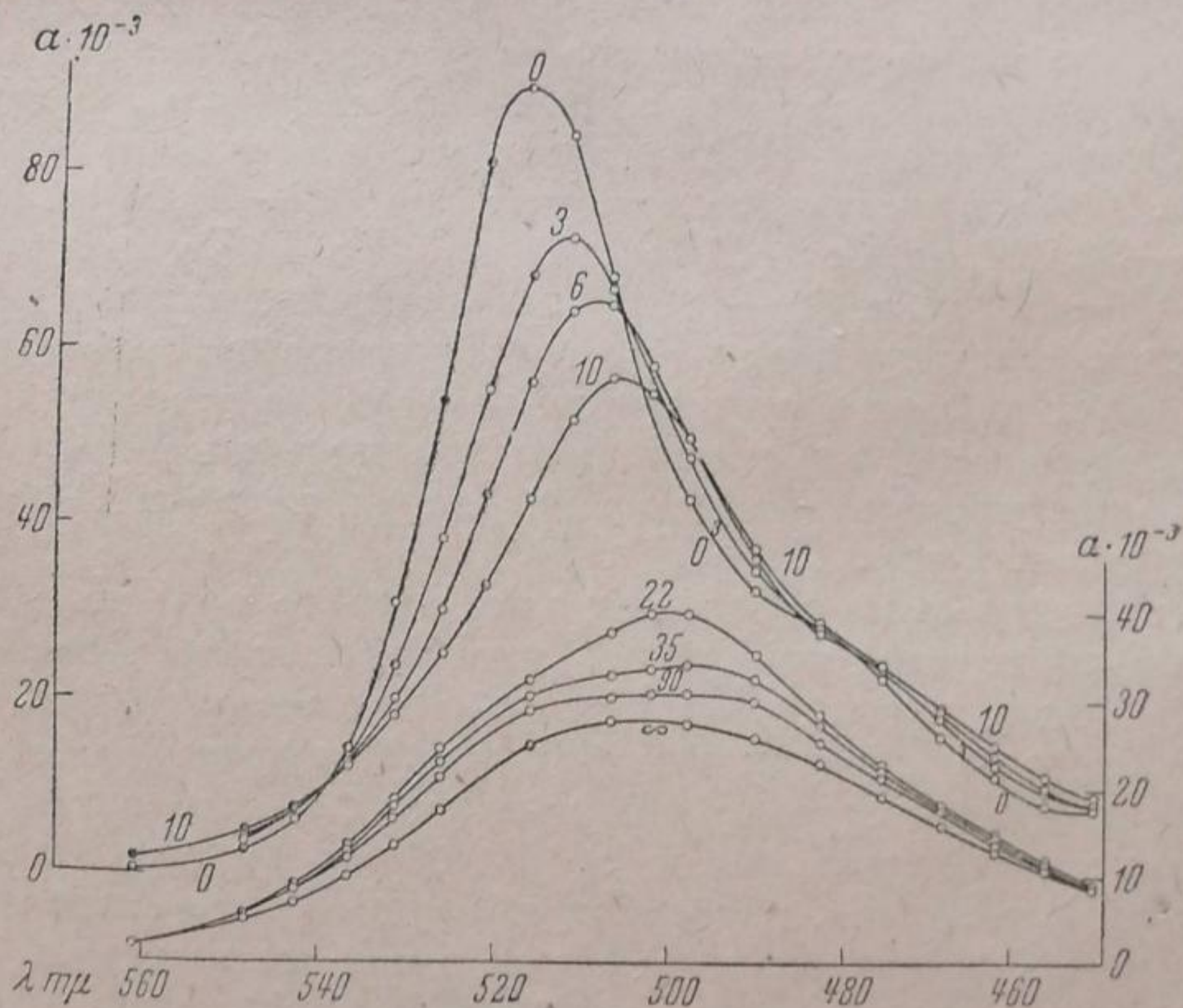


Рис. 5. Изменение кривой поглощения обезгаженного раствора эозина ( $c = 10^{-5} M$ ) в  $0,1 N NaOH$ . Цифры при кривых указывают время освещения в минутах

сивность в 1,7 раз больше, чем в отсутствии щелочи. В  $0,1 N$  щелочи получается совершенно иной характер изменения кривой поглощения в ее коротковолновой части. Кроме того остающаяся флюоресценция в присутствии щелочи значительно сильнее, чем в ее отсутствии. Все эти



различия в характере поглощения и флюоресценции конечных продуктов ни в коей мере не могут быть объяснены зависимостью спектра поглощения и интенсивности флюоресценции фотоэозина от рН среды, которая в данных пределах изменения рН практически не имеет места. Таким образом, они являются результатом специфического действия ионов  $\text{OH}^-$  в самом процессе образования конечного продукта. Полученный результат легко объяснить, если предположить, что исходный продукт реагирует по двум (или нескольким) направлениям. В этом случае конечный продукт не представляет собой индивидуального вещества, а является смесью двух (или более) родов молекул. Различное ускоряющее действие гидроксильных ионов на оба направления реакции может объяснить тогда всю наблюдавшуюся картину.

Образование нескольких новых сортов молекул во время реакции можно усмотреть не только из сопоставления свойств конечных продуктов, получающихся при различных добавках щелочи, но и анализируя результаты каждого опыта отдельно. Если бы освещаемая система состояла все время из двух окрашенных, переходящих одна в другую форм, то точки пересечения кривых поглощения для различных степеней превращения сохраняли бы все время свое первоначальное положение. Между тем, это не имеет места в опытах, представленных на рис. 3, 4 и 5. Так, в опыте рис. 3 точки пересечения кривых сохраняются лишь в течение первых 110 мин. реакции. При дальнейшем освещении кривые поглощения перестают пересекаться в тех же точках, что указывает на начинающееся образование нового (третьего) компонента. Специальными опытами было установлено, что в применявшихся пределах концентраций на ход изменения кривой поглощения раствора не могли оказывать никакого влияния ни отступления от закона Бэра, ни изменения рН среды.

Для получения более точных данных о химическом составе образующихся продуктов по нашей просьбе в НИХФИ под руководством Е. И. Айзенштадта было проведено микроаналитическое определение углерода и брома в небольшом количестве фотоэозина, выделенном из раствора путем осаждения  $\text{HCl}$ , которая затем удалялась многократной декантацией. Анализ исходного продукта дал:  $\text{C} - 38,08\%$  и  $\text{Br} - 48,84\%$  (вместо  $\text{C} - 37,05\%$  и  $\text{Br} - 49,36\%$  для  $\text{C}_{20}\text{Br}_4\text{O}_5\text{H}_8$ ); анализ конечного продукта —  $\text{C} - 47,17\%$  и  $\text{Br} - 29,43\%$ . Подсчет показывает, что содержание углерода в конечном продукте почти в точности равно тому, которое получается, если заменить отщепившийся бром на гидроксил (теор.  $\text{C} - 47,53\%$ ). Содержание брома в конечном продукте очень близко к тому, которое получается при замене на гидроксил половины первоначально имевшегося брома (теор.  $\text{Br} - 30,23\%$ ).

Имеющиеся данные не позволяют пока сделать определенные выводы о природе образующихся продуктов, хотя имеются серьезные указания (важная роль воды, понижение рН, результаты анализа), что, по крайней мере для галоидозамещенных флюоресцеина, существенным элементом реакции является фотогидролиз, ведущий к замене галоида на гидроксил. Напрашивающееся предположение об истолковании продуктов реакции, например в случае эозина, как смеси продуктов замещения  $\text{Br}$  на гидроксил в 2,7 и 4,5 положениях, не выдерживает проверки, основанной на сопоставлении с описанными в литературе свойствами флюоресценции и поглощения этих соединений. Для окончательного разрешения вопроса о природе описанной реакции необходимы дальнейшие исследования, в частности анализ продуктов освещения уранина, анализ продуктов, полученных при различном содержании щелочи (в том числе и анализ по водороду), количественные исследования изменения флюоресценции в процессе реакции, попытки разделения конечных продуктов и пр.

Описанная в предыдущем разделе фотохимическая реакция отличается от других известных фотохимических реакций флюоресцеиновых



красителей тем, что она идет с сохранением цветности. В процессе реакции не происходит, таким образом, разрушения хромофорных групп молекулы красителя, что позволяет предположить сравнительно простое преобразование молекулы. Нами была найдена еще одна реакция этих красителей подобного же типа, происходящая при освещении как обезгаженных, так и необезгаженных растворов эозина и эритрозина ( $c = 10^{-5} - 10^{-4} M$ ) в присутствии сульфита натрия ( $c = 0,2 - 0,3 M$ ). В этом случае краситель тоже претерпевает быстрое и необратимое изменение в новый окрашенный продукт, интенсивность флюоресценции которого на этот раз значительно сильнее, чем у исходного продукта, приближаясь к таковой уранина. При дальнейшем продолжительном освещении происходит полное обесцвечивание продукта, по видимому, за счет восстановления его в лейкосоединение. На рис. 6 приведены кривые поглощения растворов (кривые 2 и 4) в тот момент, когда интенсивность поглощения продукта в максимуме достигает наибольшей величины. Сильный рост флюоресценции, близость характера получающихся продуктов для эозина и эритрозина, характер изменения спектра поглощения и, наконец, отсутствие этой реакции для случая уранина, позволяют предположить, что существенным элементом описанной реакции является замена галоида красителя на водород. Образующиеся продукты очень напоминают, судя по описанию, продукты, полученные Прингсхеймом [16, 17] при освещении спиртово-воднощелочных растворов эозина и эритрозина.

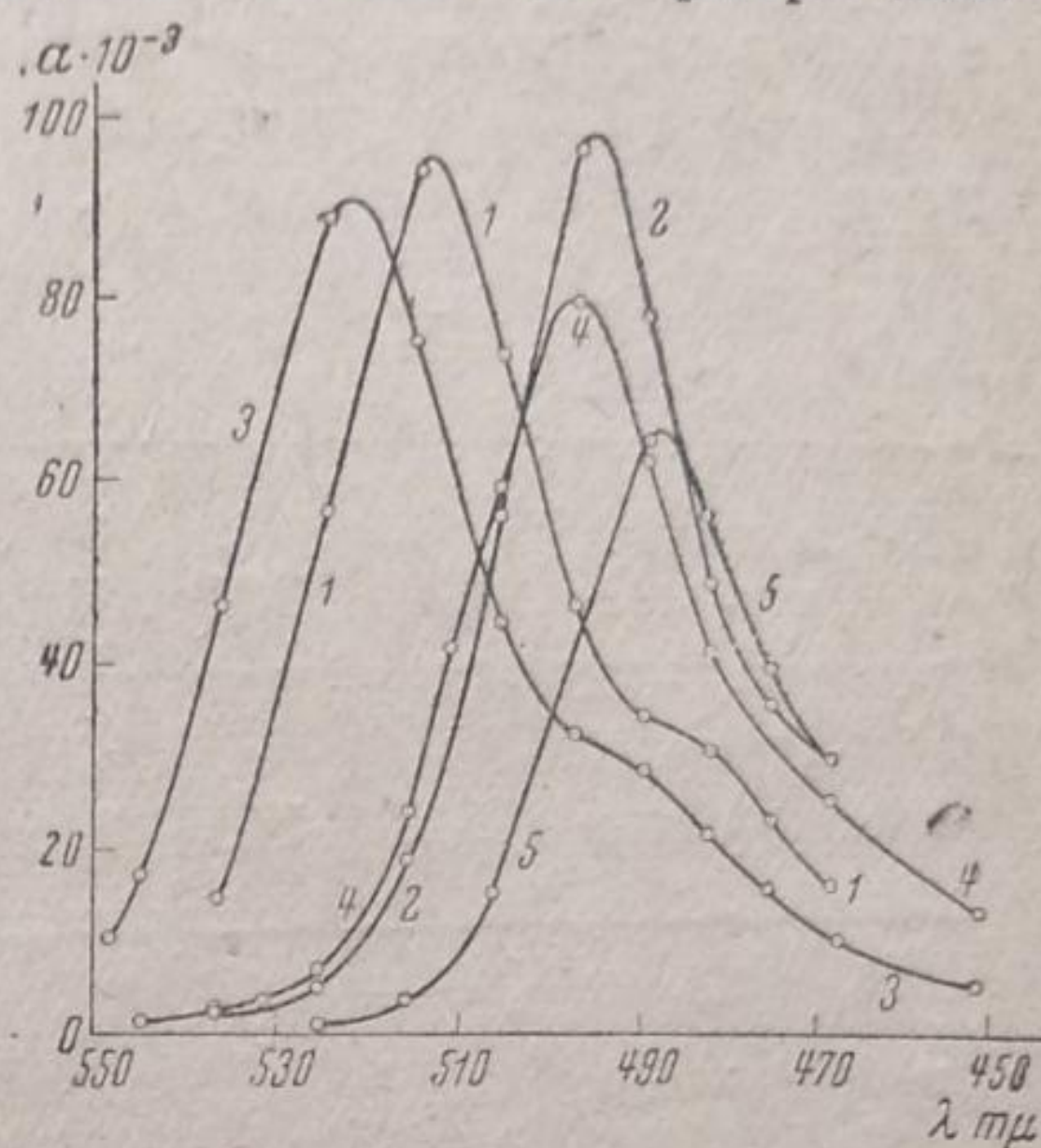


Рис. 6. 1 — исходный раствор эозина ( $c = 10^{-5} M$ ) с добавкой  $Na_2SO_3$  ( $0,3 M$ ); 2 — тот же раствор после 15 мин. освещения; 3 — исходный раствор эритрозина ( $c = 10^{-5} M$ ) с добавкой  $Na_2SO_3$  ( $0,3 M$ ); 4 — тот же раствор после 15 мин. освещения; 5 — раствор уранина ( $c = 10^{-5} M$ ) с добавкой  $Na_2SO_3$  ( $0,3 M$ )

### 3

Основным методом определения степени выцветания красителей является измерение коэффициента поглощения. Опыты, описанные выше, показали, что для флюоресцентных красителей в водном растворе, параллельно реакции выцветания, в той или иной мере образуются окрашенные фотопродукты. Чтобы учесть влияние этого последнего фактора при определении степени выцветания по измерению поглощения, нами было исследовано образование окрашенных фотопродуктов в процессе окислительного выцветания. Для этого было изучено полное изменение кривой поглощения красителя (эозина) в процессе его выцветания в необезгаженном растворе.

Эти опыты велись при тех же условиях и при той же интенсивности падающего света, что и опыты, описанные выше. Чтобы можно было пренебречь влиянием на коэффициент поглощения красителя понижения рН, происходящего во время реакции, опыты производились при низкой начальной концентрации красителя  $c = 10^{-5} M^*$ . В этих условиях понижение рН во время реакции незначительно, а отступления от закона Бэра, согласно Кортюму [19], не превышают 1%.

\* Для исходной концентрации  $c = 10^{-4} M$  рН в результате полного выцветания понижается, по нашим данным, от 6,5 до 3,8, что заметно влияет на величину коэффициента поглощения [18].



Для полной уверенности в том, что никакие изменения среды, происходящие во время реакции, не влияют заметно на коэффициент поглощения красителя, был поставлен следующий опыт.

$10 \text{ см}^3 10^{-5} \text{ M}$  раствора эозина выпаривались до полного удаления растворителя и к остатку затем добавлялось  $10 \text{ см}^3$  бесцветного раствора, полученного в результате выцветания эозина. В табл. 1 приведены результаты измерения кривой поглощения исходного и конечного растворов.

Расхождение измеренных величин для обоих растворов лишь немного превышает ошибки опыта.

Таблица 1

Длина волны, $\text{m}\mu$	542,4	536,7	531,2	525,8	516,1	506,7	498,1	490,2	482,7	475,7	469,1	462,8
$\alpha \cdot 10^{-3}$ в чистой воде	5,75	14,7	32,9	58,8	95,5	73,0	45,7	33,9	29,6	23,2	15,7	10,6
$\alpha \cdot 10^{-3}$ в бесцветном продукте выцветания	6,06	15,0	32,6	57,1	92,5	70,9	44,6	34,1	29,2	23,1	16,3	11,7

Таблица 2

Длина волны, $\text{m}\mu$	Время освещения, мин.							
	0	10	22	35	50	75	120	200
542,4	100	91	80	66	55	36	—	—
536,7	100	89	74	59	45	26	—	—
531,2	100	88	72	57	44	24	9,0	—
525,8	100	86	69	55	41	22	8,1	—
516,1	100	86	67	53	39	21	7,0	1,6
506,7	100	83	68	54	40	22	7,5	—
498,1	100	87	71	57	44	24	9,2	—
490,2	100	87	74	58	45	26	10	—
482,7	100	88	74	60	46	26	11	—
475,7	100	89	75	61	48	28	15	—
469,1	100	89	80	65	53	29	20	—
462,8	100	92	85	70	64	40	25	—

В табл. 2 приведены результаты опыта с чистым раствором эозина. В ней дано изменение коэффициентов поглощения при выцветании для отдельных длин волн, причем коэффициенты поглощения выражены в процентах от коэффициентов поглощения исходного раствора (относительные коэффициенты поглощения).

Результаты показывают, что кажущаяся степень выцветания получается различной, в зависимости от того, для какой длины волны произведено измерение коэффициента поглощения. Это является следствием побочного образования окрашенных фотопродуктов, сопровождающего процесс выцветания. Благодаря поглощению последних, кажущаяся степень выцветания получает максимальное значение при измерении в тех длинах волн, в которых коэффициент поглощения фотоэозина особенно мал, по сравнению с таковым исходного эозина. Такой же характер имеет изменение кривой поглощения и для растворов с исходной концентрацией  $c = 10^{-4} \text{ M}$ .



Если принять, что истинная степень выцветания в опыте табл. 2 за 35 мин. освещения составляет 36% (истинный относительный коэффициент поглощения — 64) и что образование окрашенных фотопродуктов при этом произошло в количестве, вдвое меньшем, чем за то же время в опыте рис. 3, то из данных опыта рис. 3 можно вычислить данные табл. 2 для 35 мин. освещения. В табл. 3 приведены соответствующие значения относительных коэффициентов поглощения.

Таблица 3

Длина волны, мμ		542,4	536,7	531,2	525,8	516,1	506,7	498,1	490,2	482,7	475,7	469,1	462,8
Опыт рис. 3		125	102	88	82	82	83	87	89	90	91	98	98
Опыт табл. 2	измер.	66	59	57	55	53	54	57	58	60	61	65	70
	вычисл.	76,5	65	58	55	55	55,5	57,5	58,5	59	59,5	63	63

Таблица 4

Длина волны, мμ	Время освещения, мин.									
	0	6	10	15	22	35	55	90	120	150
542,4	100	89	81	76	70	51	—	—	—	—
536,7	100	90	82	75	70	51	32	—	—	—
525,8	100	90	84	76	68	53	33	12	4,6	—
516,1	100	—	84	77	67	51	32	11	4,3	1,4
506,7	100	90	84	76	68	51	32	13	4,4	—
498,1	100	90	83	76	68	51	33	12	—	—
490,2	100	90	84	77	69	52	33	12	—	—
482,7	100	90	84	77	70	53	35	12	—	—
475,7	100	90	83	76	69	55	36	11	—	—
469,1	100	90	84	76	70	56	39	—	—	—
462,8	100	94	86	79	72	61	42	—	—	—

Таблица 5

Длина волны, мμ	Время освещения, мин.					
	0	10	22	35	50	70
542,4	100	80	60	42	—	—
536,7	100	82	59	41	25	—
531,2	100	82	60	41	26	12
525,8	100	82	60	42	25	12
520,9	100	81	60	41	25	12
516,1	100	81	58	40	25	12
511,3	100	81	59	40	26	11
506,7	100	82	60	42	26	12
498,1	100	82	60	41	25	11
490,2	100	82	60	41	25	11
482,7	100	82	60	40	24	11
475,7	100	83	60	39	24	—
469,1	100	82	58	39	—	—
462,8	100	82	58	37	—	—



Получается хорошее совпадение вычисленных и измеренных значений для всех длин волн, кроме самых крайних, где точность измерений понижена и сильнее сказывается влияние изменения среды.

Весьма интересные результаты дали опыты в присутствии добавки щелочи. В табл. 4 и 5 приведены результаты опытов с добавкой  $3,3 \cdot 10^{-3} N$  и  $0,1 N$  NaOH, проведенные в тех же условиях, что и соответствующие опыты рис. 4 и 5. Эти опыты ясно показывают наличие тормозящего влияния кислорода на реакцию образования фотопродуктов, особенно сильно проявляющегося в присутствии щелочи. Так, в отсутствие кислорода, в опыте рис. 4, уменьшение поглощения в максимуме только за счет реакции образования фотопродуктов составляет за 6 мин. — 35%, за 10 мин. — 50%, за 15 мин. — 61% и за 22 мин. — 68%.

В то же время в присутствии кислорода (воздуха) уменьшение поглощения вследствие выцветания составляет по данным табл. 4, соответственно, за 6 мин. — 10%, за 10 мин. — 16%, за 15 мин. — 24% и за 22 мин. — 31%. Тот же эффект виден и из сопоставления данных рис. 5 и табл. 5.

На полное подавление в присутствии кислорода и щелочи реакции образования окрашенных фотопродуктов ясно указывает также наблюдающееся в опытах табл. 4 и 5 равенство относительных коэффициентов поглощения для всех длин волн при определенном времени освещения (за исключением крайней длины волны  $462,8 \text{ m}\mu$ , при которой точность измерений понижена) и отсутствие какого-либо хода в отклонениях их от среднего значения. Следы образования фотопродуктов начинают обнаруживаться по увеличению коэффициентов поглощения для коротких волн в опыте табл. 4 после 35 мин. освещения, когда в отсутствие кислорода реакция образования фотопродуктов приходит к концу.

Выше были найдены условия, при которых реакция образования окрашенных фотопродуктов подавляется и при которых можно на основании измерения поглощения точно определить истинную степень выцветания. В реакции окислительного выцветания эти условия соответствуют добавлению щелочи к реакционной системе. Это позволило нам предпринять определение квантового выхода реакции окислительного выцветания, который до сих пор специально не измерялся. Лишь из примерной оценки Боденштейна [20], получившего из рассмотрения условий опытов Вейгерта [21] величину  $\gamma$  около  $1/200$ , в расчете на количество израсходованных молекул кислорода, стало известно, что эта величина очень мала. Применявшаяся методика для определения числа поглощенных квантов в существенных чертах изложена в другом месте [22]. В этих опытах, помимо светофильтра из раствора  $\text{NaNO}_2$ , употреблялись светофильтры из растворов  $\text{CuSO}_4$  и рапидфилтргрюн, отрезавшие длинноволновую часть падающего излучения. Для концентрации эозина  $c = 10^{-5} M$  в присутствии  $3,3 \cdot 10^{-3} N$  щелочи нами было найдено для видимой полосы поглощения красителя значение квантового выхода  $\gamma = 1,5 \cdot 10^{-4}$ , что соответствует 7000 квантов поглощенного света на одну прореагировавшую молекулу красителя. Эта величина либо характеризует малую вероятность отдельных элементарных стадий реакции, либо указывает на наличие идущих с большой вероятностью обратных процессов.

#### 4

Выше было описано тормозящее действие кислорода на реакцию образования окрашенных фотопродуктов. Подобное действие кислорода известно и для ряда других фотохимических процессов, происходящих с участием флюоресцеиновых красителей. Так, Вейгерт [21] наблюдал сильно тормозящее действие увеличения парциального давления кислорода в реакции окисления флюоресцеиновых красителей воздухом. Наличие этого эффекта подтверждают Блум и Спилмэн [13]. Согласно указанию



последних, аналогичный эффект известен и при сенсibilизированном флюоресценционными красителями фотоокислении тиосульфата. В связи с этим существенно отметить, что кислород, как это нашли Шпольский и Шереметьев [23], не тушит флюоресценции эозина; таким образом, его действие не связано с простой дезактивацией возбужденной молекулы.

Тормозящее действие на фотохимические реакции флюоресценционных красителей оказывают и некоторые другие добавки. Из них особенно характерно действие иодистого калия. Нами было найдено, что как реакция образования окрашенных фотопродуктов в обезгаженном растворе, так и реакция окислительного выцветания в растворе, продуваемом воздухом, при концентрации иодистого калия  $0,3 M$  полностью приостанавливаются, т. е. за тот промежуток времени, за который реакции в отсутствие  $KI$  заканчиваются полностью, в его присутствии не заметно ни малейших следов изменения<sup>1</sup>.

В этом случае тормозящее действие также не может быть объяснено простой дезактивацией возбужденных молекул красителя, в виду того, что концентрация  $0,3 M$ , по данным Свешникова [24], соответствует тушению флюоресценции только в 2,3 раза.

Различная эффективность добавок при тушении флюоресценции и при торможении фотохимических реакций означает либо то, что действие добавки направляется не непосредственно на возбужденную молекулу, а на одну из последующих элементарных стадий ее превращения в ходе реакции, либо то, что фотохимическое активирование протекает через состояние возбуждения, отличное от того, которое дает флюоресценцию. Одновременное существование двух типов возбуждения было, например, показано Вавиловым и Севченко [25] для растворов родамина В в изоамиловом и изобутиловом спиртах.

## 5

Ранее было упомянуто, что в процессе окислительного выцветания красителя образуется перекись. Блум и Спилмэн доказали, что в водном растворе образуется перекись водорода и высказали мнение, что образование перекиси водорода является первичной стадией процесса выцветания, которое идет далее через фотохимическое окисление красителя образовавшейся перекисью. Для разрешения вопроса о том, действительно ли необходимо образование перекиси водорода для окислительного выцветания флюоресценционных красителей, нами были проведены опыты по освещению осажденных на стекле сухих слоев эозина. Для приготовления их был использован метод, аналогичный методу Пфлюгера [26]. Очень чисто вымытая стеклянная пластинка погружалась на некоторое время в концентрированный раствор красителя, а потом высушивалась на воздухе в вертикальном положении. Из нескольких приготовленных таким путем образцов всегда удавалось выбрать пластинку с хорошим, достаточно ровным и совершенно прозрачным слоем.

Приготовленная таким образом пластинка подвергалась освещению в пробирке со вдавленными в стенках рожками, в зазор между которыми вставлялась в вертикальном положении пластинка. Освещение производилось с помощью весьма сильно сконцентрированного пучка света, дававшего на пластинке освещенное пятно диаметром в 6—7 мм. Пробирка закрывалась пришлифованной пробкой с краном для эвакуирования. Опыты были поставлены при следующих условиях:

- а) В присутствии атмосферного воздуха.
- б) Над  $P_2O_5$  в присутствии тщательно высушенного воздуха (перед наполнением воздухом приборчик с пластинкой длительно эвакуировался высоковакуумным насосом).

<sup>1</sup> В необезгаженном растворе при этом происходит выделение иода, за счет сенсibilизированного окисления иодида кислородом воздуха.



- в) В высоком вакууме.  
 г) В водяных парах (упругостью около 15 мм Hg) при отсутствии воздуха.

Результаты показали, что при одинаковой интенсивности света в условиях (а) освещенное пятно полностью выцветало за  $1\frac{1}{2}$  часа, в условиях (б)—за 10 час., а в условиях (в) и (г) не изменялось вовсе за 30 час. освещения. Таким образом, окислительное выцветание происходит и в отсутствие влаги, т. е. в условиях, исключающих возможность образования перекиси водорода. Отсюда следует, что не образование перекиси водорода является основным звеном в процессе выцветания. Вероятнее, что в процессе выцветания образуется первично перекись красителя. Это соответствует общей теории процессов аутоокисления Баха-Энглера и было показано экспериментально для малахитовой зелени Гебгардом. Образование же перекиси водорода в водном растворе следует, повидимому, приписать вторичным реакциям с участием растворителя.

### Выводы

1. Описана детально фотохимическая реакция, происходящая в водном растворе флюоресцеиновых красителей в отсутствие кислорода и приводящая к образованию новых окрашенных фотопродуктов. Показано, что в случае галоидозамещенных флюоресцеина галоид в результате реакции частично переходит в виде иона в раствор, что вызвано, повидимому, фотогидролизом с заменой галоида на гидроксил.

2. Найдено, что другого типа окрашенные продукты могут быть получены при освещении водных растворов эозина и эритрозина с сульфитом натрия.

3. Благодаря побочному образованию окрашенных фотопродуктов, при окислительном выцветании поглощение раствора уменьшается неравномерно по всему спектру. Это затрудняет определение истинной степени выцветания. Однако в присутствии щелочи образование фотопродуктов настолько сильно тормозится кислородом, что выцветание идет равномерно по всему спектру, и точное определение степени выцветания становится возможным. Это было использовано для определения квантового выхода окислительного выцветания, который для эозина ( $c = 10^{-5} M$ ) в присутствии  $3,3 \cdot 10^{-3} N NaOH$  оказался равным  $1,5 \cdot 10^{-4}$ .

4. Помимо кислорода, сильно тормозящее действие на реакцию образования окрашенных фотопродуктов и на реакцию окислительного выцветания оказывает, в частности, иодистый калий. Тормозящее действие кислорода и KI не может быть объяснено простой дезактивацией возбужденной молекулы красителя, так как торможение реакции во много раз больше, чем это соответствует тушению флюоресценции.

5. Показано, что окислительное выцветание эозина происходит также при освещении осажденных на стекле сухих слоев красителя в условиях, исключающих образование перекиси водорода, которая, по Блюму и Спилману, является необходимым звеном в процессе выцветания.

Москва  
 Физико-химический институт  
 им. Карпова

Поступило в редакцию  
 11 октября 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Pauling a. A. Sherman, J. Chem. Phys., 1, 606, 1933.
2. J. Franck u. H. Levi, Z. physik. Chem., B 27, 409, 1935.
3. J. Franck a. K. Herzfeld, J. Physic. Chem., 41, 97, 1937.
4. J. Franck, Naturwiss., 23, 226, 1935.
5. E. Vogel, Wied. Ann., 43, 449, 1891.



6. K. Gebhard, Phot. Korr., 457, 1909.
7. O. Gross, Z. physik. Chem., 37, 157, 1901.
8. J. Weiss, Trans. Far. Soc., 32, 1331, 1936.
9. J. Weiss u. H. Fischgold, Z. physik. Chem., B 32, 135, 1936.
10. Hefter, Ber., 38, 3633, 1905.
11. Chakravarti u. Dhar, Z. anorg. Chem., 142, 299, 1925.
12. Шарвин и Пакшвер, Z. angew. Chem., 40, 1008, 1927.
13. H. Blum a. C. Sprealman, J. Physic. Chem., 37, 1123, 1933.
14. Г. А. Натансон, Журнал физич. химии, 13, 552, 1939.
15. R. W. Wood, Phil. Mag., 43, 757, 1922.
16. P. Pringsheim, Z. Physik., 10, 176, 1922.
17. P. Pringsheim, Z. Physik., 16, 71, 1923.
18. Holmes, J. Am. Chem. Soc., 46, 2770, 1924.
19. Kortüm, Z. physik. Chem., B 33, 1, 1936.
20. M. Bodenstein, Z. physik. Chem., 85, 368, 1913.
21. F. Weigert, Nernst-Festschrift, 464, 1912 (Chem. Zentr., 1912, II, 1257).
22. Г. А. Натансон, Журнал физич. химии, 13, 1610, 1939.
23. Э. Шпольский и Шереметьев, Журнал физич. химии, 8, 640, 1936.
24. Б. Свешников, Acta Physicochimica URSS, 4, 453, 1936.
25. С. Вавилов и Севченко, ДАН СССР, 3, 277, 1936.
26. Pflüger, Wied. Ann., 65, 181, 1898.



## МЕХАНИЗМ ДВУХСТАДИЙНОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Д. А. Франк-Каменецкий

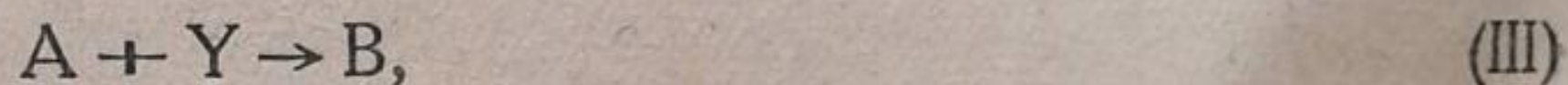
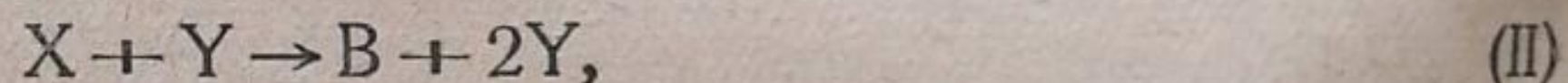
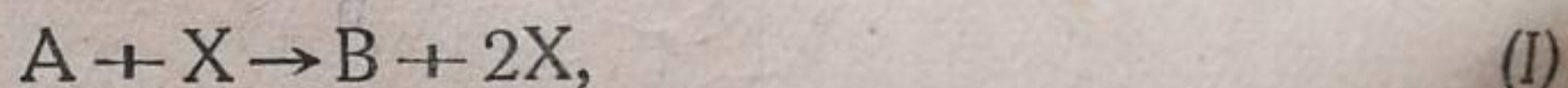
Замечательные явления двухстадийного воспламенения, открытые и исследованные работами М. Б. Неймана и сотрудников [1], не получили до сих пор никакого кинетического истолкования.

Мне удалось найти целую группу кинетических схем, приводящих к двухстадийному воспламенению.

Рассмотрим автокаталитическую реакцию, в которой принимают участие два активных промежуточных продукта X и Y. Под активным продуктом мы будем понимать всякий продукт, скорость образования которого возрастает с увеличением его концентрации (в простейшем случае — пропорциональна этой концентрации), независимо от механизма такого ускорения.

Пусть при этом продукт X образуется автокаталитическим образом из исходных веществ, а продукт Y — также автокаталитическим образом — из продукта X.

Предлагаемую схему реакции можно символически изобразить следующими уравнениями:



где A обозначает исходные вещества, а B — конечные продукты реакции. Каждый из процессов (I) и (II) может, конечно, протекать не в один реакционный акт, а представлять собою последовательность реакций, например, разветвляющуюся цепь. Однако, как мы покажем ниже на конкретных примерах, они вовсе не обязательно должны быть цепными.

Уравнения (I) и (II) имеют символический характер и дают лишь суммарный конечный результат этих процессов.

Напишем для реакций (I) и (II) кинетические уравнения. В простейшем случае они будут иметь вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ax - k_2 xy, \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 xy - k_3 ay, \quad (2)$$

где через a, x, y обозначены соответственно концентрации веществ A, X, Y, а через  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  — константы скоростей реакций (I), (II), (III).

Система уравнений (1), (2) обладает замечательными свойствами. Пусть в результате побочного процесса зарождения активного продукта, который мы в нашей схеме не писали, в системе образовалось некоторое количество  $x_0$  активного продукта X. Тогда при отсутствии в системе активного продукта Y, концентрация вещества X начнет возрастать по закону:

$$x = x_0 e^{k_1 at}. \quad (3)$$



Пусть теперь имеет место и процесс зарождения активного продукта  $Y$ , но образующаяся при этом концентрация его  $y_0$  мала. Тогда пока величина  $\frac{dy}{dt}$ , определяемая уравнением (2), остается отрицательной, концентрация  $y$  будет мала.

Однако, как видно из (2), знак  $\frac{dy}{dt}$  зависит от концентрации  $X$ . При малых значениях  $x$ ,  $\frac{dy}{dt}$  будет отрицательным, при больших — сделается положительным.

Обозначим через  $x_{кр}$  ту концентрацию  $X$ , при которой  $\frac{dy}{dt}$  обращается в нуль. Как видно из (2):

$$x_{кр} = \frac{k_3 a}{k_2}. \quad (4)$$

После того как  $x$ , возрастая по закону (3), достигнет значения  $x_{кр}$ , концентрация  $Y$  начнет в свою очередь нарастать.

Предположим, что процесс образования продукта  $X$  связан лишь с небольшим тепловым эффектом. Напротив, при образовании продукта  $Y$  и дальнейших его превращениях выделяется значительное количество тепла. Тогда мы получим типичную картину двухстадийного воспламенения.

Вначале мы будем иметь „период индукции“, во время которого протекает только процесс (I). При этом, при отсутствии сколько-нибудь заметного разогрева, будет происходить процесс накопления в системе вещества  $X$ .

Как только будет достигнута критическая концентрация этого вещества, определяемая выражением (4), произойдет резкое изменение характера процесса. Начнется быстрое нарастание концентрации вещества  $Y$ , сопряженное с выделением тепла и разогревом реагирующей смеси.

При достаточно высоких давлениях и температурах этот процесс может привести к нарушению теплового равновесия между реагирующей смесью и окружающей средой, т. е. к тепловому взрыву.

Таким образом, мы получаем полную картину явлений двухстадийного воспламенения.

Остановимся несколько подробнее на процессах, происходящих по достижении критической концентрации  $X$ .

Как только эта концентрация будет превзойдена,  $\frac{dy}{dt}$  сделается положительным и начнется экспоненциальное и даже еще более быстрое (так как одновременно возрастает и  $x$ ) нарастание концентрации  $Y$ . Это нарастание будет ускоряться до тех пор, пока  $\frac{dx}{dt}$  остается положительным, т. е. до достижения концентрацией  $Y$  значения:

$$y_{кр} = \frac{k_1 a}{k_2}. \quad (5)$$

При  $y = y_{кр}$ ,  $\frac{dx}{dt}$ , как видно из (1), обращается в нуль. При этом кривая  $\ln y = f(t)$  будет иметь точку перегиба.

При дальнейшем увеличении концентрации  $Y$ , производная  $\frac{dx}{dt}$  делается отрицательной; но рост  $y$  будет продолжаться до тех пор, пока  $x$  вновь не достигнет значения  $x_{кр}$ . Как только  $x$  сделается меньше  $x_{кр}$ ,  $\frac{dy}{dt}$  станет отрицательной и концентрация  $Y$  начнет уменьшаться. Но это уменьшение, после того как  $y$  станет меньше  $y_{кр}$ , приведет опять к возрастанию  $x$  и т. д. Если максимальное значение  $y$ , достигаемое в момент, когда концентрация  $x$  вторично становится равной  $x_{кр}$ , превышает ту



концентрацию  $Y$ , при которой происходит тепловой взрыв, то мы будем иметь двухстадийное воспламенение. В противном случае концентрации  $X$  и  $Y$  будут меняться периодически.

Таким образом, рассматриваемый механизм приводит к процессу, имеющему периодический характер. Концентрации  $X$  и  $Y$  должны колебаться вокруг значений  $x_{кр}$  и  $y_{кр}$ .

Покажем математически, что это действительно так. Для этого допустим, что по достижении  $x = x_{кр}$ , концентрация  $y$  на сравнительно малую величину  $\eta_0$  отличалась от  $y_{кр}$ , т. е. рассмотрим колебания малой амплитуды. Только в этом случае они будут приближенно линейными.

Обозначим  $x - x_{кр}$  через  $\xi$  и  $y - y_{кр}$  через  $\eta$ . Тогда уравнения (1) и (2) примут вид:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\eta (k_3 a + k_2 \xi), \quad (6)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \xi (k_1 a + k_2 \eta). \quad (7)$$

Полагая  $\xi$  и  $\eta$  малыми величинами и пренебрегая членами, содержащими произведение этих двух малых величин, приведем систему (6), (7) к виду:

$$\frac{d\xi}{dt} = -k_3 a \eta, \quad (8)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 a \xi. \quad (9)$$

Дифференцируя по  $t$  и подставляя в правую часть значения  $\frac{d\xi}{dt}$  и  $\frac{d\eta}{dt}$ , получим:

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} = -k_1 k_3 a^2 \xi, \quad (10)$$

$$\frac{d^2 \eta}{dt^2} = -k_1 k_3 a^2 \eta. \quad (11)$$

Учитывая начальные условия: при  $t=0$ ,  $\xi=0$ ,  $\eta=-\eta_0$ , зависимость  $\xi$  и  $\eta$  от времени должна представляться выражениями вида:

$$\xi = \xi_0 \sin \sqrt{k_1 k_3} at, \quad (12)$$

$$\eta = -\eta_0 \cos \sqrt{k_1 k_3} at, \quad (13)$$

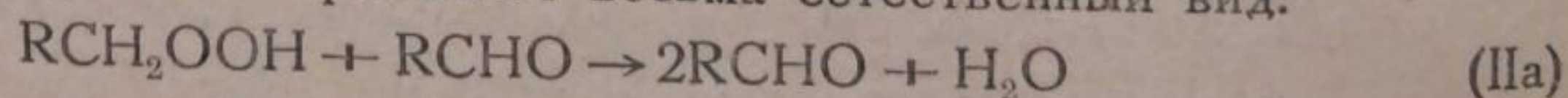
что и требовалось доказать.

Изложенная теория может быть непосредственно применена к процессам окисления высших углеводов, начиная с пропана.

На основании многочисленных работ М. Б. Неймана [1] мы должны считать, что роль продукта  $X$  в этом случае играют органические перекиси.

По достижении критической концентрации последних в смеси возникает „холодная пламя“, связанное с накоплением высокой концентрации альдегидов. Последние, повидимому, и играют роль вещества  $Y$ .

Реакция (II) при этом принимает весьма естественный вид:



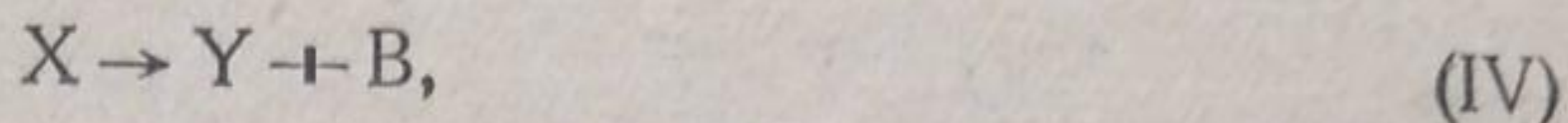
(принимая за продукт  $X$  простую гидроперекись, что, конечно, является гипотезой).

Существование реакции между органическими перекисями и альдегидами, идущей с значительной скоростью даже и при комнатной температуре, было обнаружено экспериментально Н. П. Кейер [2].

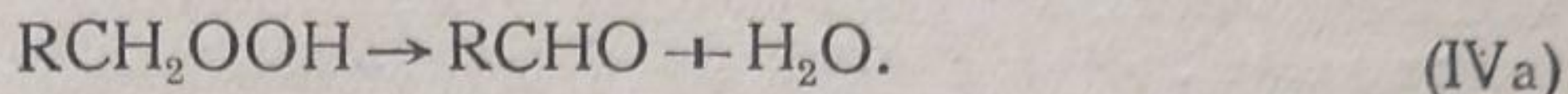
Своеобразная форма области воспламенения углеводов, наблю-



дававшаяся Нейманом и его сотрудниками, а также Тоуендом, Ньюиттом и другими, может быть полностью объяснена рассмотренной схемой, если в нее ввести еще одну реакцию не автокаталитического распада вещества X (перекиси), например:



конкретно:



Тогда вместо уравнения (I) будем иметь:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ax - k_2 xy - k_4 x. \quad (14)$$

При малых значениях  $y$  предел холоднопламенного воспламенения будет задаваться условием:

$$k_1 a = k_4. \quad (15)$$

Это условие и дает нижнюю границу области холоднопламенного воспламенения по температуре.

Влияние диаметра сосуда и примеси инертных газов легко объясняется, если принять, что реакция (IV) происходит частично или полностью на стенках сосуда.

Если энергия активации реакции (II) больше чем процесса (I), то  $y_{кр}$  будет уменьшаться с температурой, а с ним и максимальная концентрация  $y$ . Этим можно объяснить своеобразное явление верхней границы области холоднопламенного воспламенения по температуре. С повышением температуры глубина процесса холоднопламенного окисления уменьшается, холодное пламя вырождается. Верхняя граница по температуре не должна иметь характер критического условия; она связана с постепенным уменьшением амплитуды пульсаций холодного пламени.

При высоких температурах весьма быстро установится стационарный процесс со значениями:  $x = x_{кр}$  и  $y = y_{кр}$ ; лимитирующей стадией процесса в дальнейшем будет реакция (III).

Даже и наиболее неожиданное предсказание теории — периодический характер процесса в холодном пламени, повидимому, подтверждается экспериментальными фактами. Ньюитт и Торнес [3], также Гербер и Пищик [4] наблюдали при окислении пропана возникновение в определенных условиях до пяти „последовательных холодных пламен“. Каждое холодное пламя сопровождалось подъемом давления с последующим его падением. Эти замечательные явления, которым до сих пор не было дано никаких объяснений, едва ли могут быть истолкованы иначе, как периодическое протекание реакции.

При проведении опыта в замкнутом объеме периодический характер процесса не всегда должен проявляться, так как возможно израсходование исходного вещества за время меньшее, чем период пульсации.

Возможно, что пульсации пламени, наблюдающиеся при осуществлении холодного пламени в стационарных условиях, в струе, также связаны с периодическим характером протекания химических реакций в холодном пламени.

Разложение перекиси в отсутствие углеводорода и кислорода протекает по реакциям (II), (III), (IV) и принимает саморазгоняющийся характер, начиная с критической концентрации, определяемой формулой (4).

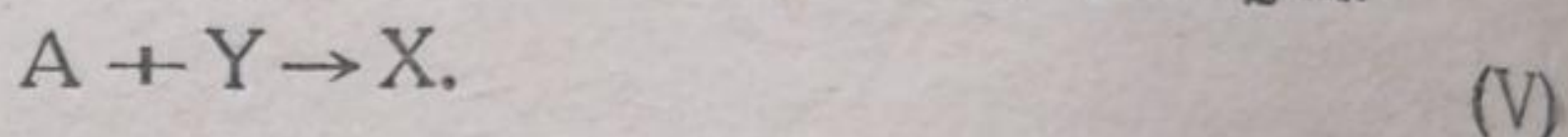
При добавлении к смеси углеводорода с кислородом перекиси в концентрации выше критической возрастет максимальная концентрация альдегида  $y_{max}$  и уменьшится время, требуемое для ее достижения. Тем самым становятся понятными результаты Неймана и Тутакина [5] относительно влияния добавки перекисей на возникновение горячего пламени. Изложенная простая схема может, таким образом, качественно полностью описать все явления, наблюдаемые при окислении высших углеводородов.



К сожалению, при количественной разработке она неизбежно должна сильно усложниться, так как отдельные стадии этой схемы в действительности сами представляют собою сложные процессы. Так, прежде всего окисление высших углеводов сопряжено с последовательной дегградацией молекулы, и должно сопровождаться появлением ряда перекисей и альдегидов постепенно уменьшающегося молекулярного веса; каждое из этих веществ обладает отличными от других кинетическими константами.

Далее, реакция (III), т. е. окисление альдегида, как показано многочисленными исследователями, является весьма сложным процессом, связанным с образованием перекисей и низших альдегидов; кинетика этого процесса не уступает по своей сложности кинетике самого окисления углеводов. Поэтому член  $k_3 au$  в уравнении (2) может писаться в таком виде только в грубом приближении, причем и в этом приближении величина  $k_3$  должна сложным образом зависеть от параметров.

Тот факт, что при окислении альдегидов образуются частично опять перекиси, мы должны отразить введением в нашу схему реакции:

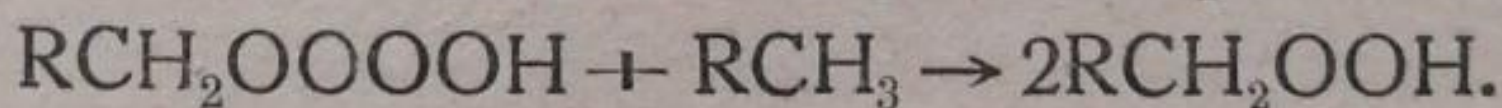
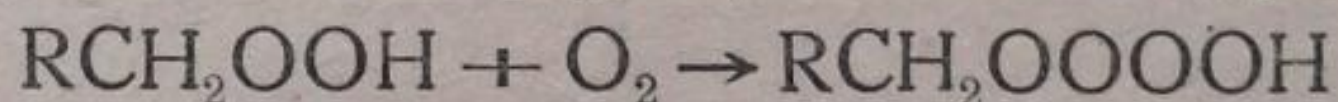


Эта реакция существенна для объяснения явлений, наблюдающихся при добавлении альдегидов к смеси углеводорода с кислородом во время периода индукции [6]. Она же объясняет и возможность распространения холодных пламен вне пределов воспламенения, так как приводит к появлению в уравнении кинетики члена квадратичного по отношению к концентрации активного продукта.

Наконец, реакция (IV), т. е. неавтокаталитический распад перекиси, может несомненно проходить гетерогенно, на стенках сосуда; но возможно, что параллельно этот процесс идет и гомогенно, в объеме. Реакция (III) также, повидимому, протекает как гомогенно, так и гетерогенно.

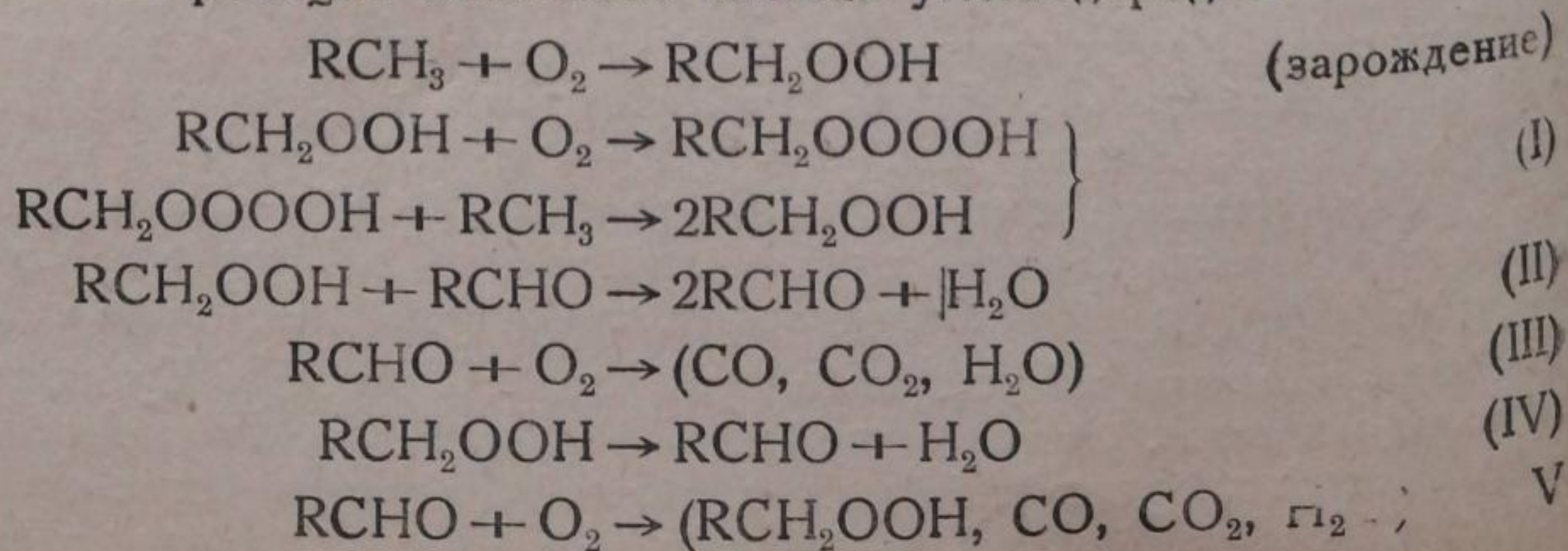
В заключение, остановимся на вопросе о механизме основного автокаталитического процесса (I). Возможно, что этот процесс представляет собою цепную реакцию с разветвляющимися цепями, идущую через какие-либо радикалы, в духе тех схем, которые до сих пор обычно писались для окисления углеводов. Нет, однако, никакой необходимости в столь сложных схемах. Автокатализ может быть гораздо проще и естественнее объяснен с точки зрения предложенной автором теории присоединения, согласно которой катализирующий продукт соединяется с одним из исходных веществ, образуя реакционно способное соединение, которое уже реагирует дальше.

Так, для реакции (I) мы можем предположить следующий механизм:



Этот механизм является, конечно, чисто гипотетическим, в отличие от схемы, излагавшейся выше, которая подкреплена обширным экспериментальным материалом.

Если принять эту гипотезу, то получим окончательно следующую схему механизма реакций окисления высших углеводов:





В этой схеме реакции (I), (II), (IV) являются элементарными стадиями, реакции (III), (V) — сложными процессами, близкими по своему механизму ко всему суммарному процессу.

Роль продуктов  $RCH_2OOH$ ,  $RCHO$  могут играть перекиси и альдегиды с разным числом звеньев в углеродной цепи радикала R. Поэтому каждая из реакций нашей схемы представляет собой в действительности совокупность нескольких параллельных реакций, которые могут обладать различными кинетическими характеристиками.

Ленинград  
Институт химической физики

Поступило в редакцию  
11 сентября 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Нейман, Acta Physicochimica URSS, 9, 527, 1938; Успехи химии, 7, 341, 1938.
2. Кейер, дипломная работа, ЛИИ, 1939.
3. Newitt a. Ternes, J. Chem. Soc. 1669, 1937.
4. Пищик, дипломная работа, ЛИИ, 1939.
5. Нейман и Тутакин, Acta Physicochimica URSS, 9, 861, 1938; Изв. Акад. наук СССР, ОМОН, 329, 1938.
6. Добринская, дипломная работа, ЛИИ, 1939.



## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3 В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛИЗОПРОПИЛКАЛИЯ

О. Мамонтова, А. Абкин и С. Медведев

Работы Циглера в области полимеризации бутадиена под влиянием металлического натрия и исследование кинетики этого процесса А. Абкиным и С. Медведевым показали, что полимеризация осуществляется в результате присоединения молекул мономера к связи  $C-Na$ . Возникновение этой связи, таким образом, является предварительной ступенью, в значительной степени определяющей скорость процесса в целом. Исследование кинетики этого процесса, как было установлено последними авторами, усложняется еще тем, что вследствие нерастворимости полимера в жидком бутадиене получаются по крайней мере две фазы (бутадиена и полимера), причем реакция протекает в самом полимере.

Поэтому существенный интерес представляет исследование полимеризации бутадиена в растворе, а также в присутствии соединения, в котором уже существует связь  $C-Na$ . При проведении реакции в растворе имеется еще то преимущество, что могут быть устранены не всегда поддающиеся точному учету различные факторы (неопределенность понятия о концентрации, сильное увеличение вязкости), имеющие место при проведении реакции в чистой жидкости.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании кинетики полимеризации бутадиена в растворе этилового эфира под влиянием фенилизопропилкалия.

### Экспериментальная часть

#### 1. Приготовление исходных продуктов

Бутадиен-1,3. Химически чистый бутадиен получался восстановлением тетрабромид бутадиена, подвергнутого тщательной очистке посредством пятикратной перекри-

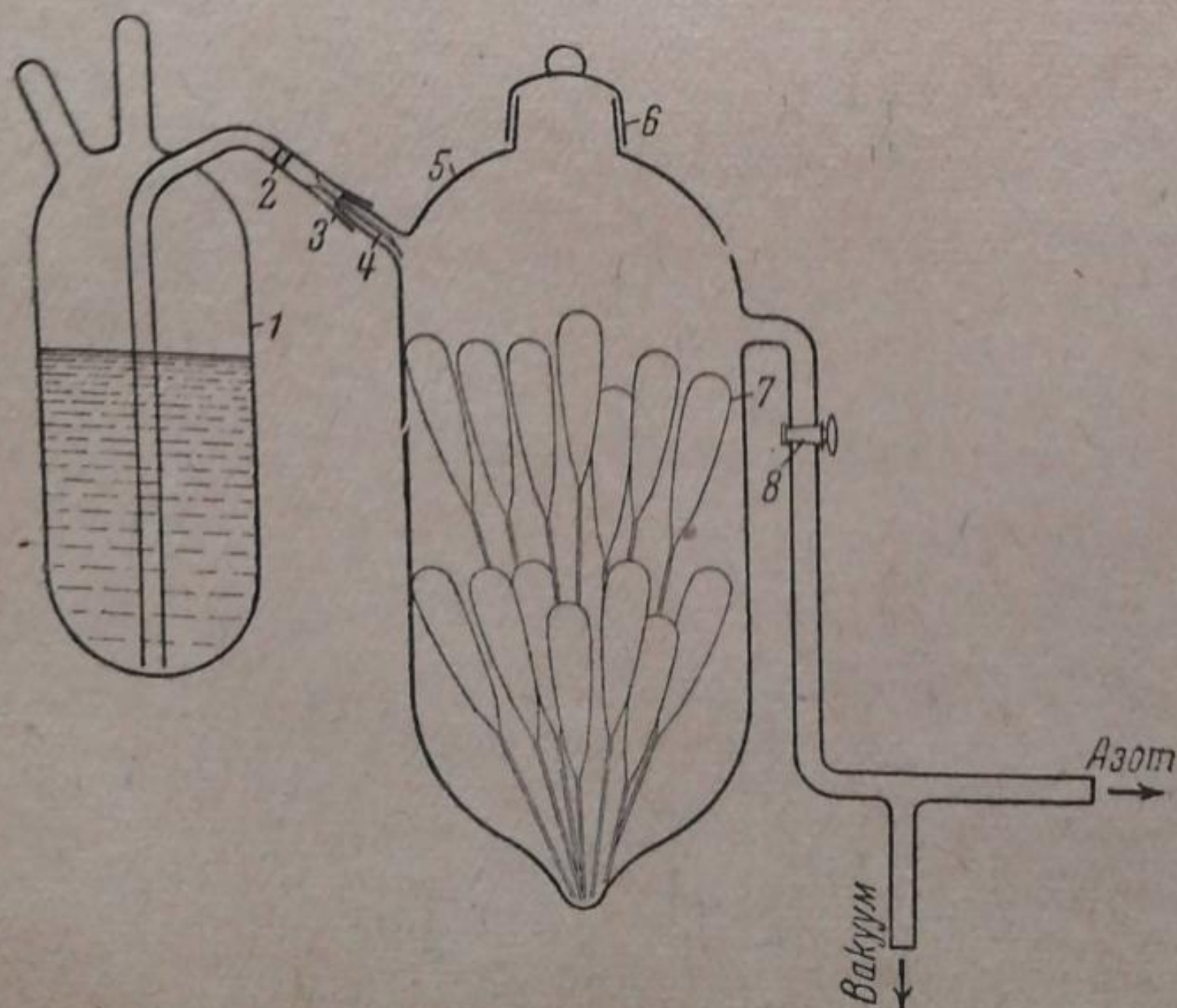


Рис. 1. Прибор для распределения раствора фенилизопропилкалия по ампулам. 1 — сосуд с раствором фенилизопропилкалия; 2 — стеклянный фильтр; 3 — шлиф; 4 — капиллярный отросток; 7 — тонкостенные ампулы



сталлизации из этилового спирта. Восстановление тетрабромида проводилось в атмосфере азота. Полученный бутадиен фракционировался и затем распределялся по ампулкам путем конденсации его паров [1].

Фенилизопропилкалий. Условия настоящей работы привели к необходимости видоизменить методику приготовления и хранения растворов фенилизопропилкалия, описанную Циглером и его сотрудниками [2].

Исследование приготовленных нами растворов 0,0653 и 0,0195 *N* показало, что при хранении их в течение 10—12 суток не наблюдается изменения титра.

Дополнительная очистка серного эфира производилась в присутствии бензофенона и металлического натрия. Сплав  $K + Na$  и фенилизопропиловый эфир вносились в сосуд с очищенным этиловым эфиром в токе азота. Сосуд встряхивался в течение 36—48 час. Распределение раствора фенилизопропилкалия по ампулам производилось в специальном сосуде (рис. 1), который соединялся с сосудом, содержащим раствор фенилизопропилкалия, таким образом, чтобы конец тонкостенного запаянного капиллярного отростка 4 находился на расстоянии 30—40 мм от шлифа в глубь соединительной трубки.

После повторного наполнения сосуда 5 чистым азотом<sup>1</sup> и эвакуирования его легким поворотом сосуда 7 вокруг шлифа отламывался капиллярный конец 4 вводной трубки, и раствор под давлением паров эфира и азота профильтровывался через стеклянную пористую пластинку в этот сосуд. Профильтрованный раствор заполнял ампулы после осторожного впуска в сосуд азота. Ампулы извлекались из сосуда в сильном токе азота и быстро перепаяивались в капиллярной части.

Концентрация фенилизопропилкалия определялась титрованием. Связанный калий определялся по Фольгарту, а количество разложившегося фенилизопропилкалия — ацидиметрически [3]. Общее количество раствора в каждой ампуле определялось взвешиванием.

## 2. Аппаратура и методика

Аппаратура для изучения полимеризации бутадиена в растворе серного эфира в присутствии фенилизопропилкалия была устроена таким образом (рис. 2), что на ней можно

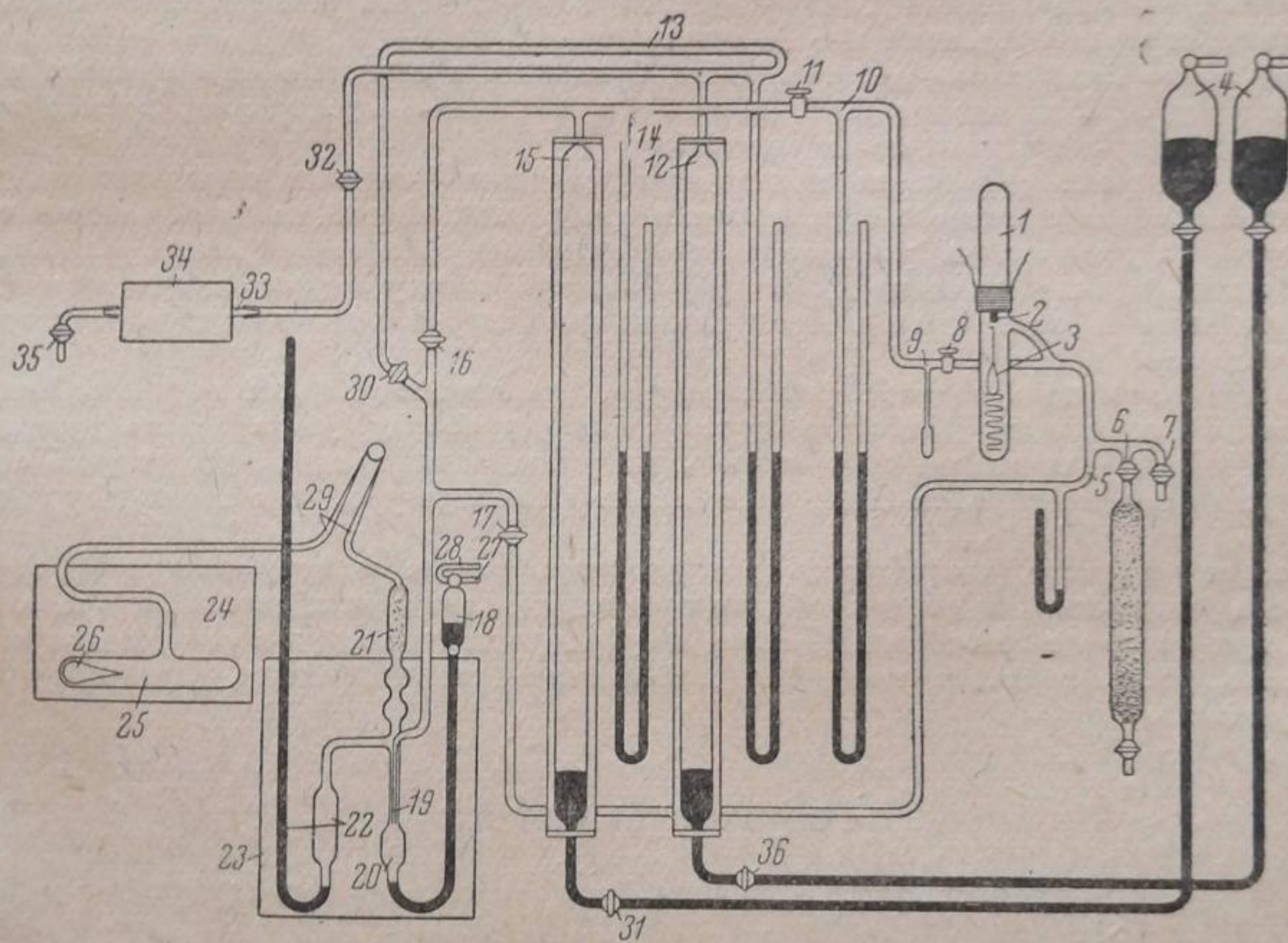


Рис. 2. Прибор для изучения кинетики полимеризации бутадиена. 1 — патрон для бутадиена; 2 — электромагнитная катушка; 3 — ампула с бутадиеном; 4 — резервуары со ртутью; 12, 15 — бюретки для бутадиена и азота; 23 и 24 — термостаты; 25 — реакционный сосуд; 26 — ампула с фенилизопропилкалием; 29 — стеклянная спираль; 21 — золоченая пемза; 19 — капиллярный отросток; 18 — резервуар для ртути; 34 — печь для восстановленной меди; 22, 14, 5 — манометры

<sup>1</sup> Очистка азота во всех случаях, когда это было связано с приготовлением или применением металлоорганических соединений, а также с подготовкой установки для проведения реакции полимеризации, производилась пропусканием через щелочной раствор пирогаллола, крепкую серную кислоту, колонку с металлическим натрием в виде проволоки и трубку (около 1 м длиной) с восстановленной медью. Колонки со щелочным раствором пирогаллола и  $H_2SO_4$  были снабжены стеклянными фильтрами, пропускающими газ в виде мелких пузырьков, что способствовало более полной очистке азота.



было проводить наблюдения над ходом полимеризации волюметрически (при постоянном давлении), причем опыты могли проводиться в интервале давлений от 530 мм Hg до атмосферного. Для предохранения от попадания в измерительную часть установки 15 паров серного эфира, реакционный сосуд соединялся с ней при помощи ртутного затвора, устройство которого видно на рис. 2. Соединение реакционного сосуда 25 с измерительной частью установки (бюретка 15) осуществлялось при помощи тонкостенной, эластичной стеклянной спирали 29, пропускная способность которой обычно превышала 120 см<sup>3</sup> в минуту (при разности давлений в 100—200 мм Hg). Ртутный манометр 22, регистрировавший давление в реакционном сосуде, соединялся с затвором укороченным коленом и вместе с ним находился в термостате 23, температура которого поддерживалась выше температуры реакционного сосуда. Аппаратура была устроена таким образом, что она позволяла вводить в прибор 7 ампулы с бутадиеном, не прерывая процесса полимеризации. После тщательной промывки установки чистым азотом и эвакуирования ее до высокого вакуума, при помощи электромагнитной разбивалки отламывался капиллярный конец ампулы с бутадиеном, предварительно охлажденный смесью твердой углекислоты с ацетоном.

Энергичным встряхиванием реакционного сосуда [куда предварительно вводилось 5—6 см<sup>3</sup> (760 мм Hg и 0° С) бутадиена] разбивалась ампула с фенилизопропилкалем 26 и закрывался ртутью нижний конец вводящей бутадиен трубки 19 ртутного затвора.

Измерение скорости процесса начиналось при минимальном парциальном давлении бутадиена. После установления стационарного состояния скорость процесса замерялась при данном давлении в течение нескольких минут. Затем парциальное давление бутадиена в реакционном сосуде увеличивалось, и снова замерялась скорость процесса. Обычно в течение опыта удавалось сделать измерения при пяти-шести различных давлениях бутадиена. Изучение скорости процесса при нескольких концентрациях бутадиена с одной и той же порцией раствора фенилизопропилкалия позволяло получать воспроизводимые результаты.

Влияние поверхности на скорость процесса полимеризации исследовалось посредством введения в реакционный сосуд стеклянных колец.

Опыты для определения температурного коэффициента реакции проводились при одной концентрации бутадиена и трех температурах.

Отсутствие данных по растворимости бутадиена в серном эфире привело к необходимости изучить поведение этой системы в области концентраций, применявшихся нами при постановке кинетических опытов.

Количество растворившегося при данном давлении бутадиена определялось, путем установления его процентного содержания в пробе газа, взятой из реакционного сосуда после того как устанавливалось равновесие между жидкой и газообразной фазами. Анализ бутадиена производился по Дэвису [4]. Разность между общим количеством введенного бутадиена и найденным в газообразной фазе выражала количество растворившегося бутадиена.

Исследование производилось в аппаратуре, применявшейся для изучения кинетики процесса полимеризации. Для этого к реакционному сосуду припаивались два цилиндрических сосуда для отбора проб газа. Для устранения конденсации паров серного эфира цилиндры находились при более высокой температуре, чем температура термостата.

Следует отметить, что емкость реакционного сосуда и сосудов для отбора проб была мала относительно объема взятого эфира (в газообразном состоянии), и, следовательно, при переводе газообразной смеси из реакционного сосуда в сосуды для анализа равновесие, установившееся между жидкой и газообразной фазами, заметным образом не нарушалось.

## Результаты опытов

### 1. Изучение растворимости бутадиена в серном эфире

Результаты, полученные нами для системы эфир — бутадиен, показали, что в изученном интервале концентраций наблюдается сравнительно малое отклонение от закона Рауля, причем это отклонение является отрицательным. Из рис. 3, где приведены результаты изучения растворимости бутадиена в серном эфире при 25° С, видно, что экспериментальные данные для растворимости несколько превышают таковые для идеальной системы. Коэффициент отклонения от закона Рауля, вычисленный из отношения угла наклона экспериментальной и теоретической прямой, равен 1,25. Некоторый разброс точек на экспериментальной прямой объясняется ошибками аналитического определения бутадиена. В связи с тем, что опыты для определения температурного коэффициента реакции проводились в малом диапазоне температур, отклонение от закона Рауля в этой области температур можно считать постоянным. Во всех случаях



молекулярные объемы бутадиена для различных парциальных давлений вычислялись по формуле [5]:

$$v = 22,41 [1 - 0,000044 (p - 100)],$$

где  $p$  — парциальное давление в мм Hg.

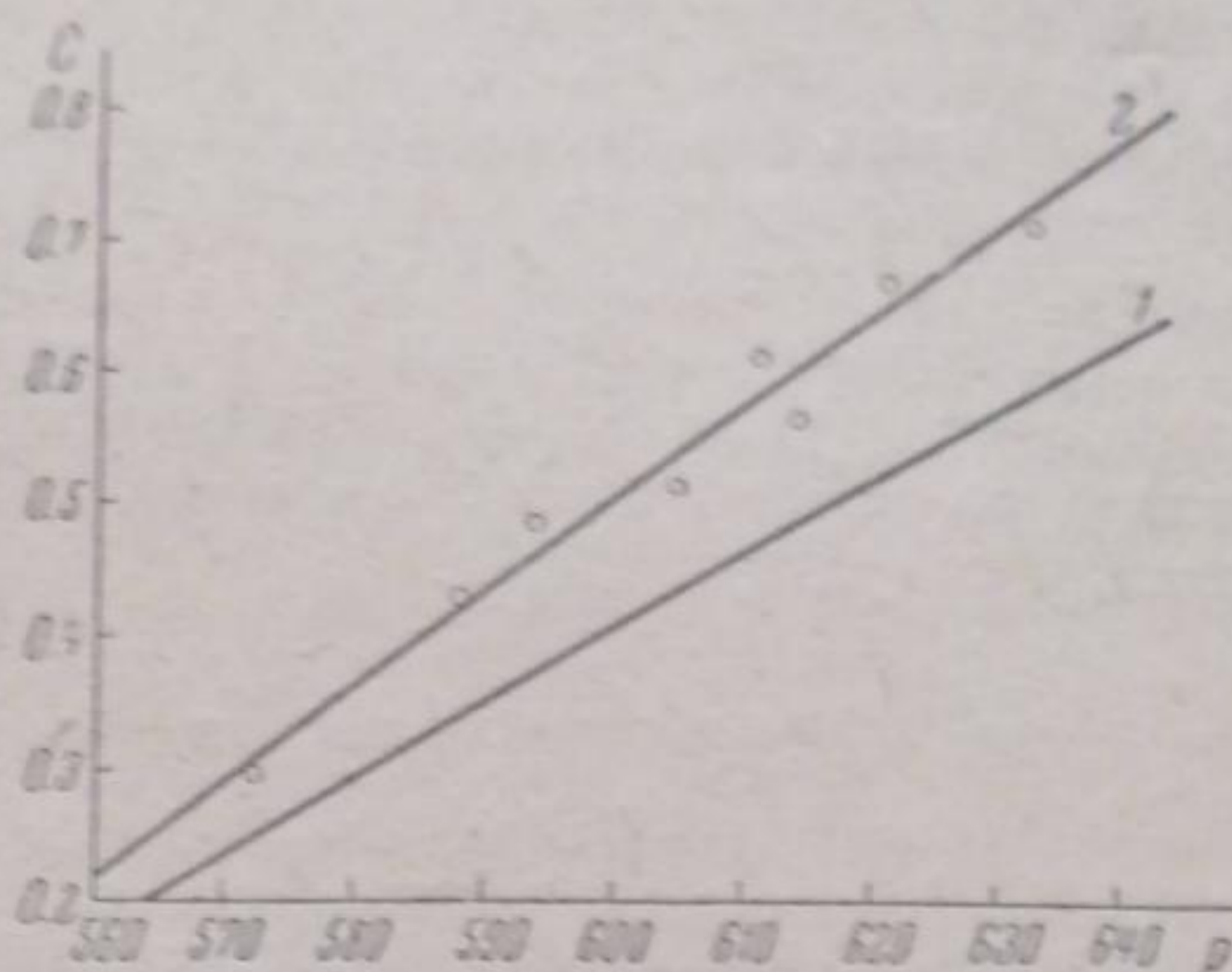


Рис. 3. Зависимость растворимости бутадиена в серном эфире от общего давления в системе.  $C$  — концентрация бутадиена в молях на литр раствора.  $P$  — давление в системе (в мм Hg), 1 — вычислен. по закону Рауля и 2 — эксперимент.

## 2. Кинетика полимеризации бутадиена

Изучение кинетики полимеризации бутадиена проводилось при постоянном давлении. В связи с этим константа получалась в результате непосредственных измерений по бюретке количества израсходованного газообразного бутадиена, отнесенного к единице объема раствора фенил-изопропилкалия. Общее весовое количество раствора в течение процесса полимеризации возрастает за счет образования полимера и в продолжительных опытах достигает 10—17%<sup>1</sup>. Объем при этом, однако, изменяется лишь незначительно (вследствие большой разницы в удельных весах эфира и полимера), и в опытах, проводившихся относительно длительное время, составляет не более 5%. Следовательно, концентрация при этом существенно не изменяется. Это подтверждается опытами, в которых процесс полимеризации проводился при постоянной концентрации бутадиена в течение нескольких часов. Несмотря на то, что увеличение объема раствора достигало в некоторых случаях 9%, скорость полимеризации в указанных условиях оставалась в течение всего процесса постоянной.

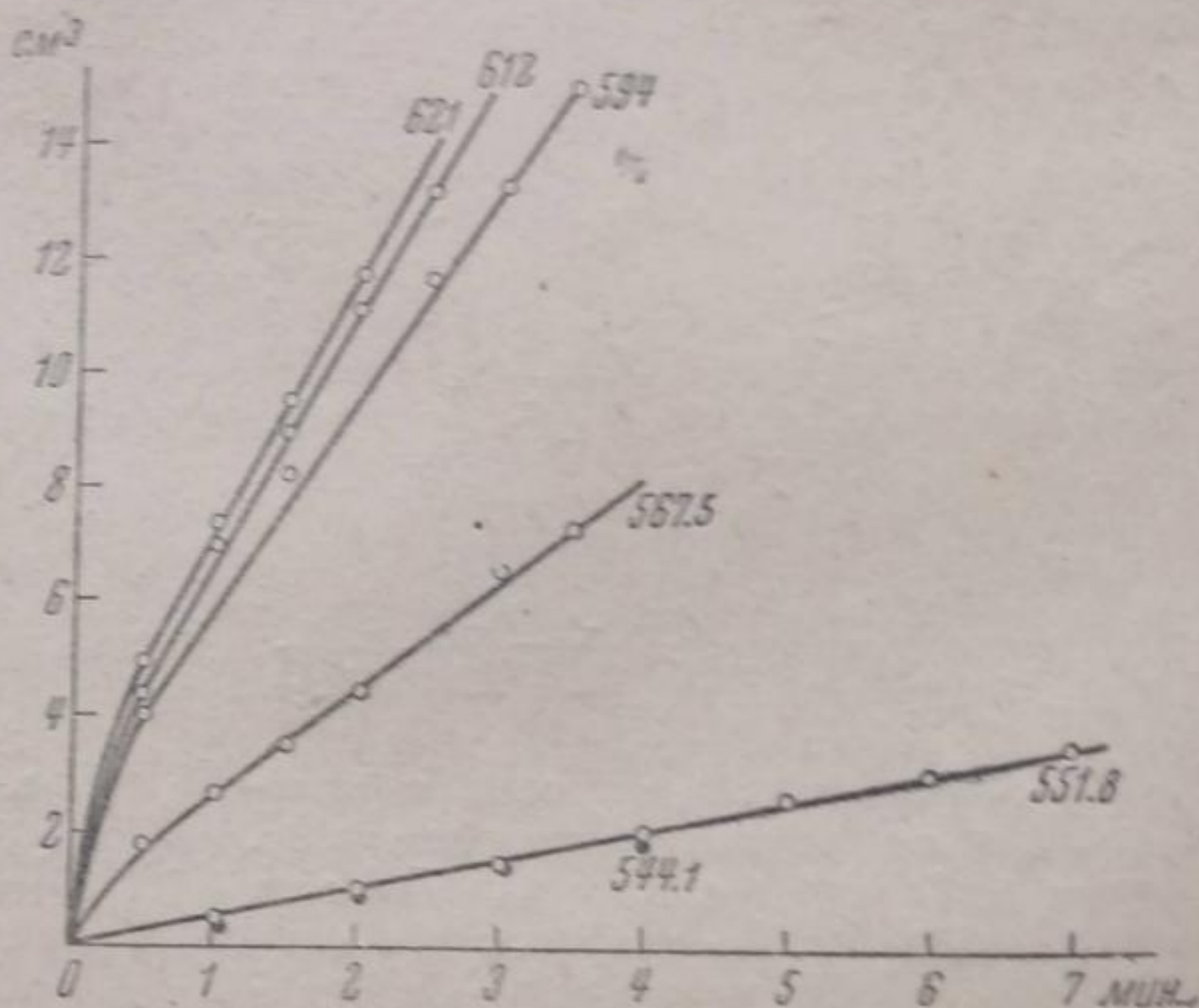


Рис. 4. Количество прореагировавшего бутадиена в зависимости от времени для различных давлений в системе

На рис. 4 приведены результаты опыта, в котором процесс полимеризации проводился при разных концентрациях бутадиена, причем при переходе от больших концентраций бутадиена к малым и обратно (на рис. 4 черные точки) скорость процесса полностью воспроизводилась. Аналогичные закономерности наблюдались и в остальных опытах. Следует отметить, что получение воспроизводимых результатов было

<sup>1</sup> Полимеризация бутадиена в присутствии фенил-изопропилкалия приводит к образованию относительно низкомолекулярных соединений.



возможно лишь при постановке опытов в растворе фенилизопропилкалия, содержащегося в одной и той же ампулке.

При работе с растворами фенилизопропилкалия, содержащегося в разных ампулках, полной воспроизводимости не получалось, что вполне понятно, так как весьма трудно получить вполне идентичные растворы фенилизопропилкалия в различных ампулках. Тем не менее это ни в какой мере не сказывалось на воспроизводимости общих закономерностей в опытах, поставленных при прочих равных условиях (температура, концентрация бутадиена, концентрация фенилизопропилкалия, величина поверхности и т. д.).

При впуске бутадиена в реакционный сосуд наблюдалось весьма быстрое исчезновение окраски раствора фенилизопропилкалия. Окраска появлялась вновь через 30—50 мин. после прекращения подачи в реакционный сосуд бутадиена.

#### а) Зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена

Опыты проводились в интервале концентраций от 0,0349 моля до 0,7396 моля бутадиена на литр раствора; концентрация бутадиена менялась, таким образом, приблизительно в 20 раз.

На рис. 4 приведены типичные кривые для опытов этой серии. Почти во всех случаях падение скорости заканчивается через 1—2 мин., после чего скорость остается постоянной (при постоянной концентрации бутадиена). Этот период связан с растворением бутадиена в серном эфире и продолжается до установления равновесия между жидкой и газовой фазами.

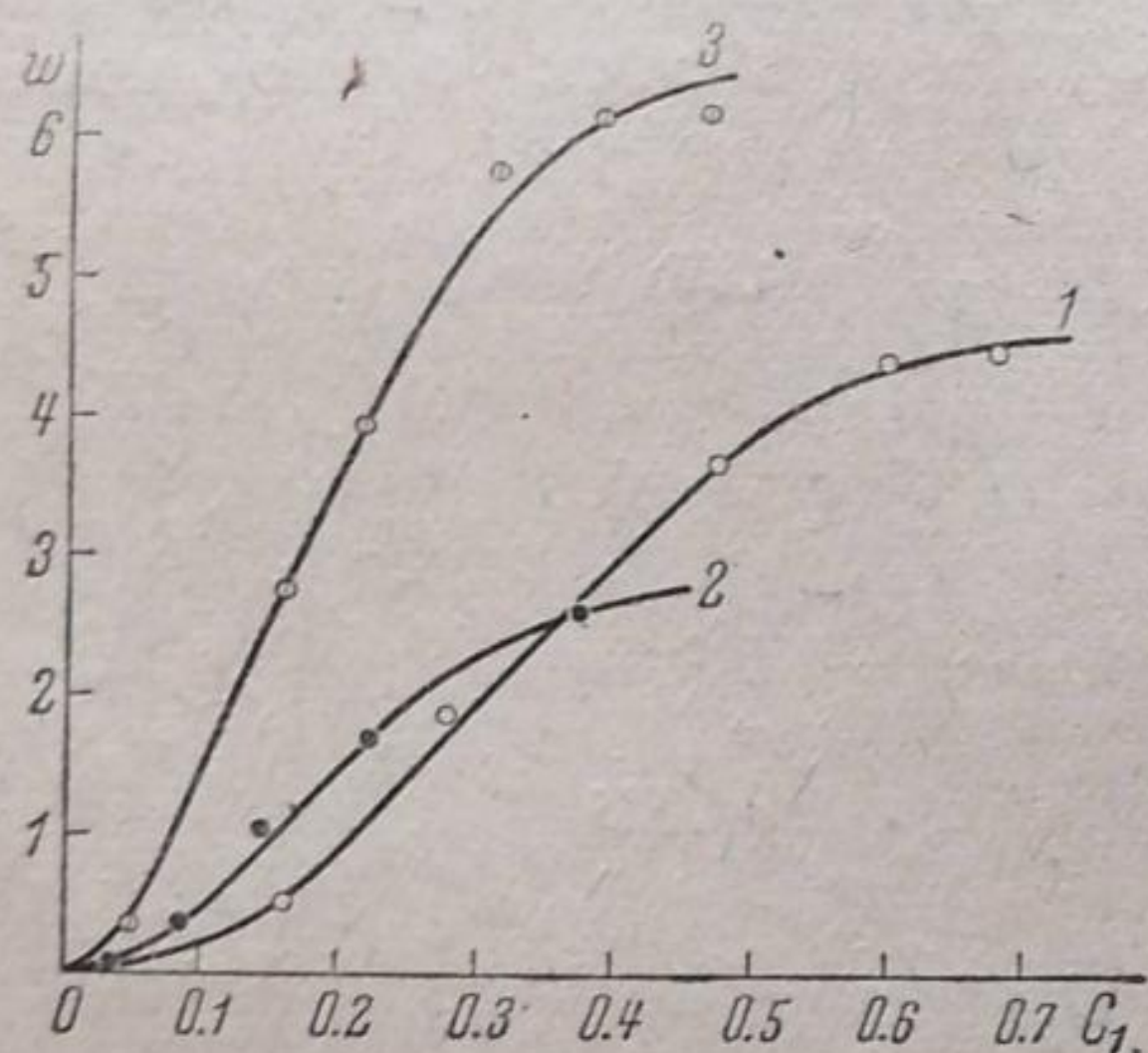


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена.  $w$  — количество бутадиена (в  $\text{см}^3$  газа при норм. усл.), прореагировавшего в 1 мин. на  $1 \text{ см}^3$  раствора;  $C_1$  — концентрация бутадиена в моль/л раствора; 1 — концентрация катализатора в моль/л раствора = 0,019; 2 — концентрация катализатора в моль/л раствора = 0,0098; 3 — концентрация катализатора в моль/л раствора = 0,0349

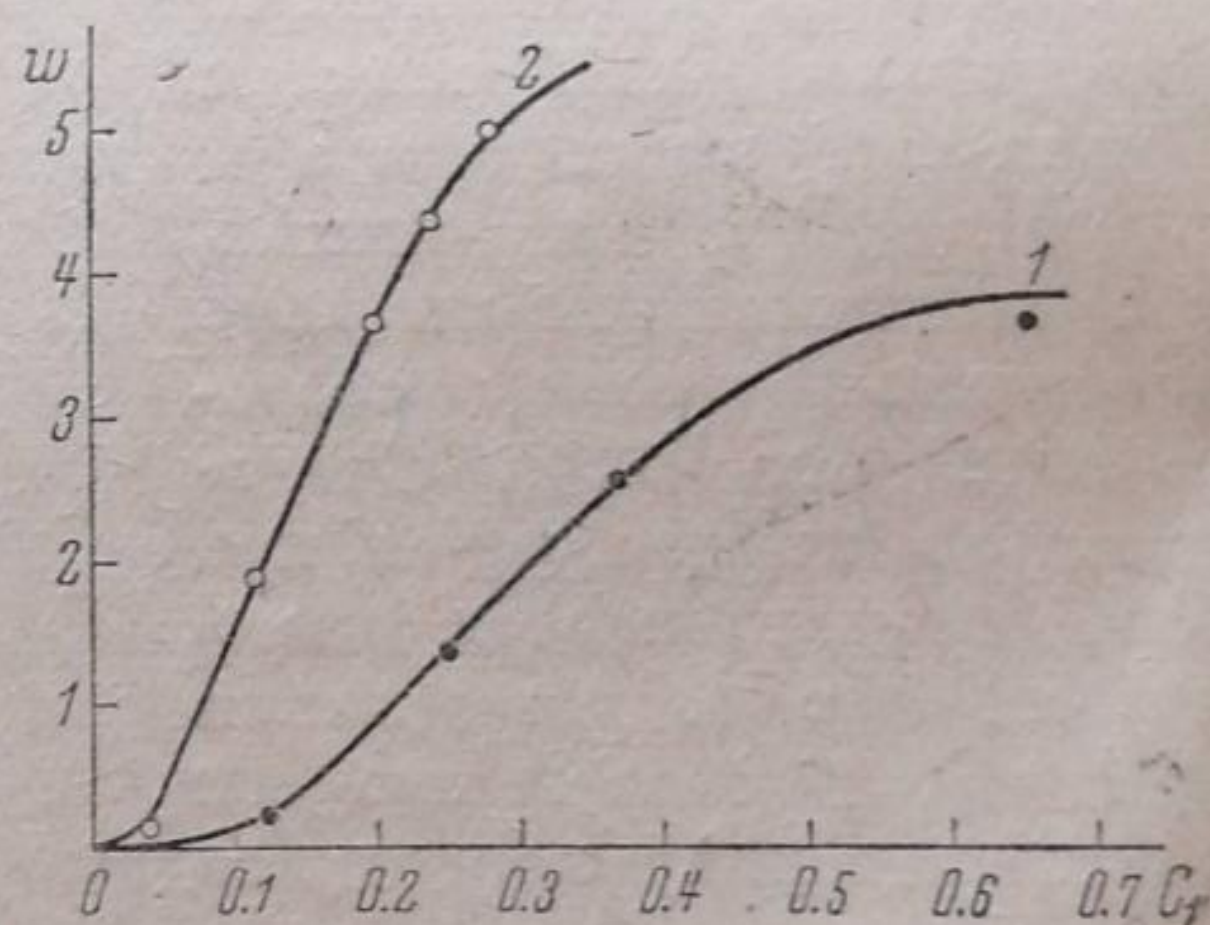


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена. 1 — концентрация катализатора в моль/л раствора = 0,019; 2 — концентрация катализатора в моль/л раствора = 0,065

Средние скорости определялись по углу наклона прямых в той части, где процесс протекал стационарно.

Рис. 5 и 6, характеризующие зависимость скорости процесса от концентрации бутадиена, показывают, что эта зависимость выражается S-образной кривой.

Во всех проведенных опытах падение скорости не может быть отнесено за счет увеличения вязкости раствора или разложения металлоорганических соединений, так как возвращение от максимальных концентраций, при которых скорости мало изменяются с концентрацией



бутадиена, к начальным показывает полную воспроизводимость результатов опыта (см. рис. 4, черные точки).

### б) Зависимость скорости процесса от концентрации фенилизопропилкалия

В опытах были применены следующие концентрации фенилизопропилкалия в моль/л:

0,0098	0,0349
0,0154	0,0653
0,0195	

Несмотря на то, что нами были предприняты все возможные меры для получения воспроизводимых результатов, выяснить влияние концентрации фенилизопропилкалия не удалось. Растворы, несмотря на весьма точно определяемое количество фенилизопропилкалия, содержат неопределенное и неучитываемое количество примесей (кумол, изомасляная кислота и т. д.), которые нарушают воспроизводимость. Устранение этих примесей вследствие малой устойчивости фенилизопропилкалия является почти неразрешимой задачей.

### в) Влияние поверхности на скорость процесса

Рис. 7 характеризует зависимость скорости от концентрации бутадиена в присутствии поверхности, увеличенной в 2 раза относительно поверхности сосуда. Эти опыты были поставлены в связи с результатами, полученными в лаборатории при изучении полимеризации хлоропрена в растворе дибутилфталата [6]. В этой работе было показано, что одним из факторов, определяющих скорость процесса, является поверхность реакционного сосуда. Выяснение этого вопроса в нашем случае было также необходимо, особенно в связи с наблюдавшимся падением скорости процесса при повышенных концентрациях бутадиена.

На рис. 7 представлены результаты опытов, поставленных в присутствии стеклянной поверхности, большей в 2 раза, чем поверхность самого сосуда. Координаты: скорость — концентрация бутадиена.

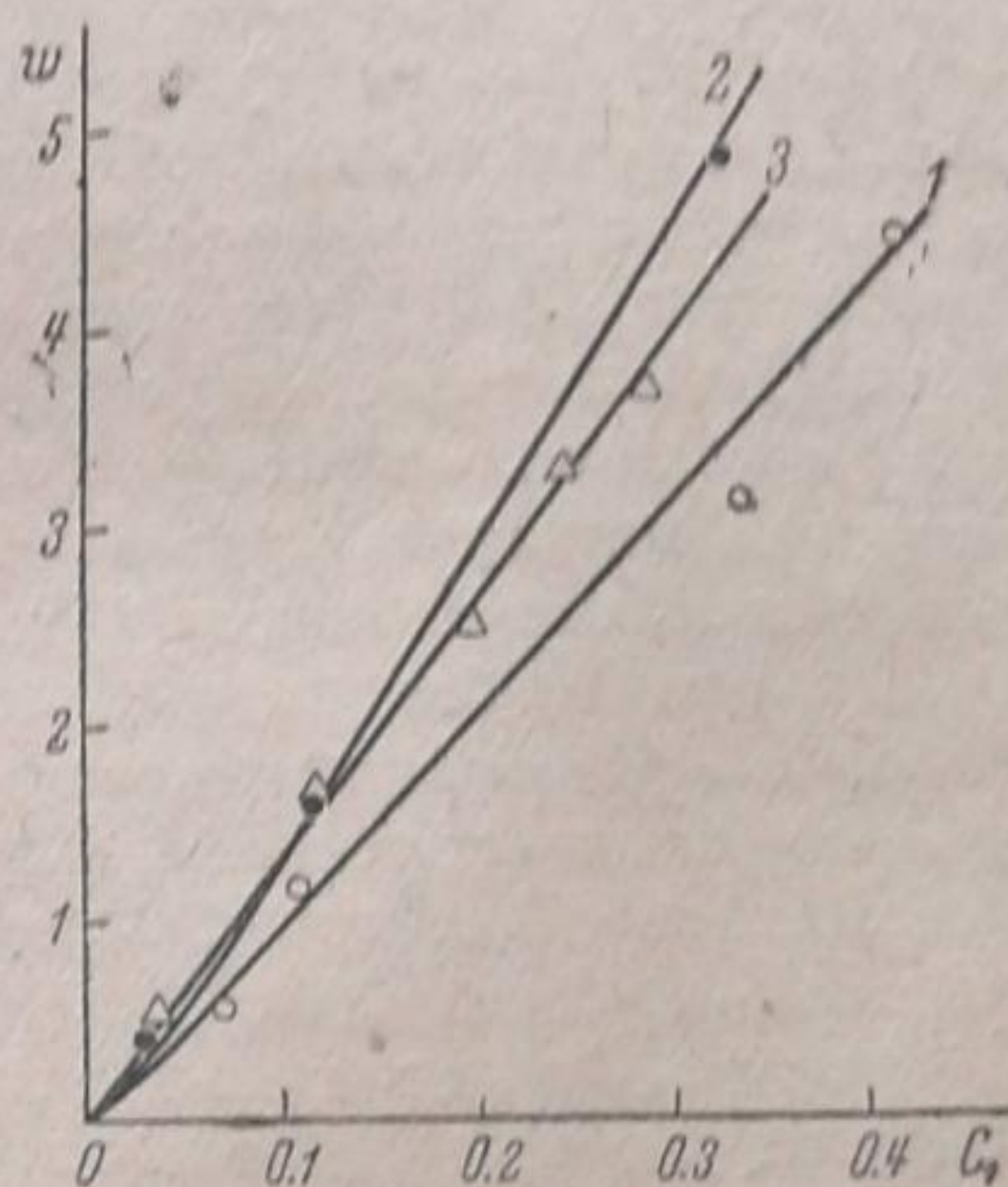


Рис. 7. Зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена в сосуде с удвоенной поверхностью. 1 — концентрация катализатора в моль/л раствора = 0,0151; 2 — концентрация катализатора в моль/л раствора = 0,0653; 3 — концентрация катализатора в моль/л раствора = 0,0653

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации от температуры

№ опыта	Температура °C	P, мм	C, моль/л	ω, см <sup>3</sup> /мин	E, Кал	E, Кал (среднее)
1	5	245	0,02234	0,51	6,756	7,6
	15	376,7	0,02234	0,78	8,437	
	25	559,4	0,02234	1,28		

P — общее давление в системе; C — концентрация бутадиена; ω — скорость процесса; E — энергия активации вошедшего в реакцию бутадиена



Из рис. 7 видно, что обычно S-образная форма этих кривых здесь отсутствует, и зависимость между скоростью и концентрацией приближенно может быть выражена прямой линией.

Эти опыты показывают, что и в данном случае часть актов, из которых состоит общий процесс полимеризации, протекает на поверхности. Вместе с тем следует отметить, что ожидаемой пропорциональности между скоростью и величиной поверхности не наблюдается.

### Обсуждение результатов

При полимеризации бутадиена в присутствии фенилизопропилкалия наблюдаются следующие явления.

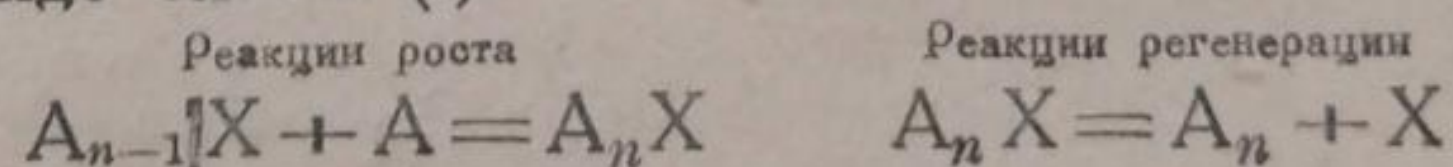
1. Вишнево-красная окраска фенилизопропилкалия почти моментально исчезает, как только в раствор вводится бутадиен. После окончания реакции, когда весь бутадиен прореагировал, окраска возникает вновь. Это говорит о том, что фенилизопропилкалий с бутадиеном быстро образует новое неокрашенное соединение.

2. Если в одном и том же опыте производить измерения скоростей, постепенно повышая концентрацию бутадиена, то скорости при этом увеличиваются. При возвращении к одной из прежних концентраций ранее наблюдаемая скорость полностью воспроизводится. Та же картина получается, если замеры вести в обратном порядке.

Это показывает, что при полимеризации бутадиена в этих условиях не возникают какие-либо вещества, влияющие на скорость полимеризации и количество (концентрация) активной формы, в которой находится фенилизопропилкалий, остается неизменным. Отсюда следует, что фенилизопропилкалий является катализатором в полном смысле этого слова.

Абкин и Медведев, основываясь на опытах Циглера и на результатах собственных кинетических исследований, показали, что каталитический эффект металлического натрия при полимеризации бутадиена связан с возникновением новой активной C—Na связи. Поэтому в данном случае можно было думать, что эта активная связь (C—K) вносится в систему в виде фенилизопропилкалия. Таким образом, применяемый эфирный раствор фенилизопропилкалия представлял бы раствор готовых „активных центров“, и измеряемая скорость отвечала бы скорости „роста“ полимерной частицы. Подобное представление как будто нашло себе дальнейшее подтверждение в весьма малом значении для кажущейся энергии активации общего процесса полимеризации (7500 кал, табл. 1).

В соответствии с этим весь процесс полимеризации можно было бы представить в виде схемы (I):



где A — бутадиен, X — фенилизопропилкалий,  $A_n$  — продукты полимеризации.

Решение уравнений этой схемы по методу стационарных состояний приводит к следующему выражению скорости полимеризации:

$$w = k[A][X_0], \quad (1')$$

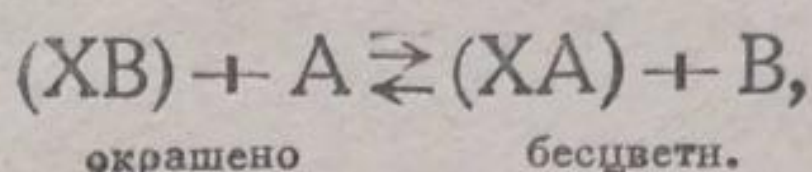
т. е. скорость процесса пропорциональна концентрации бутадиена и начальной концентрации фенилизопропилкалия. Однако этот вывод находится в резком противоречии с опытом, как это видно из рис. 4, где представлена зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена. Эта зависимость выражается S-образной кривой. Противоречие между опытом и полученным выводом показывает, что процесс протекает значительно сложнее, чем по этой схеме.

Очевидно, что прежде всего предположение о том, что фенилизопропилкалий сам по себе является „активным центром“ и вследствие этого



после очень малого промежутка времени находится в виде бутадиенокалиевых соединений, является неверным.

Циглер [7], исследуя реакцию полимеризации бутадиена в присутствии трифенилметилнатрия, нашел, что только ничтожная часть от внешнего катализатора участвует в превращении. Большая же часть находится в свободном состоянии. Правда, в этом случае, окраска, свойственная трифенилметилнатрию, при полимеризации остается неизменной. Трудно думать, однако, что действие фенилизопропилкалия принципиально отличается от действия трифенилметилнатрия. Исчезновение окраски в первом случае следует скорее объяснить образованием лабильного соединения с бутадиеном. В самом деле, при отгонке растворителя из эфирного раствора фенилизопропилкалия остается бесцветное вещество. Следовательно, окраска является свойством его эфирного раствора или вернее свойством его соединений с эфиром, а не обуславливается самим фенилизопропилкалием. Таким образом, можно предположить, что в присутствии бутадиена возможное равновесие

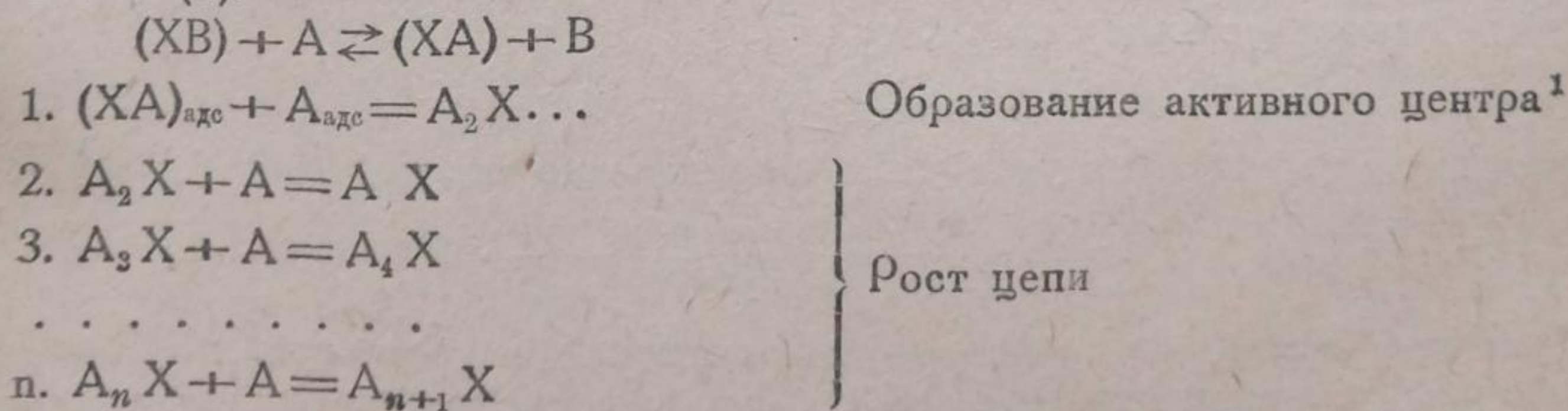


где (XB) — соединение фенилизопропилкалия с эфиром, (XA) — соединение фенилизопропилкалия с бутадиеном, (X) — фенилизопропилкалий — сильно сдвинуто в сторону правой части. В случае трифенилметилнатрия это равновесие должно быть сдвинуто в сторону левой части уравнения. Таким образом, быстрое исчезновение окраски не может служить отправным кинетическим признаком, а говорит только о наличии некоторого изменения первоначального состояния фенилизопропилкалия. Другими более медленными процессами определяется кинетика полимеризации.

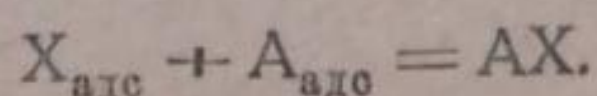
Кроме того в этой схеме не учитывается действие поверхности реакционного сосуда. К сожалению, отсутствие воспроизводимости опытов, поставленных с различными растворами фенилизопропилкалия, не позволяет строго количественно учесть это влияние. Тем не менее самый факт этого влияния не вызывает никаких сомнений.

Несмотря на отсутствие количественной воспроизводимости в наших опытах, все же можно констатировать, что между скоростью реакции и размером поверхности нет простой пропорциональной зависимости, что должно было бы иметь место, если бы только образование активных центров происходило на поверхности, а рост цепи совершался в объеме. Здесь так же, как и при полимеризации хлоропрена [6], следует принять, что обрыв цепи (регенерация катализатора) совершается и на поверхности и в объеме.

Вышеприведенные факты можно представить в виде следующей схемы (II).

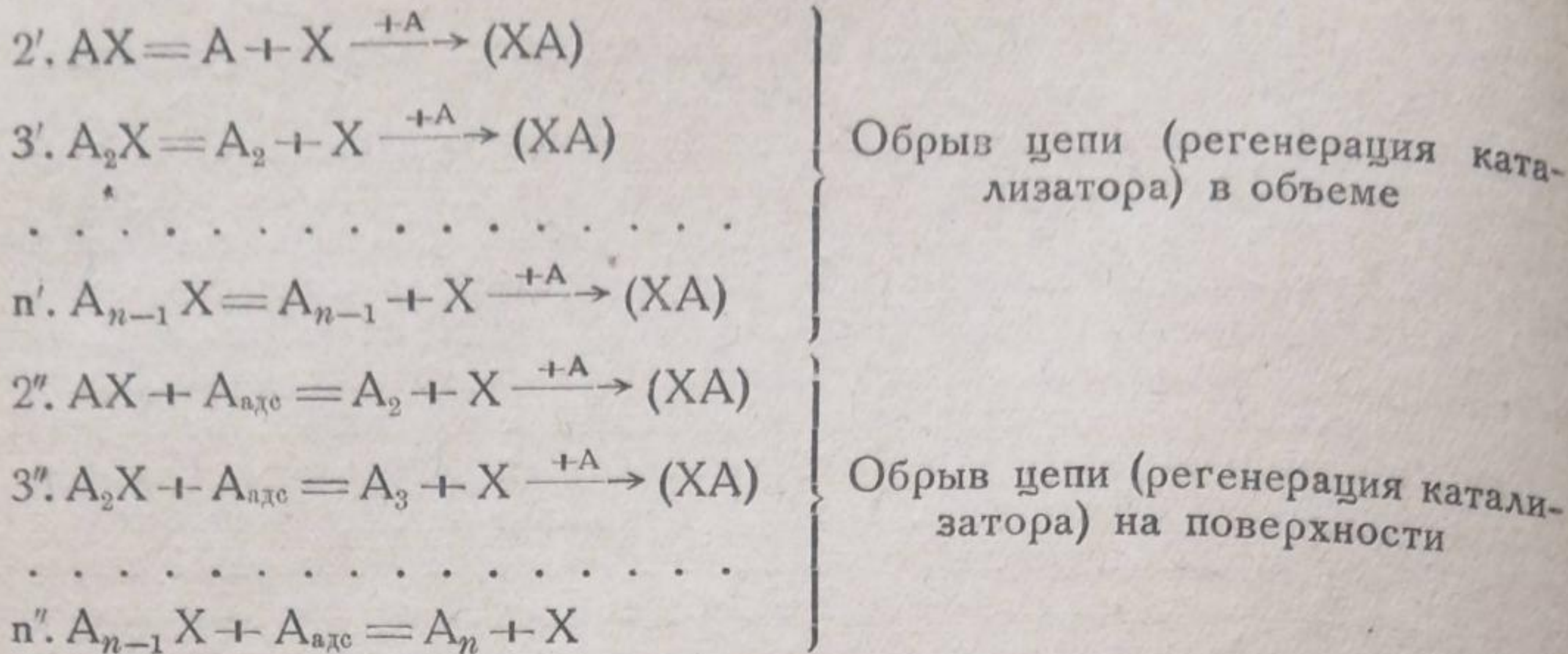


<sup>1</sup> Весьма вероятен также следующий механизм для реакции образования активного центра на поверхности. При эффективном соударении лабильного комплекса (XA) с поверхностью происходит распад  $(XA) = X_{адс} + A$ , причем X связывается поверхностью, бутадиен же остается в объеме. Тогда активный центр будет AX, который образуется в результате:



В этом случае все дальнейшие рассуждения и выводы сохраняют свое значение.





Здесь: А — бутадиен, Х — катализатор (фенилпропилкалий), В — эфир,  $A_2X$  — начальный активный центр, (ХВ) и (ХА) — соединения фенилпропилкалия с эфиром и соответственно с бутадиеном,  $A_3X$ ,  $A_4X$  и т. д. — растущие полимерные частицы,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_n$  — полимеры со степенью полимеризации 2, 3 ... n.

Таким образом, эта схема предполагает, что образование начального активного центра  $A_2X$  происходит на поверхности в результате реакции между адсорбированными молекулами фенилпропилкалия и бутадиена. Регенерация катализатора происходит двояким образом: в объеме — мономолекулярно и на поверхности — при взаимодействии с адсорбированным бутадиеном.

Скорость образования начальных активных центров согласно адсорбционной теории Лэнгмюра может быть выражена следующим образом:

$$w_0 = a \delta_1 \delta_2, \tag{1}$$

где  $a$  — коэффициент, показывающий, какая доля из общего числа соседних положений молекул А и Х на поверхности ведет к реакции;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — часть общей поверхности, занятая молекулами А и Х.

В состоянии адсорбционного равновесия

$$a_1 z_1 \delta_0 = \nu_1 \delta_1, \tag{2}$$

$$a_2 z_2 \delta_0 = \nu_2 \delta_2, \tag{3}$$

где  $\delta_0$  — доля свободной поверхности,  $a_1$  и  $a_2$  — коэффициенты, показывающие долю от общего числа молекул А соответственно Х, попадающих на поверхность, которая удерживается на ней;  $z_1$  и  $z_2$  — число молекул А и Х, ударяющихся об единицу поверхности в единицу времени;  $\nu_1$  и  $\nu_2$  — число молекул А и Х, покидающих в единицу времени единицу поверхности, полностью занятую этими молекулами. Если  $w_0$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_0$  отнести к единице поверхности, то

$$\delta_1 + \delta_2 + \delta_0 = 1. \tag{4}$$

Решая вышеприведенные уравнения относительно  $w_0$ , получаем

$$w_0 = \frac{a \nu_1 \nu_2 a_2 z_2 a_1 z_1}{[\nu_1 (\nu_2 + a_2 z_2) + \nu_2 a_1 z_1]^2}. \tag{5}$$

Обозначим объемную концентрацию активных центров через  $n$ . Изменение этой концентрации во времени согласно схеме второй будет

$$\frac{dn}{dt} = w_0 \Theta - k_2 \delta_1 \Theta_n - k_3 n = 0, \tag{6}$$

$\Theta$  — общая поверхность,  $k_2$  и  $k_3$  — константы скоростей соответствующих реакций обрыва (регенерации). Из уравнения (6) определяем  $n$ :

$$n = \frac{w_0 \Theta}{k_2 \delta_1 \Theta + k_3}, \tag{7}$$



причем

$$\delta_1 = \frac{v_2 a_1 z_1}{v_1 (v_2 + a_2 z_2) + v_2 a_1 z_1} \quad (7')$$

Общая скорость процесса полимеризации  $w$  будет равна

$$w = -\frac{d[A]}{dt} = knc_1, \quad (8)$$

где  $k$  — константа скорости роста,  $c_1$  — концентрация бутадиена.

Принимая во внимание, что  $z_1$  и  $z_2$  пропорциональны объемным концентрациям бутадиена ( $c_1$ ) соответственно фенилизопропилкалия ( $c_2$ ), т. е.  $z_1 = \beta_1 c_1$  и  $z_2 = \beta_2 c_2$ , из уравнений (5), (7), (7') и (8) получаем следующее выражение для скорости реакции:

$$w = \frac{k'_1 c_1^2}{1 + k'_2 c_1 + k'_3 c_1^2}, \quad (9)$$

где

$$\left. \begin{aligned} k'_1 &= \frac{k a v_2 \beta_2 a_2 c_2 \beta_1 \Theta a_1}{k_3 v_1 (v_2 + \beta_2 a_2 c_2)^2} \\ k'_2 &= \frac{v_2 (k_2 \Theta + 2k_3) \beta_1 a_1}{k_3 v_1 (v_2 + \beta_2 a_2 c_2)} \\ k'_3 &= \frac{v_2^2 (k_2 \Theta + k_3) a_1^2 \beta_1^2}{k_3 v_1^2 (v_2 + \beta_2 a_2 c_2)^2} \end{aligned} \right\} \quad (9')$$

Уравнение (9) может быть непосредственно использовано для экспериментальной проверки предположений, положенных в основу второй схемы. При выполнении расчетов по уравнению (9) оказалось, что  $k'_2$  мало по сравнению с  $k'_3$  и поэтому членом  $k'_2 c_1$  в знаменателе уравнения (9) можно пренебречь.

Таким образом, все дальнейшие расчеты производились по приближенному уравнению (10)

$$w = \frac{k'_1 c_1^2}{1 + k'_3 c_1^2}. \quad (10)$$

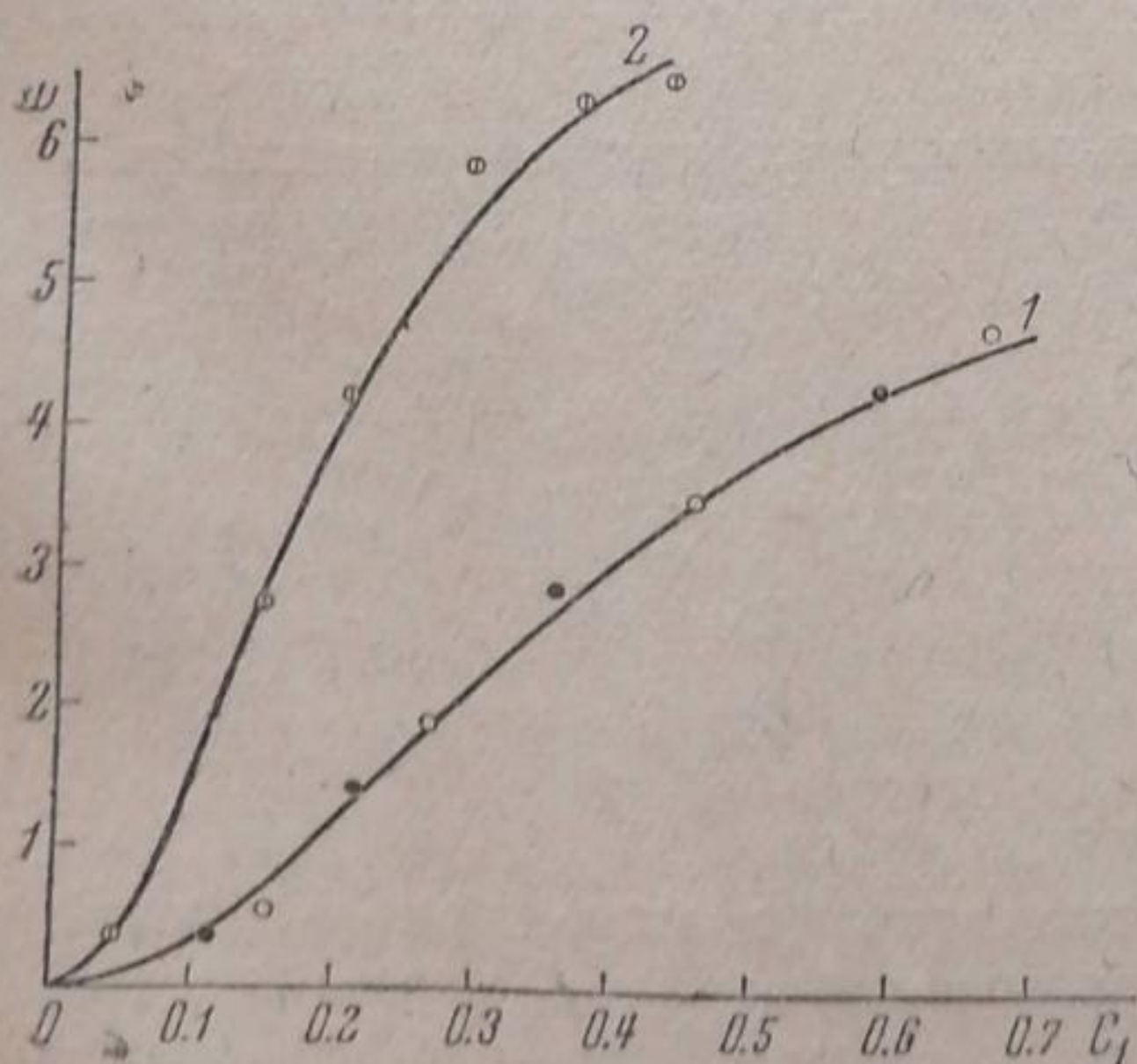


Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена. 1 и 2 — теоретические кривые; черные точки и кружочки — экспериментальные точки для двух различных опытов с одной и той же концентрацией фенилизопропилкалия

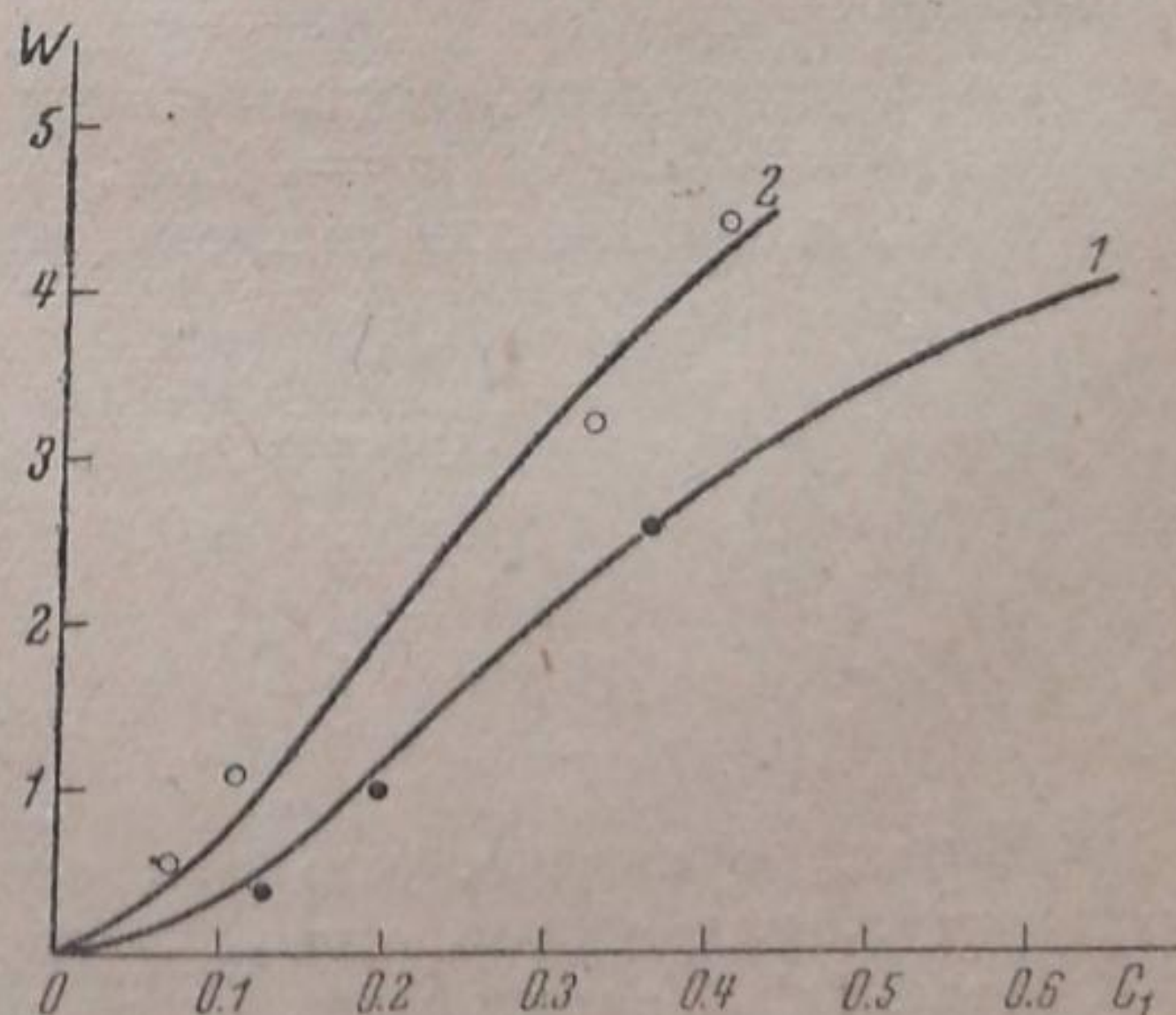


Рис. 9. Зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена в сосуде с удвоенной поверхностью. 1 и 2 — теоретические кривые. Черные точки и кружочки — экспериментальные точки



Вычисление констант  $k'_1$  и  $k'_3$  производилось графическим методом на основе линейного уравнения

$$\frac{c_1^2}{w} = \frac{k'_3}{k'_1} c_1^2 + \frac{1}{k'_1}, \quad (10)$$

которое во всех случаях выполнялось вполне удовлетворительно.

Для сравнения вычисленных кривых с опытными результатами на рис. 8 приведены две кривые, вычисленные по уравнению (10); кружочками нанесены опытные результаты.

Рис. 8 показывает также, что воспроизводимость результатов вполне удовлетворительная (на кривой 1 черные точки и кружочки — два различных опыта), если опыт ставится с одним и тем же раствором фенол-изопропилкалия.

Влияние поверхности иллюстрируется рис. 9, на котором приведены результаты двух опытов, один из которых (кривая 2) поставлен при поверхности в 2 раза большей, чем другой (кривая 1).

Из уравнений (9') видно, что константа  $k'_1$  пропорциональна величине поверхности, а константа  $k'_3$  линейно зависит от величины поверхности.

Кривая 1 вычислена по уравнению (10) при  $k'_1 = 34,5$  и  $k'_3 = 5,6$ ; кривая 2 вычислена при  $k'_1 = 69$  и  $k'_3 = 10,95$ . Таким образом,  $k'_1$  в соответствии с (9') увеличивается вдвое,  $k'_3$  также растет почти пропорционально поверхности, откуда следует, что  $k_2 \theta > k_3$ .

Рис. 9 показывает, что вторая схема и предположения, положенные в основу уравнения (10), находятся в удовлетворительном согласии с опытом и, таким образом, являются правильными.

Низкое значение энергии активации суммарного процесса = 7500 кал сначала заставило приписать эту величину реакции роста (реакции между  $C=K$  связью и бутадиеном). Однако, из вышеприведенных представлений о механизме процесса, оправдывающихся на опыте, вытекает, что температурная зависимость процесса полимеризации определяется температурными изменениями константы  $k'_1$  и  $k'_3$ , которые в свою очередь являются сложными величинами.

Некоторую оценку этих изменений можно произвести следующим образом.

Из двух опытов, поставленных при различных концентрациях бутадиена ( $c_1 = 0,178$  и  $c_1 = 0,214$ ), определив (уравнение 10') константы  $k'_1$  и  $k'_3$ , получаем для них следующие значения:

Температура	5 °C	15 °C	25 °C
$k'_1$	40	26	26
$k'_3$	56	10	2

Вполне очевидно, что эти результаты имеют лишь приближенный характер, вследствие малой воспроизводимости опытов, поставленных с различными растворами. Тем не менее ход температурного изменения констант ясно виден. Если константа  $k'_1$  мало зависит или вовсе не зависит от температуры, то  $k'_3$  при возрастании температуры сильно падает. При высоких температурах  $k'_3$  приближается к нулю, и тогда скорость процесса практически будет равна  $k'_1 c_1^2$ , т. е. с увеличением концентрации бутадиена скорость будет расти по закону параболы.



Среди величин, составляющих  $k'_1$  и  $k'_3$ ,

$$k'_1 = \frac{akv_2 \beta_2 a_2 c_2 \beta_1 a_1 \Theta}{k_3 v_1 (v_2 + \beta_2 a_2 c_2)^2},$$

$$k'_3 = \frac{v_2^2 (k_2 \Theta + k_3) a_1^2 \beta_1^2}{k_3 v_1^2 (v_2 + \beta_2 a_2 c_2)^2}$$

наиболее температурно зависимыми величинами будут константы скоростей химических процессов —  $ak_2$  и  $k_3$  (константа скорости роста цепи  $k$ , как правило, мало зависит от температуры). Если константы  $a$  и  $k_3$  изменяются с температурой приблизительно одинаково, то  $k'_1$  будет мало зависеть от температуры. Наоборот, константа  $k'_3$  должна сильно уменьшаться с ростом температуры, так как она обратно пропорциональна  $k_3$ , в то время как  $k_2$  как константа реакции, протекающей на поверхности, повидимому, обладает относительно небольшим температурным коэффициентом.

При понижении температуры константа  $k'_3$  быстро растет. При значительной концентрации бутадиена  $k'_3 c_1^2 \gg 1$  скорость реакции равна

$$w = \frac{k'_1}{k'_3} = \frac{kav_1 \beta_2 a_2 c_2 \Theta}{v_2 (k_2 \Theta + k_3) a_1 \beta_1}$$

и почти не зависит от поверхности, так как выше было показано, что  $k_2 \Theta > k_3$ .

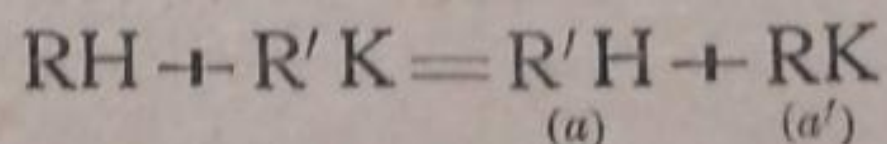
#### Химизм полимеризации бутадиена под влиянием фенилизопропилкалия

Вторая схема предусматривает образование начальных активных центров на поверхности реакционного сосуда в результате реакции между адсорбированным комплексом (ХА) и адсорбированным бутадиеном, или в результате реакции между адсорбированным фенилизопропилкалием и адсорбированными молекулами бутадиена.

Мы остановимся на втором механизме, как на более простом и наиболее вероятном.

Реакция образования АХ может происходить в результате взаимодействия бутадиена с фенилизопропилкалием по месту 1,2 и 1,4, причем дальнейший рост молекулы протекает через металлоорганические соединения. Правдоподобность этого показана, в частности, работами Циглера [8] и его сотрудников.

Что касается вопроса об обрыве цепи, то согласно этой схеме обрыв совершается мономолекулярно в объеме и при соударении растущих цепей с адсорбированными молекулами бутадиена. Весьма вероятно, что во втором случае обрыв происходит в результате реакции Шорыгина [9], которую в общем виде можно написать так:

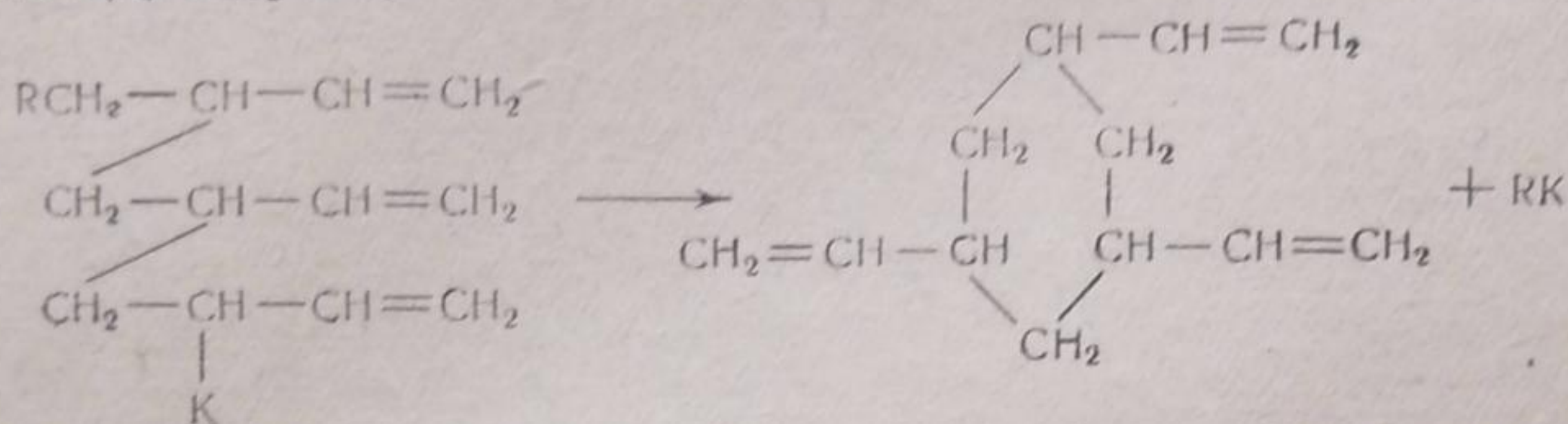


(соединения  $a$  и  $a'$  не способны к дальнейшему росту).

Мономолекулярный обрыв цепи с регенерацией фенилизопропилкалия может происходить в результате внутренней перестройки растущей молекулы и связан с миграцией атома водорода вдоль цепи. Более вероятно, однако, реакция циклизации, что следует из представлений Марка о том, что молекулы представляют собой нитевидные цепи, сгибающиеся под влиянием ударов молекул растворителя.



Циклизация с регенерацией фенилизопропилкалия возможна также в случае формирования макромолекулы путем присоединения по месту 1,2 или 3,4, например:



### Выводы

1. Показано, что в интервале от 560 мм Hg до 640 мм Hg растворимость бутадиена в этиловом эфире является линейной функцией давления. Констатировано небольшое отрицательное отклонение от закона Рауля.

2. Кинетическими исследованиями процесса полимеризации бутадиена в растворе эфира под влиянием фенилизопропилкалия установлена зависимость скорости полимеризации от концентрации бутадиена и от величины поверхности сосуда.

3. Обсуждение полученных результатов привело к представлению о том, что образование начальных активных центров происходит на поверхности сосуда в результате реакции между адсорбированными молекулами фенилизопропилкалия и бутадиена. Рост цепи протекает в объеме. Обрыв цепи связан с регенерацией катализатора (фенилизопропилкалия) и совершается двояким образом: на поверхности, при реакции растущих цепей и адсорбированными молекулами бутадиена, и мономолекулярно — в объеме.

Выведенное на основе этих представлений уравнение находится в удовлетворительном согласии с опытом.

4. Установлена температурная зависимость процесса. Кажущаяся энергия активации составляет 7,5 Кал на моль.

5. Сопоставление кинетических результатов с известными химическими наблюдениями показало, что полимеризация бутадиена под влиянием фенилизопропилкалия содержит в себе элементы цепного и каталитического механизма и представляет собой своеобразный случай цепного катализа.

Москва  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Лаборатория полимеризационных процессов

Поступило в редакцию  
25 июля 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин и С. С. Медведев, Журнал физич. химии, **13**, 705, 1939.
2. K. Ziegler, Grossman, H. Kleiner u. O. Schäfer, L. Ann., **473**, 1, 1939.
3. K. Ziegler u. K. Bähr, Ber., **61**, 253, 1928.
4. H. S. Davis, Industry a. Eng. Chem., **3**, 108, 1931.
5. Долгоплоск и Корнеев, Журн. „Синтетический каучук“, **4**, 15, 1936.
6. Медведев, Гиндин и Лазарева, Журнал физич. химии, **13**, 1389, 1939.
7. K. Ziegler u. a., L. Ann., **511**, 64, 1934.
8. K. Ziegler u. a., L. Ann., **473**, 57, 1928.
9. П. П. Шорыгин, Ber., **41**, 2723, 1908.



## МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ГАЛОГЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

### I. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЕ

*Н. Е. Брежнева и С. З. Роинский*

Реакции свободных галогенов и их простейших производных с органическими веществами весьма чувствительны к действию света и катализаторов. Механизм фотохимических реакций этой группы в общих чертах может считаться выясненным. Значительно хуже обстоит дело с каталитическими реакциями галогенов. Несмотря на большое число работ, посвященных этой весьма распространенной группе каталитических процессов, кинетика их остается недостаточно выясненной, а о механизме воздействия катализаторов возможны только более или менее спекулятивные предположения.

В некоторых отношениях каталитические реакции свободных галогенов являются ближайшими аналогами окислительных реакций молекулярного кислорода на активных окислах, подробно исследовавшихся в нашей лаборатории в последние годы. В то же время благодаря наличию легко образующихся и удобных в работе радиоактивных изотопов естественно применять к изучению механизма реакций этой группы изотопные индикаторы, могущие дать ценные сведения о характере взаимодействия катализатора с реагирующими веществами.

Это и явилось поводом к постановке настоящей работы.

Противоречия, содержащиеся в данных различных авторов по кинетике процесса, и аномально высокие порядки давали основание предполагать наличие кинетических факторов, не учтенных прежними авторами. Поэтому мы считаем необходимым изучение каждой конкретной системы начать с исследования ее кинетики.

При выборе системы мы стремились обеспечить условия для продуктивного применения метода искусственных радиоактивных индикаторов. Из этих соображений мы начали с реакции брома, радиоизотопы которого имеют наиболее длительные периоды полураспада ( $\tau_{\frac{1}{2}} = 36$  час.).

В качестве катализаторов особенно удобны галогениды металлов, поскольку изучение скоростей реакций изотопного обмена компонентов — реакции с катализатором может дать для них ценные данные.

Одной из наиболее интересных реакций этой группы является реакция замещения водорода ароматических углеводородов — бензола, нафталина и т. д. атомами брома при взаимодействии с свободным молекулярным бромом. Реакция эта в присутствии ряда катализаторов идет чисто и гладко и больше всего изучалась предшествующими авторами.

При выборе катализатора мы, после ряда предварительных опытов по обмену и бромированию, остановились на бромистом цинке. Ниже изложены результаты изучения кинетики бромирования бензола на этом катализаторе. Во второй статье изложены результаты изучения изотопного обмена без каталитической реакции и в третьей статье — при ее наличии.

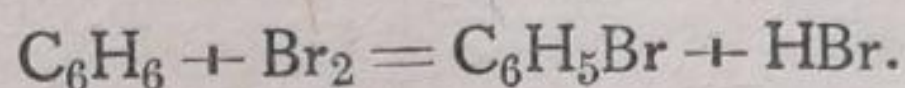


## Методика работы

Очистка материалов для работы производилась так. Бензол очищался от тиофена кипячением с металлической ртутью в течение 4 час. с обратным холодильником и перегонялся при температуре  $80^{\circ}\text{C}$ . Монобромбензол очищался фракционной перегонкой. Бром, химически чистый (Гослаборснабжения), очищался перегонкой, выдерживался несколько дней над крепкой серной кислотой и затем перед опытом вновь перегонялся. Бромистый цинк дважды перекристаллизовывался и перегонялся в струе сухого азота.

Большая часть опытов по бромированию проводилась в стеклянной затемненной колбе вместимостью в  $75\text{ см}^3$ , соединенной шлифом с обратным холодильником. Через внутреннюю трубку холодильника до дна сосуда спускался стеклянный капилляр, служивший для продувания индифферентного газа (азота), что ускоряло удаление бромистого водорода, образующегося при бромировании. Бромистый водород поглощался щелочью. Перед поглотителями бромистого водорода помещалась охлаждаемая твердым четыреххлористым углеродом ( $t = -23^{\circ}\text{C}$ ) ловушка для улавливания брома, могущего уноситься током газа. В большинстве опытов этим уносом можно было пренебречь.

Прибор помещался в водяной термостат, температура которого поддерживалась с точностью до  $\pm 0,5^{\circ}$ . Опыт начинался смешением заранее приготовленных порций растворов брома и бромистого цинка в бензоле. Далее периодически отбирались пробы, в которых после обработки водой непрореагировавший бром поглощался сульфитом натрия и определялся титрованием по Фольгардту  $1/10\text{ N}$  раствором  $\text{AgNO}_3$ . В отдельных опытах также измерялось содержание бромбензола в каждой пробе. На ряду с титрованием в части опытов определение свободного брома производилось фотометрически. Оба метода дали хорошее совпадение. Контрольные опыты показали отсутствие заметного изменения концентрации раствора брома в бензольных растворах после 6 час. нахождения при наиболее высокой температуре ( $80^{\circ}\text{C}$ ) наших опытов без катализатора. Были поставлены дополнительные опыты для определения характера и однородности продуктов бромирования в наших условиях: они показали возможность извлечения  $87\text{--}90\%$  теоретического количества монобромбензола с температурой кипения  $1,6^{\circ}\text{C}$ . При учете потерь при выделении, результат этот говорит против существенного наложения побочных реакций. Это подтверждает возможность улавливания до  $98\%$  бромистого водорода по отношению к теоретическому выходу реакции:



## Временное течение реакции

Временное течение реакции при разных условиях показано на рис. 1—3. В опытах рис. 1 начальное количество брома в реакционной смеси равнялось  $0,325\text{ г}$ , бензола —  $10\text{ см}^3$ . Количество катализатора

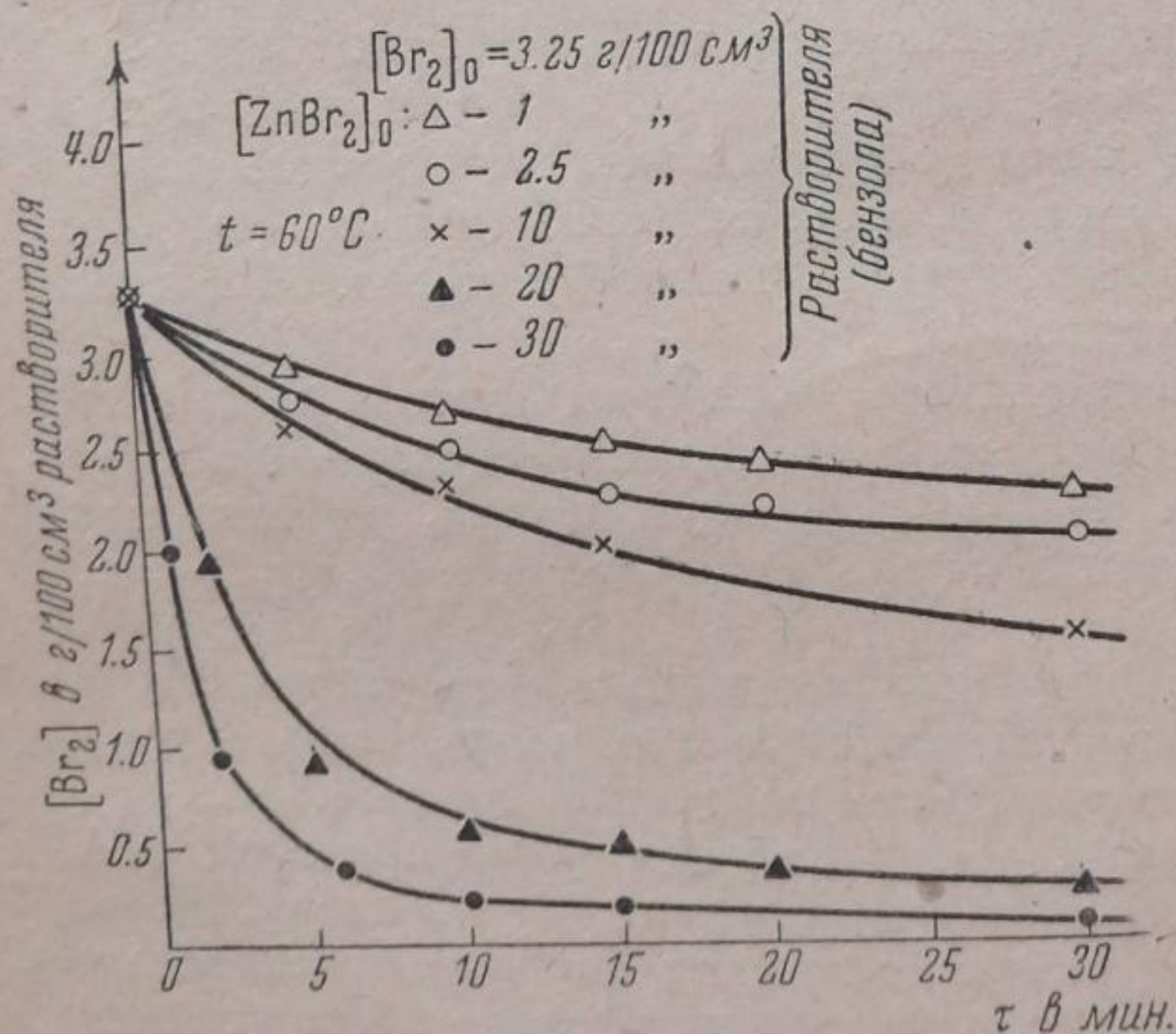


Рис. 1

бромистого цинка менялось от  $1$  до  $30\text{ г}$  на  $100\text{ см}^3$  бензола. Температура опыта была  $60^{\circ}\text{C}$ . Эти кривые дают представление о характере влияния концентрации катализатора на временной ход процесса. На рис. 2 сходным образом представлено влияние начальной концентрации брома. В этих опытах концентрация бромистого цинка была постоянной. Наконец, на рис. 3 показано влияние концентрации бензола на кинетические кривые.

В этом случае опыты велись в смеси бензола с амилловым эфиром  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$  при концентрации катализатора, равной  $20\text{ г}/100\text{ см}^3$  растворителя (в дальнейшем под обозначением  $\text{г}/100\text{ см}^3$  будет везде подразумеваться  $\text{г}/100\text{ см}^3$  растворителя).

Не трудно показать, что скорость процесса растет пропорционально первой степени концентрации катализатора. Для этого достаточно при-



вести шкалы опытов, сопоставленные на рис. 1, к единой временной шкале  $\tau'$ , где  $\tau' = \tau m_{\text{ZnBr}_2}$  ( $m_{\text{ZnBr}_2}$  — навеска  $\text{ZnBr}_2$ ). Это представлено на рис. 4. Как ясно из рис. 4, такое изменение масштаба времени приводит все кривые к полному слиянию в одну кривую.

Такого рода проверка порядка не применима к бензолу и бром, концентрации которых меняются во время процесса. В этом случае можно воспользоваться сравнением времен равной доли превращения, которые по данным рис. 2 и 3 приведены в табл. 1 и 2 (опыт с 50%  $\text{C}_6\text{H}_6$  и опыт с  $[\text{Br}_2]_0 = 1,9 \cdot 10^{-4}$ , при котором  $[\text{C}_6\text{H}_6]_0 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ , на рисунках не приведен). Как ясно из этих таблиц, сравнение долей превращения для равных времен дает величины, почти не зависящие от начальной концентрации брома (при постоянной концентрации бензола). Та же независимость получается и для бензола, хотя несколько хуже. Это означает, что вначале реакция идет по первому порядку и что зависимость скорости от начальных концентраций примерно следует простейшему концентрационному уравнению:

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k[\text{ZnBr}_2][\text{C}_6\text{H}_6][\text{Br}_2]. \quad (1)$$

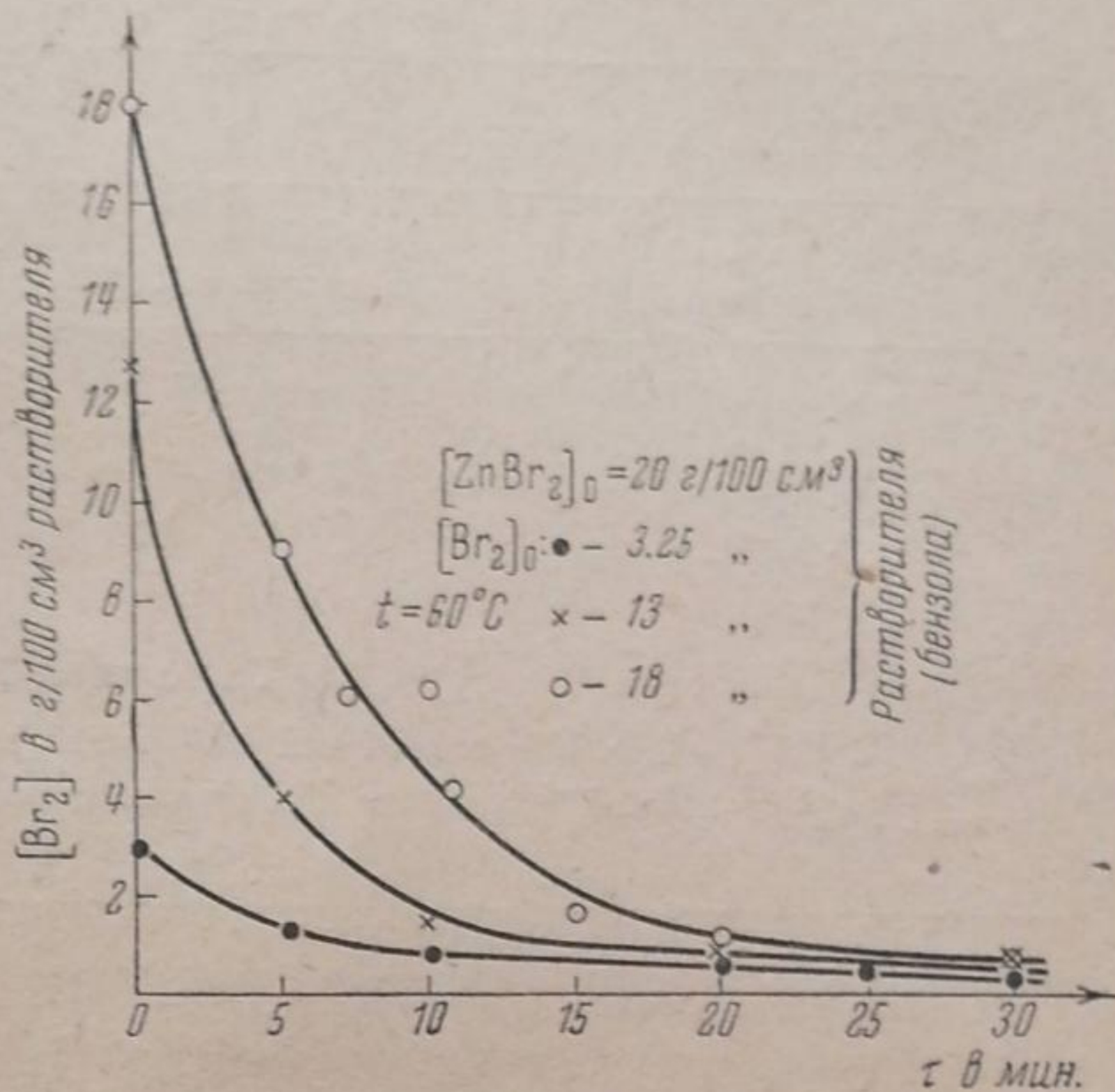


Рис. 2

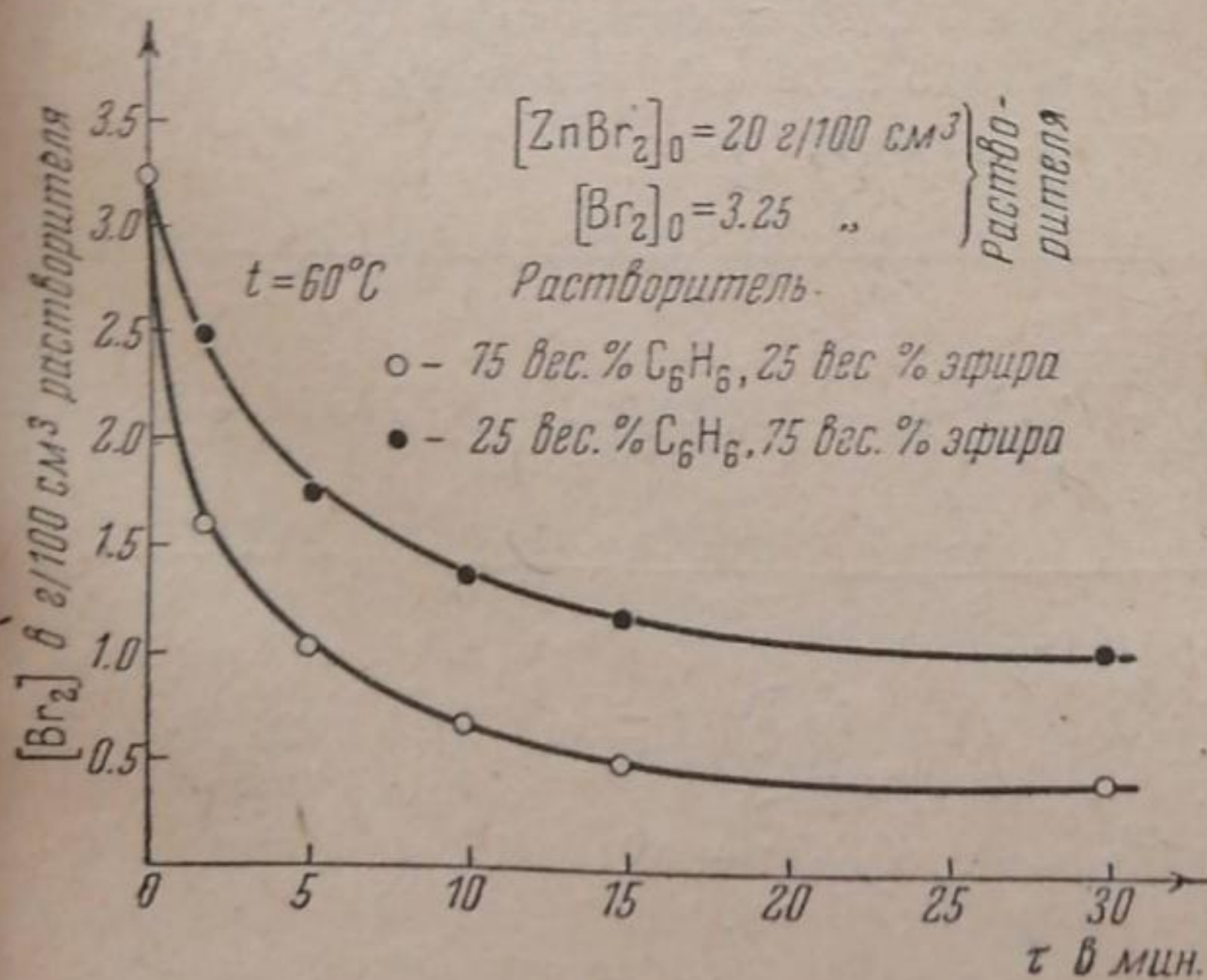


Рис. 3

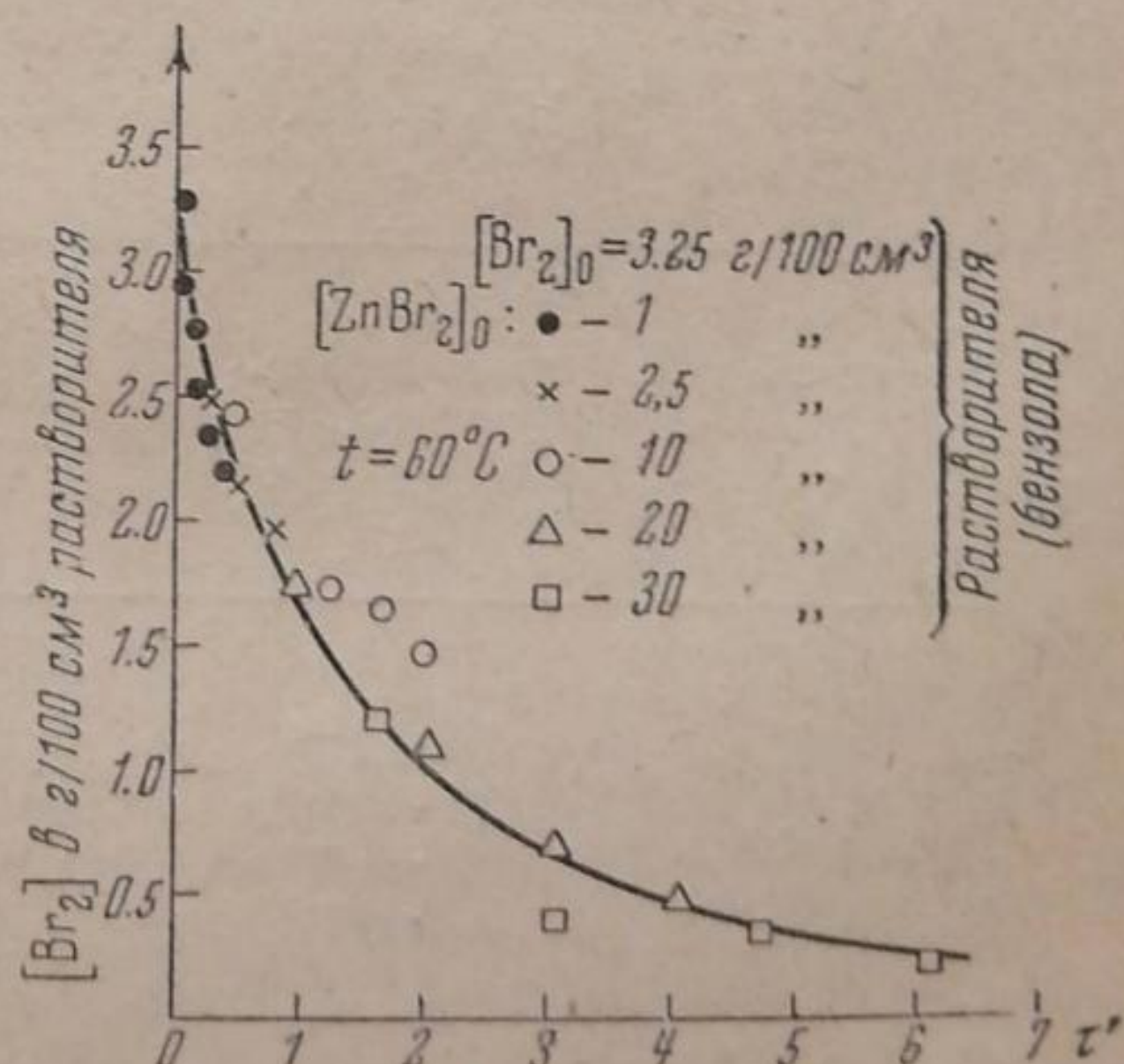


Рис. 4

Как следует на рис. 4, линейная зависимость скорости от концентрации бромистого цинка сохраняется во все время процесса. В то же время быстро возрастающая с временем  $\tau$  зависимость доли превращения от концентрации  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{Br}_2$  показывает, что на средних и поздних стадиях уравнения (1) уже недостаточно для описания скорости процесса. Это указывает на наличие расхождения между порядком реакции по времени



Таблица 1

$[ZnBr_2] = 1,4 \cdot 10^{-3}$  молей в 1 см<sup>3</sup> раствора (20 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);  
 $[C_6H_6]_0 = 1,12 \cdot 10^{-2}$  молей в 1 см<sup>3</sup> раствора (чистый бензол)  
 $t = 60$  °С

Начальная концентрация $[Br_2]_0$		Доля превращения $Br_2$ , в %, при		
в молях на 1 см <sup>3</sup> раствора	в г/100 см <sup>3</sup> растворителя	$\tau = 15$ сек.	$\tau = 30$ сек.	$\tau = 60$ сек.
$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,5	6,0	10,1	20,3
$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,25	5,9	10,0	18,0
$1,7 \cdot 10^{-3}$	13	6,0	9,8	19,0
$2,2 \cdot 10^{-3}$	18	5,8	10,0	17,0

Таблица 2

$[ZnBr_2] = 1,4 \cdot 10^{-3}$  молей в 1 см<sup>3</sup> раствора (20 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);  
 $[Br_2]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$  молей в 1 см<sup>3</sup> раствора (3,25 г/100 см<sup>3</sup> растворителя)  
 $t = 60$  °С

Состав растворителя, вес. %	Начальная концентрация $[C_6H_6]_0$ в молях на 1 см <sup>3</sup> раствора	Доля превращения $C_6H_6$ , в %, при		
		$\tau = 15$ сек.	$\tau = 30$ сек.	$\tau = 60$ сек.
25% $C_6H_6$ , 75% эфира	$2,8 \cdot 10^{-3}$	3,5	6,0	12,0
50% $C_6H_6$ , 50% эфира	$5,6 \cdot 10^{-3}$	4,0	9,0	16,0
75% $C_6H_6$ , 25% эфира	$8,4 \cdot 10^{-3}$	4,0	9,0	16,5
100% $C_6H_6$ . . . . .	$1,12 \cdot 10^{-2}$	4,2	9,3	18,0

Таблица 3

$[ZnBr_2] = 0,0014$  моль/см<sup>3</sup> раствора (20 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);  
 $[Br_2]_0 = 0,0004$  моль/см<sup>3</sup> раствора (3,25 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);  
 $[C_6H_6]_0 = 0,0112$  моль/см<sup>3</sup> раствора (чистый бензол)  
 $t = 60$  °С

Время в сек. $\tau$	Убыль концентрац. $Br_2$ за время $\tau$ $x$	Наличная концентрац. $Br_2$ $a - x$	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$	$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}$
0	0	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—
120	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,16
300	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,25
600	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,29
900	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,23

и по начальным концентрациям, что является одним из характерных признаков сложных процессов [1]. В табл. 3, 4, 5 и 6, составленных по опытам рис. 2 и 3, приведены результаты подсчета констант скоростей по первому и второму порядку в условиях практического постоянства концентрации бензола, в зависимости от начальных концентраций и от времени. Реакция происходила между бромом и бензолом, взятым в избытке. Из этих таблиц ясно, что по времени порядок реакции для разных опытов приближается то к первому, то ко второму. Сопоставление таблиц показывает любопытную связь между порядком и начальной концентрацией брома: при заданном количестве катализатора порядок реак-



ции тем ближе к первому порядку, чем меньше начальная концентрация брома и тем ближе ко второму, чем выше эта начальная концентрация. Любопытно, что при дальнейшем сближении концентраций бензола и брома в растворах в амиловом эфире реакция приближается к третьему порядку для больших соотношений  $\frac{[\text{Br}_2]}{[\text{ZnBr}_2]}$  и ко второму для малых соотношений. Заметим, наконец, что при повышении температуры порядок снижается, и мономолекулярность сохраняется в более широком интервале отношений.

Таблица 4

$[\text{ZnBr}_2] = 0,0014$  моль/см<sup>3</sup> раствора (20 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);

$[\text{Br}_2]_0 = 0,0017$  моль/см<sup>3</sup> раствора (13 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);

$[\text{C}_6\text{H}_6]_0 = 0,0112$  моль/см<sup>3</sup> раствора (чистый бензол)

$t = 60^\circ\text{C}$

Время в сек. $\tau$	Убыль концентрац. $\text{Br}_2$ за время $\tau$ $x$	Наличная концентрац. $\text{Br}_2$ $a - x$	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$	$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}$
0	0	$17 \cdot 10^{-4}$	—	—
180	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
300	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
600	$1,525 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$0,97 \cdot 10^{-1}$
1200	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$0,60 \cdot 10^{-1}$

Таблица 5

$[\text{ZnBr}_2] = 0,0014$  моль/см<sup>3</sup> раствора (20 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);

$[\text{Br}_2]_0 = 0,0004$  моль/см<sup>3</sup> раствора (3 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);

$[\text{C}_6\text{H}_6]_0 = 0,0081$  моль/см<sup>3</sup> раствора (75 вес. %  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 25 вес. % амилового эфира)

$t = 60^\circ\text{C}$

Время в сек. $\tau$	Убыль концентрац. $\text{Br}_2$ за время $\tau$ $x$	Наличная концентрац. $\text{Br}_2$ $a - x$	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$	$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}$
0	0	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—
120	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	0,406
300	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,23
600	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$8,75 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,186
900	$3,24 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,147
1800	$3,40 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	0,096

Эти закономерности ставят под сомнение реальность определения порядка реакций у прежних авторов в сходных случаях и дают указание на возможное происхождение таких „скользящих“ порядков. Предположим, что один из продуктов реакции действует как каталитический яд, уменьшая концентрацию катализатора. Тогда по мере накопления продуктов реакции в уравнении (1) будет уменьшаться величина множителя  $[\text{ZnBr}_2]$ , что будет соответствовать увеличению кривизны кинетических кривых и повышению кажущегося порядка. Ясно, далее, что такого рода эффекты должны быть тем более заметны, чем больше соотношение  $\frac{[\text{Br}_2]}{[\text{ZnBr}_2]}$ , и наблюдаться преимущественно в конце реакции. Наконец, если отравление является следствием процесса, протекающего с заметным выделением тепла, например экзотермической ассоциации,



то отравляющее действие будет ослабевать с повышением температуры. Таким образом, наблюдаемые закономерности качественно вполне объяснимы такой гипотезой. Для ее проверки к реакционной смеси заранее добавлялся избыток бромбензола, так как в наших условиях при

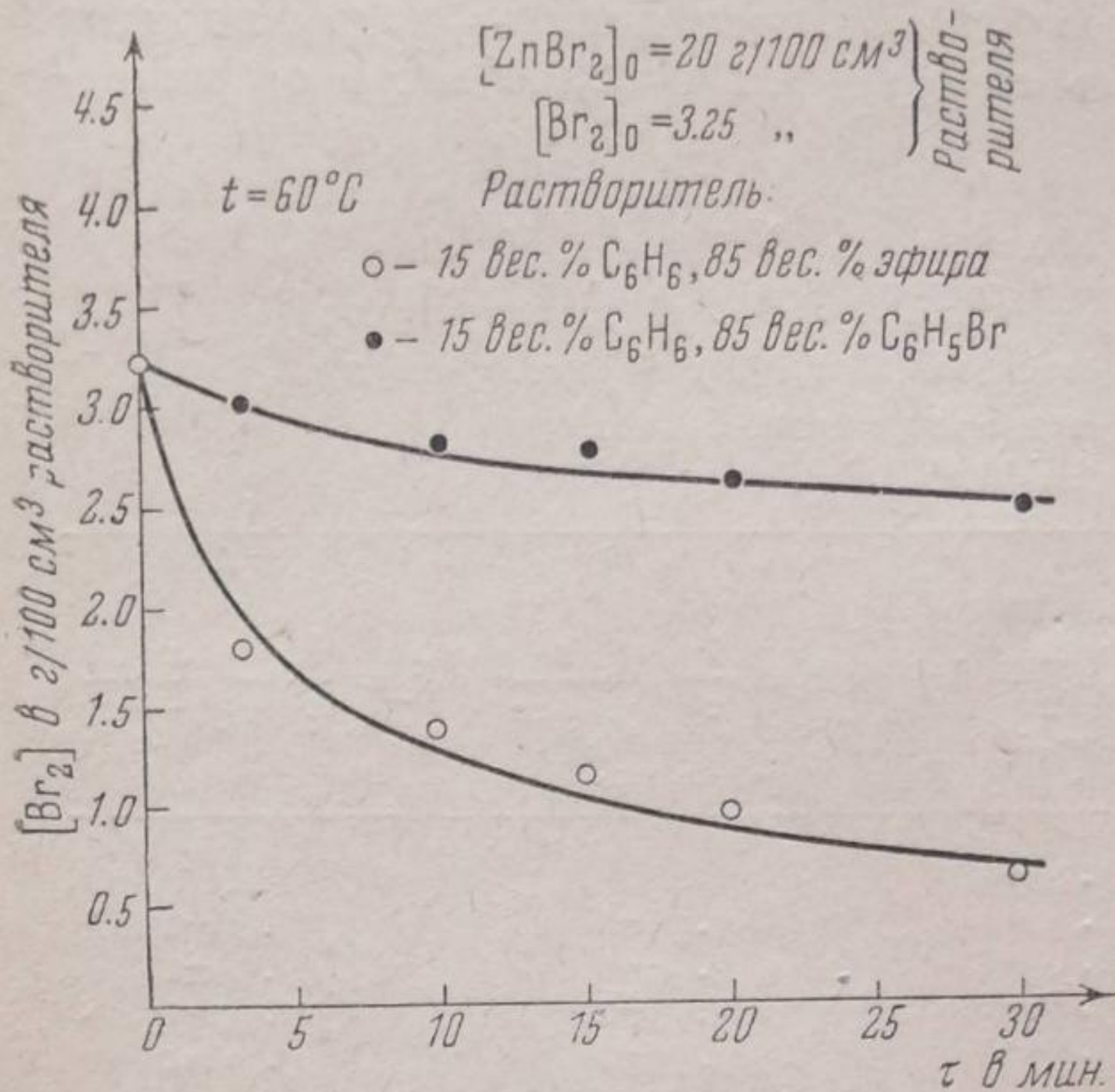


Рис. 5

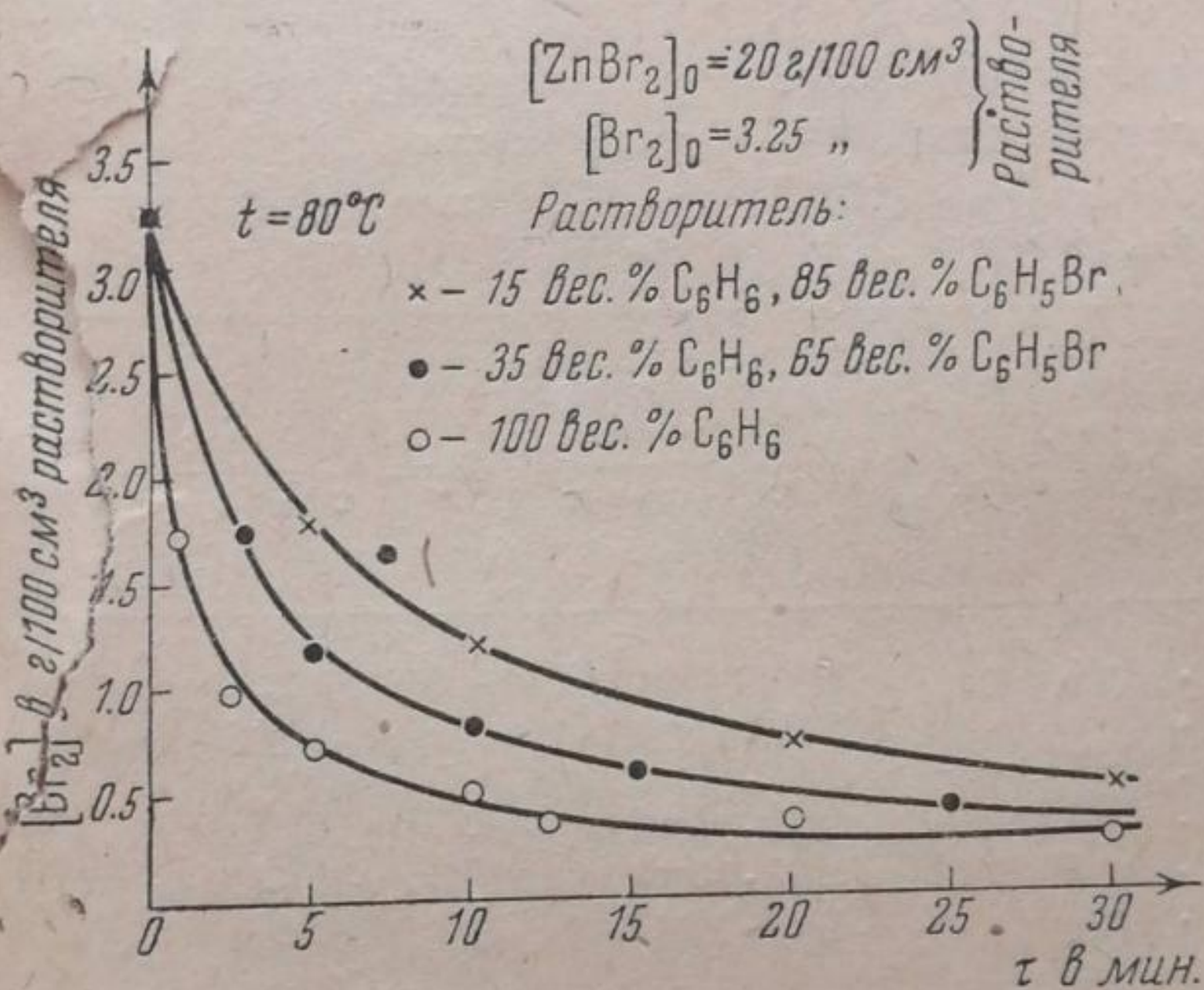


Рис. 6

$$Y_t = Y_0 - Y' = Y_0 \left( \frac{1}{1 + \pi x} \right) \cong Y_0 \pi \left( \frac{1}{\pi} - x \right).$$

Здесь  $Y_0$  — начальная концентрация катализатора,  $Y'$  — концентрация неактивного комплекса,  $x$  — концентрация продукта реакции — бромбензола, связанная с  $Y'$  уравнением  $Y' = \frac{\pi x}{1 + \pi x} Y_0$ ;  $\pi$  — постоянная равновесия между катализатором и неактивным комплексом. Тогда для уравнения скорости мы получим:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k Y_0 \pi \left( \frac{1}{\pi} - x \right) [C_6H_6] \cdot [Br_2],$$

что соответствует изменению порядка на единицу.

удалении бромистого водорода он был наиболее вероятным тормозящим веществом.

Результаты таких опытов изображены на рис. 5, где даны кривые каталитического бромирования без добавки бромбензола в присутствии 85% амилового эфира и с добавкой 85% монобромбензола.

В табл. 7 и 8 приведены результаты пересчетов кинетических кривых тех же опытов с избытком монобромбензола по первому порядку. Из таблиц ясно, что реакция, идущая без добавки монобромбензола по более высокому порядку, близкому ко второму, делается строго мономолекулярной при достаточной добавке последнего. Это вполне согласуется с нашей схемой.

Пусть катализатор связывается с бромбензолом в неактивный комплекс. Напишем уравнение скорости так:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k Y_t [C_6H_6] \cdot [Br_2], \quad (2)$$

где  $Y_t$  — концентрация катализатора в момент времени  $t$ . Эту величину мы должны заменить на



Таблица 6

$[ZnBr_2] = 0,0014$  моль/см<sup>3</sup> раствора (20 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);  
 $[Br_2]_0 = 0,0004$  моль/см<sup>3</sup> раствора (3 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);  
 $[C_6H_6]_0 = 0,0025$  моль/см<sup>3</sup> раствора (25 вес. %  $C_6H_6$ , 75 вес. % амилового эфира)  
 $t = 60$  °C

Время в сек. $\tau$	Убыль концентрац. $Br_2$ за время $\tau$ $x$	Наличная концентрац. $Br_2$ $a - x$	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$	$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}$
0	0	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—
120	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	7,3
300	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	8,6
600	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	6,7
900	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	5,8

Таблица 7

$[ZnBr_2] = 0,0014$  моль/см<sup>3</sup> раствора (20 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);  
 $[Br_2]_0 = 0,0004$  моль/см<sup>3</sup> раствора (3,25 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);  
 $[C_6H_6]_0 = 0,0015$  моль/см<sup>3</sup> раствора } (15 вес. %  $C_6H_6$ , 85 вес. %  $C_6H_5Br$ )  
 $[C_6H_5Br]_0 = 0,0080$  моль/см<sup>3</sup> раствора }  
 $t = 60$  °C

Время в сек. $\tau$	Убыль концентрации $Br_2$ за время $\tau$ $x$	Наличная концентрация $Br_2$ $a - x$	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$
0	0	$4 \cdot 10^{-4}$	—
300	$0,12 \cdot 10^{-4}$	$3,88 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
600	$0,26 \cdot 10^{-4}$	$3,74 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
900	$0,50 \cdot 10^{-4}$	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
1200	$0,68 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
1800	$0,88 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
3600	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Таблица 8

$[ZnBr_2] = 0,0014$  моль/см<sup>3</sup> раствора (20 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);  
 $[Br_2]_0 = 0,0004$  моль/см<sup>3</sup> раствора (3,25 г/100 см<sup>3</sup> растворителя);  
 $[C_6H_6]_0 = 0,0015$  моль/см<sup>3</sup> раствора } (15 вес. %  $C_6H_6$ , 85 вес. % эфира)  
 $[C_{10}H_{22}O] = 0,0049$  моль/см<sup>3</sup> раствора }  
 $t = 60$  °C

Время в сек. $\tau$	Убыль концентрации $Br_2$ за время $\tau$ $x$	Наличная концентрация $Br_2$ $a - x$	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$
0	0	$4 \cdot 10^{-4}$	—
300	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
600	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
900	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$0,95 \cdot 10^{-2}$
1200	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \cdot 10^{-2}$
1800	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$0,60 \cdot 10^{-2}$
3600	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$0,88 \cdot 10^{-4}$	$0,17 \cdot 10^{-2}$

Приведем уравнение (2) к более наглядному виду:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k'(a' - x)(b - x)(c - x), \quad (3)$$

где  $b = [C_6H_6]_0$ ,  $c = [Br_2]_0$ ,  $k' = kY_0\pi$  и  $a' = \frac{1}{\pi}$ .



Пусть опыт ведется с добавлением больших количеств продукта. Тогда в уравнении (3) вместо  $(a' - x)$  появится множитель  $[a' - (x + x_0)]$ . Если  $x_0 \gg x$ , то  $[a' - (x + x_0)]$  будет постоянной величиной, и мы получаем порядок, соответствующий изменению текущих концентраций. Ясно, наконец, что при измерении в бензольных растворах или при большом избытке его в эфирных растворах  $(b - x) = \text{const}$  и реакция должна делаться мономолекулярной

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_1'(c - x). \quad (4)$$

Для устранения из константы множителя, зависящего от температуры и связанного с отравлением,  $k_1'$  надо разделить на  $\pi(a' - x)$ :

$$k^* = \frac{k_1'}{\pi(a' - x)} = kY_0(b - x).$$

Здесь  $\pi(a' - x)$  является функцией наличной концентрации  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ . Значение  $k^*$  можно найти, сняв значение тормозящего множителя, являющегося функцией концентрации  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ . Соответствующие кривые приведены на рис. 5 и 6. Для опыта при  $40^\circ\text{C}$  ( $313^\circ\text{K}$ ) график не приведен. Из этих опытов находим для реакции в бензольных растворах при температурах  $353\text{--}313^\circ$  следующие значения:

Таблица 9

<i>t</i> сек.	353 °К	333 °К	313 °К	<i>t</i> сек.	353 °К	333 °К	313 °К
Значения $k^*$ при добавке 85% $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$				Значения $k^*$ при добавке 65% $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$			
300	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	300	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	—
600	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	600	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	—
900	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	900	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—
1200	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1200	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	—
1800	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1800	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—

Подставляя поправочные коэффициенты, найденные из кривых рис. 5 и 6 и из сравнения констант скорости табл. 9 с константами скорости реакции, идущей без добавок монобромбензола, в кинетические опыты, проводившиеся в обычных условиях, получаем следующие значения  $k$  (табл. 10).

Как видно из таблиц, таким путем удастся получить достаточно устойчивые значения постоянных скоростей, что является дополнительным подтверждением правильности нашего объяснения.

Таблица 10

Константы скорости, пересчитанные с поправками на торможение образующимся бромбензолом

353 °К		333 °К		313 °К	
$k_1$ до пересчета	$k$ после пересчета	$k_1$ до пересчета	$k$ после пересчета	$k_1$ до пересчета	$k$ после пересчета
$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
$0,89 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$0,76 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$



По данным табл. 10 не трудно подсчитать истинную теплоту активации для реакции каталитического бромирования. Рис. 7 показывает хорошую экспоненциальность  $k$ . Из этого графика находим для теплоты активации величину  $E=8000$  кал/моль. Аналогичный подсчет для  $\kappa=f(T)$  может дать теплоту ассоциации  $Q$ . Ясно из этого, что без учета отравления  $C_6H_5Br$  можно получать ошибочные значения для энергии активации, лежащие между  $E$  и  $E-Q$ .

Приведенные выше опыты показывают, что скорость каталитического бромирования на бромистом цинке, в первом приближении пропорциональна концентрациям бензола, брома и катализатора в первой степени. Однако эта простая картина осложняется самоотравлением (блокировкой) гомогенного катализатора продуктами реакции. Блокировка повышает кажущийся порядок и создает „скользящие порядки“. Путем постановки опытов с добавкой отравляющего продукта — бромбензола — удается численно определить величину торможения и ввести поправку на нее в кинетические данные. Этим путем исключается влияние отравления и определяются истинные постоянные скорости и теплота активации.

Мы думаем, что сходный механизм действует и для других катализаторов ( $J_2$ ,  $AlBr_3$  и т. д.), и что неучет его является основной причиной кинетических аномалий и противоречий, накопившихся в литературе по бромированию [3, 4]. Более подробно стадийная схема процесса бромирования и кинетики гомогенного катализа с торможением продуктами будет разобрана в одной из дальнейших публикаций этой серии.

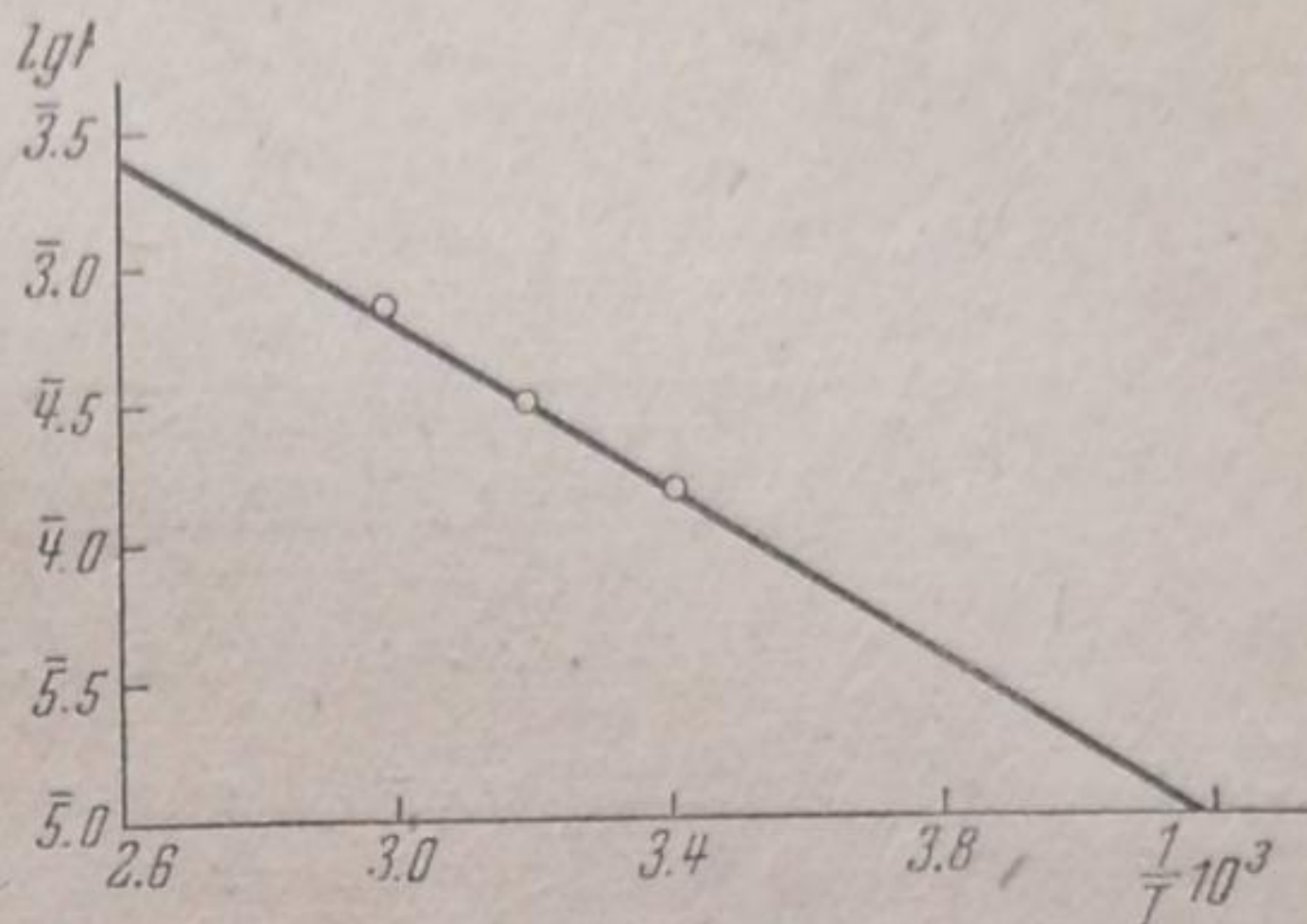


Рис. 7

### Выводы

Изучена кинетика получения монобромбензола из бензола и брома на бромистом цинке в качестве катализатора. Реакция идет по первому порядку относительно катализатора, брома и бензола, но тормозится продуктом реакции — монобромбензолом. На временных кривых это торможение проявляется повышением порядка, что является новым кинетическим эффектом. Энергия активации кинетического процесса равна 8000 кал.

Ленинград  
Институт химической физики  
Лаборатория катализа

Поступило в редакцию  
5 июля 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров, Родин, Эмануэль, Кинетика химических реакций, по лекциям и под ред. С. З. Рогинского, ч. 1, ЛИИ, 1939.
2. С. З. Рогинский, Самоторможение при химических реакциях, Журнал физич. химии, 13, 1787, 1939.
3. Brunner, Z. physik. Chem., 41, 514, 1902.
4. Price & Arntzen, J. Am. Chem. Soc., 60, 2837, 1938.