

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТВЕРДЫХ АЦЕТАТОВ С СЕРОВОДОРОДОМ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ИХ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ СВЕТОМ

Е. И. КАПКОВА

Реакции с участием твердых веществ находят широкое применение в различных областях промышленности, в связи с чем такого рода реакции последнее время все больше и больше привлекают внимание исследователей. Работа многих советских ученых направлена на изучение различных факторов, оказывающих активизирующее действие на твердую фазу, и на вскрытие целого ряда общих закономерностей типичных для механизма и кинетики топохимических реакций. В результате этих исследований в настоящее время достигнуты уже определенные успехи в области учения о реакционной способности твердого вещества и кинетике реакций с участием твердых веществ.

Однако в этой области есть еще целый ряд нерешенных задач. Особенно это относится к топохимическим реакциям типа обмена. Некоторые факторы, от которых зависит кинетика протекания данных процессов, остаются еще неизвестными или мало изученными. К числу последних следует отнести в первую очередь действие света как фактора, который может изменить реакционную способность исходной твердой фазы, а следовательно, и скорость протекания процесса в целом.

Изменение реакционной способности твердых веществ в зависимости от предварительного освещения их ультрафиолетовым светом представляет большой интерес. Однако имеющиеся в литературе данные по этому вопросу [1, 2, 3, 4] относятся главным образом к топохимическим реакциям разложения, которые являются только частным случаем реакций с участием твердых веществ. К тому же и в этих работах не вскрыты еще общие закономерности, относящиеся к ускорению или замедлению такого рода реакций под действием света. В то же время известно, что у целого ряда технически важных реакций под действием света часто изменяется механизм и кинетика процесса.

Решение ряда задач, связанных с влиянием света на скорость топохимических реакций, со временем позволит использовать твердые реагенты в различных промышленных процессах в условиях их освещения. Не исключена возможность того, что под влиянием света удастся повысить активность твердых химических поглотителей, в частности тех, которые могут найти применение в практике противогазовой техники.

Целью настоящей работы было: а) изучить степень изменения скорости взаимодействия твердых ацетатов серебра, ртути, свинца, меди, кадмия и цинка с газообразным сернистым водородом в зависимости от продолжительности облучения исходных препаратов ультрафиолетовым светом; б) установить, насколько сохраняется активация твердых ацетатов во времени и сохраняется ли их активация в атмосфере кислорода.

Кроме того, представляло интерес выявить ряд закономерностей в отношении влияния света на кинетику топохимических реакций типа обмена и

наметить общую классификацию по степени активации твердых веществ после освещения их ультрафиолетовым светом.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования производились с безводными ацетатами серебра, ртути, свинца, меди, кадмия и цинка. Поскольку условия возникновения и последующая история кристалла влияют на реакционную способность твердого вещества, исходные препараты были приготовлены в определенных условиях, при красном свете и хранились в темных склянках над пятиокисью фосфора. Для опытов были использованы порошки вышеуказанных ацетатов с диаметром частиц от 0,45 до 0,25 мк.

Источником ультрафиолетовых излучений служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-4 мощностью в 220 ватт. Принципиальная схема включения лампы в сеть переменного тока показана на фиг. 1. Данные относительно распределения энергии, излучаемой ртутно-кварцевыми лампами типа ПРК по спектру (по отношению к энергии линии 3650 Å), приведены в таблице

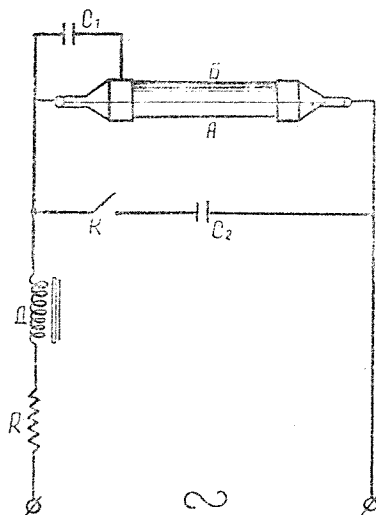


Схема включения лампы
Фиг. 1.

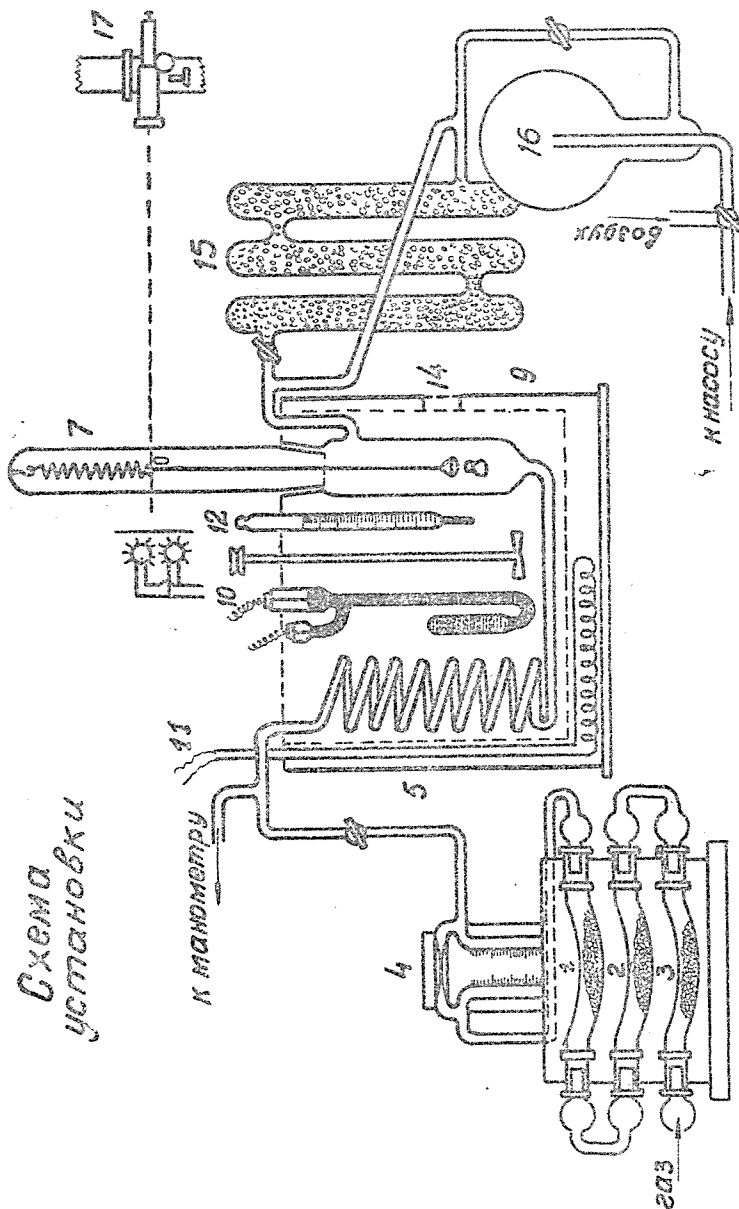
Длина волны в ангстремах	Среднее значение энергии в %
5770/90	70,4
5461	71,75
4047/78	35,9
3650/63	10,0
3126/32	68,0
3022/26	31,2
2967	14,3
2804	10,3
2652	23,4
2537	26,1
2483	10,5

Методика проведения опыта состояла в следующем. Исходное вещество тонким слоем насыпалось в фарфоровую лодочку с прямоугольным дном, площадь которого была равна 14 см². Лодочка с веществом находилась от ртутно-кварцевой лампы на расстоянии 7 см. Напряжение на лампе всякий раз оставалось 90 В, сила тока 3 А.

Поскольку исходный препарат при его облучении ультрафиолетовым светом значительно нагревался, причем температура нагрева при различных экспозициях освещения была различной, необходимо было достичь постоянства температуры. С этой целью лодочка с исходными ацетатами во время действия света помещалась в специально сделанный холодильник. Для изучения кинетики взаимодействия предварительно освещенных твердых ацетатов с сероводородом была смонтирована установка, изображенная на фиг. 2.

Навеска облученного в течение определенного промежутка времени твердого вещества в чашечке 8 (фиг. 2) помещалась в реакционный сосуд 6 на кварцевые пружинные весы 7. Начальное положение кварцевой спирали фиксировалось при помощи катетометра 17. Используемый для опытов сернистый водород, полученный обычным способом при взаимодействии сернистого железа с соляной кислотой, предварительно просушивался в поглотительных трубках 1, 2, 3 при помощи Р₂О₅ и впускался в реакционный сосуд со скоростью 10,8—11,3 л/час. Такое колебание скорости газового потока

вполне допустимо, поскольку в реакционном сосуде всегда находился большой избыток сернистого водорода по сравнению с количеством, необходимым для протекания реакции. Избыток сероводорода поглощался в поглотительных колонках 15, наполненных углекислой медью. Через 20 минут впуск сернистого водорода прекращался и при помощи двухступенчатого ротационного вакуумного насоса в реакционном сосуде создавался вакуум



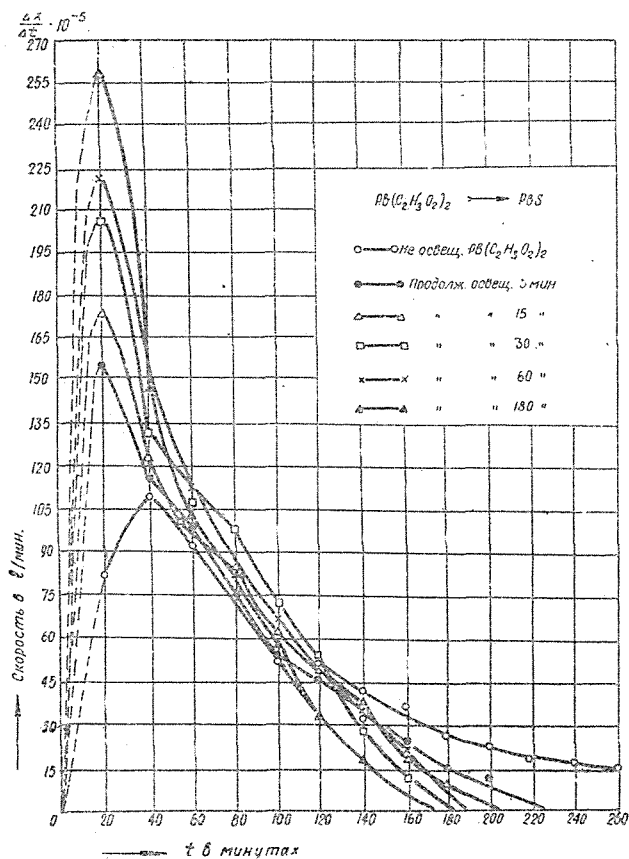
Фиг. 2.

до 1·10 мм. Hg. Это было вполне достаточно для удаления из реакционного сосуда избытка газа и адсорбированной уксусной кислоты. Откачка производилась до постоянного веса навески в чашечке. Растяжение пружины измерялось при помощи катометра по перемещению метки 0. Для продолжения реакции сероводород снова впускался в реакционный сосуд на

определенное время, затем производилась откачка газа и паров, фиксировалось положение кварцевой спирали и т. д.

Температура проведения опытов была равна 23°C. Регулирование температуры осуществлялось толуоловым терморегулятором с точностью до $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Первая серия опытов была поставлена с целью выявления влияния экспозиции освещения на скорость взаимодействия твердых ацетатов с сероводородом. Результаты этих опытов отражают кривые, представленные на фиг. 3, 4, 5, 6, 7 и 8, где на оси ординат отложена скорость реакции в г/мин., а на оси абсцисс—время в минутах. Здесь же для сравнения приведены кинетические кривые, полученные при взаимодействии неосвещенных ацетатов с сероводородом.

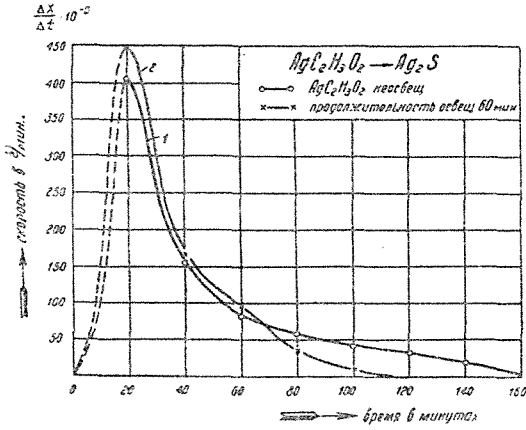


Фиг. 3.

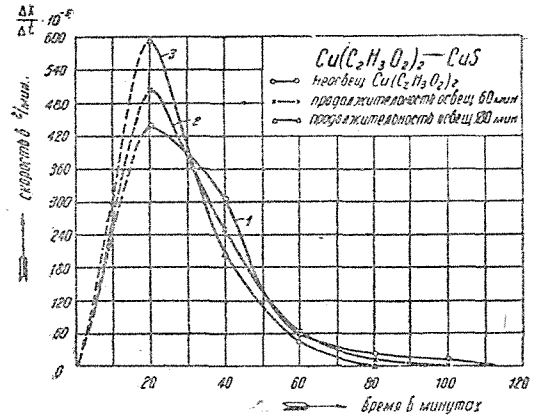
Взаимодействие ацетата свинца с сероводородом было изучено при следующих экспозициях предварительного облучения исходного препарата: 5, 15, 30, 60 и 180 минут. Взаимодействие твердых ацетатов ртути, меди, кадмия и цинка с газообразным сернистым водородом было исследовано при двух экспозициях освещения ацетатов: 60 и 180 минут. Наконец, ацетат серебра был исследован только при одной экспозиции облучения—60 минут.

Анализ кривых дает возможность говорить о том, что предварительное облучение ультрафиолетовым светом в вышеуказанных условиях значительно активизирует твердые ацетаты, вследствие чего увеличиваются скорость превращения их в сульфиды. Однако следует отметить, что вышеперечисленные

ацетаты реагируют с сероводородом с различной скоростью и влияние ультрафиолетового света сказывается в различной степени. Последнее

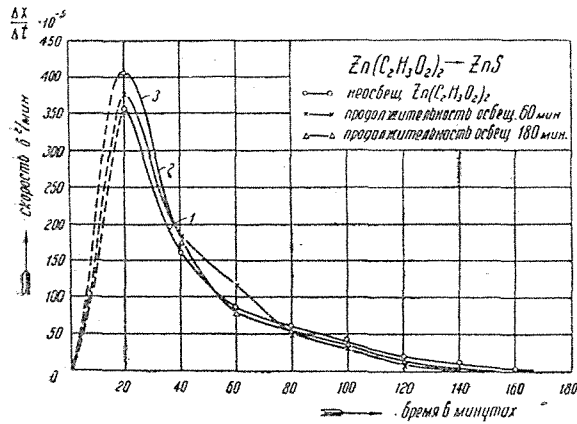


Фиг. 4.

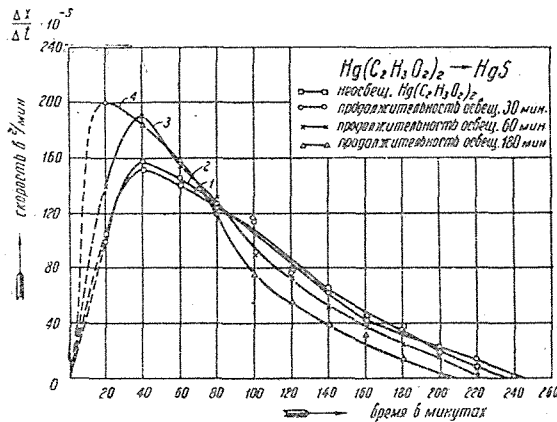


Фиг. 5.

можно наглядно видеть из Фиг. 9, где представлены константы скорости взаимодействия различных ацетатов с сероводородом в зависимости от

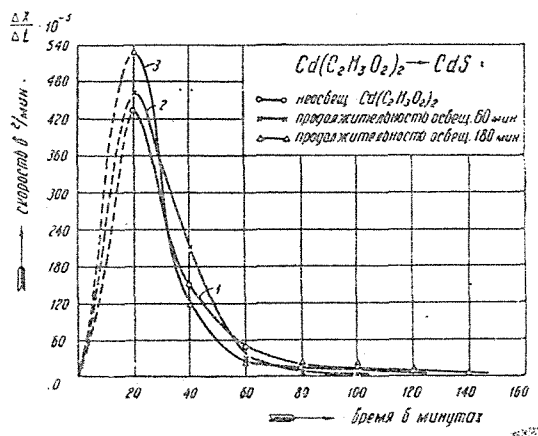


Фиг. 6.

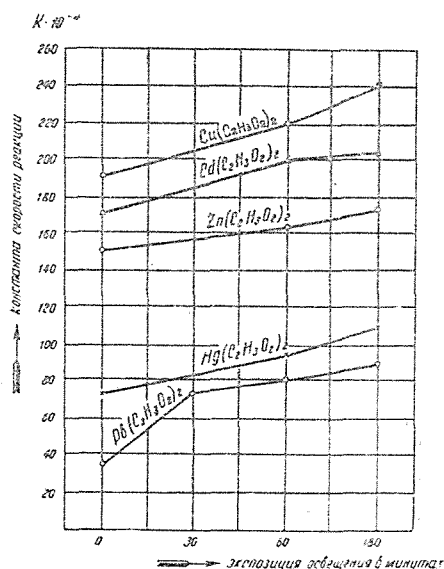


Фиг. 7.

экспозиции освещения. Из фиг. 9 видно, что больше всего влияние ультрафиолетового света сказывается на ацетате свинца, затем на ацетатах меди и ртути. В меньшей степени влияние света сказывается на ацетате кадмия, еще в меньшей — на ацетате цинка. Существенно отметить, что длительность

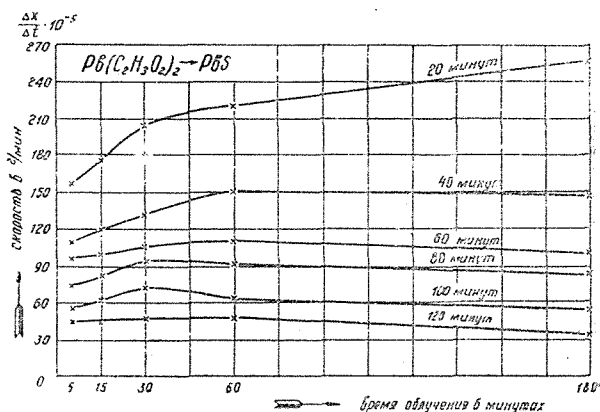


Фиг. 8.



Фиг. 9.

облучения исходного препарата мало сказывается на изменении скорости реакции. Это можно видеть из фиг. 10, где представлен порядок изменения скорости взаимодействия ацетата свинца с сероводородом в зависимости от экспозиции освещения за один и тот же промежуток времени. На основании этого приходим к выводу, что ультрафиолетовый свет действует главным образом только на поверхностный слой твердой фазы.

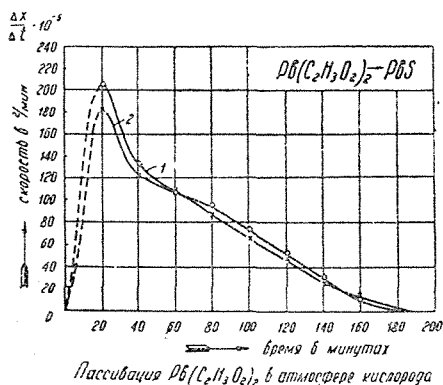


Фиг. 10.

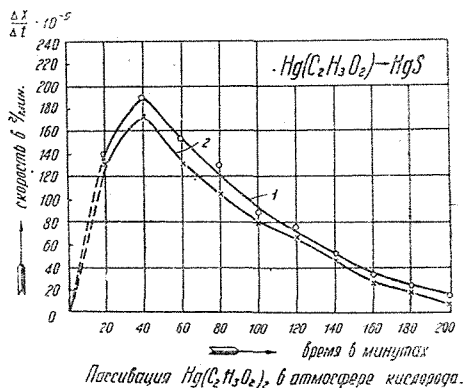
Помимо рассмотренных ацетатов, для исследования были взяты также ацетаты натрия, магния, бария и алюминия, которые в наших условиях проведения опыта оказались нереакционноспособными по отношению к сероводороду, то есть они не реагируют с сернистым водородом не только неосвещенные, но и после предварительного облучения их ультрафиолетовым светом.

Установив, что предварительное облучение ультрафиолетовым светом активирует некоторые ацетаты, особенно ацетаты свинца, ртути и меди, вследствие чего реакция взаимодействия их с сероводородом явно ускоряется, интересно было проследить, сохраняется ли активация указанных ацетатов во времени. С этой целью была поставлена вторая серия опытов. Ацетаты свинца, ртути и меди, после освещения их ультрафиолетовым светом в течение определенного промежутка времени, переносились из лодочки в небольшие пробирки, которые хорошо закрывались и хранились в темном месте. По прошествии строго определенных промежутков времени с момента освещения отдельные порции ацетатов подвергались действию сероводорода.

Опыты показали, что активация указанных ацетатов полностью сохраняется по истечении довольно значительного промежутка времени с момента их освещения (до тридцати суток). Это дало некоторое основание сделать предположение, что при действии ультрафиолетового света на ацетаты в последних происходит необратимая фотохимическая реакция с выделением определенных продуктов, которые играют роль катализаторов при взаимодействии ацетатов с сероводородом. Можно предположить, что такими продуктами являются металлы в атомарном состоянии.



Фиг. 11.



Фиг. 12.

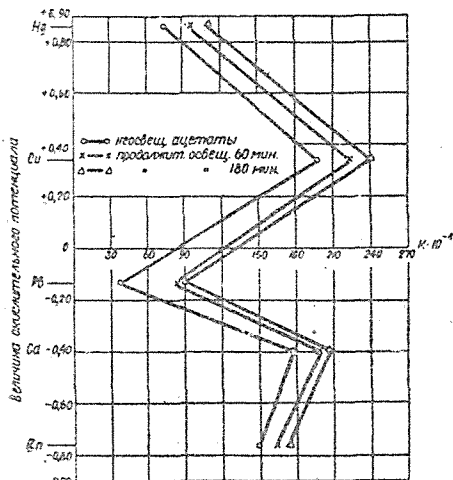
Если допустить, что при освещении ацетатов ультрафиолетовым светом выделяется металл в атомарном состоянии, то при действии кислорода на освещенные препараты могла наступать их пассивация. Опыты, направленные на выяснение этого вопроса, показали, что активация ацетатов меди и кадмия в атмосфере кислорода сохраняется, в то время как у ацетатов свинца и ртути наблюдается незначительное снижение активности в атмосфере кислорода. Последнее можно видеть из фиг. 11 и 12. Но поскольку пассивация кислородом проявляется в незначительной степени, то трудно на основании только полученных опытов объяснить ее природу. Однако надо думать, что кислород несколько пассивирует активные центры твердой фазы, в результате чего и снижается скорость реакции взаимодействия ацетатов свинца и ртути с сероводородом.

Обсуждение результатов

При облучении твердых веществ ультрафиолетовым светом возможны два случая: в результате поглощения активного света молекулой последняя может оказаться или возбужденной, или она будет диссоциировать на атомы. В последнем случае переход в атомарное состояние может быть или обратимым процессом, когда наступает дезактивация активных продуктов, или

необратимым процессом, когда происходит агрегация образующихся продуктов.

Акт поглощения энергии тесно связан с природой поглощающего вещества и с характером электронных уровней. Поскольку нами были исследованы одинаковые соли различных металлов, то нужно полагать, что неодинаковое действие света на различные ацетаты связано с природой и свойствами катионов, входящих в состав ацетатов. Очевидно, влияние света будет сказываться в первую очередь на изменении состояния катиона. Переход катиона, выделившегося под действием света, в атомарное состояние зависит от его склонности к принятию электронов, то есть от его окислительной способности.

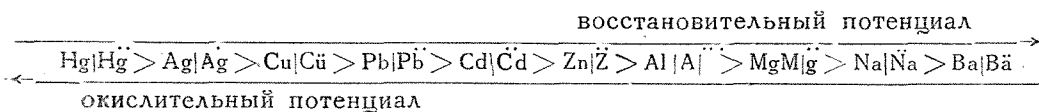


Фиг. 13.

Если в исходном твердом веществе под влиянием света идет окислительно-восстановительный процесс, где свет содействует этому процессу, то в случае протекания некоторых обменных топохимических реакций возможно выделение продуктов, которые будут играть роль активаторов, то есть многие топохимические реакции типа обмена можно рассматривать как реакции, идущие в несколько стадий, одной из которых является окислительно-восстановительный процесс. Сам окислительно-восстановительный процесс предопределяет большую скорость той или иной реакции. На окислительно-

восстановительный характер некоторых обменных топохимических реакций указывает А. П. Бунтин [5].

Катионы изученных нами ацетатов по величине нормальных окислительно-восстановительных потенциалов располагаются в следующий ряд:



Если сравнить изученные нами ацетаты по их реакционной способности к сероводороду и по степени действия на них ультрафиолетового света, то получается аналогичный ряд, хотя имеются некоторые отступления, которые будут рассмотрены ниже.

Данные, характеризующие окислительно-восстановительные свойства катионов, могут служить до некоторой степени предпосылкой для объяснения того факта, что ацетаты ртути, серебра, меди, свинца, кадмия и цинка реагируют с сернистым водородом, в то время как ацетаты алюминия, магния, натрия и бария не взаимодействуют с сероводородом. С ростом окислительного потенциала, то есть с увеличением способности катионов приобретать электроны и восстанавливаться до свободных металлов, увеличивается реакционная способность ацетатов по отношению к газообразному сернистому водороду и усиливается влияние освещения. Чем выше окислительный потенциал, тем легче катион приобретает электроны, тем будет большая вероятность образования под действием света атомарного металла.

Тем не менее, наблюдаются некоторые отступления от этой закономерности. Последнее можно видеть из фиг. 13, где на оси ординат расположена величина окислительного потенциала катионов, а на оси абсцисс — кон-

станта скорости взаимодействия данных ацетатов с сероводородом при различных экспозициях облучения. Из фиг. 13 видно, что от намечаемой закономерности отступают ацетаты ртути и свинца. Эти отступления предположительно можно объяснить следующими факторами: 1. Окисляемостью металла. Как уже отмечалось, у ацетатов ртути и свинца под действием кислорода наступает частичная пассивация. 2. Не исключена возможность того, что ацетаты ртути и свинца, вступая во взаимодействие с сульфидами или с адсорбированной уксусной кислотой, то есть с продуктами реакции, образуют малоустойчивые комплексы, которые с сероводородом будут реагировать медленно. Известно, например, что ацетат ртути легко дает комплексы с уксусной кислотой и с сульфидом ртути. 3. Возможно сказывается структура кристаллов, тип упаковки молекулы в твердом веществе. Но, к сожалению, структура ацетатов остается слабо изученной.

Выводы

1. Изучено влияние ультрафиолетового света на скорость взаимодействия твердых ацетатов серебра, ртути, меди, свинца, кадмия, цинка, натрия, магния, бария и алюминия с газообразным сернистым водородом. Установлено, что эти ацетаты можно классифицировать по отношению к ультрафиолетовому свету на три группы:

а) ацетаты, реакционная способность которых после освещения резко возрастает; к этой группе относятся ацетаты серебра, ртути, меди и свинца, при этом по активности они располагаются в следующий ряд:



б) ацетаты, реакционная способность которых по отношению к сероводороду незначительно изменяется после их освещения; к этой группе относятся ацетаты кадмия и цинка;

в) ацетаты натрия, магния, бария и алюминия, которые не реагируют с сероводородом как до облучения ультрафиолетовым светом, так и после облучения ультрафиолетовым светом.

2. Доказано, что одним из главных факторов, обуславливающих активацию твердых ацетатов под влиянием освещения ультрафиолетовым светом, является окислительно-восстановительный потенциал катионов, входящих в состав ацетатов.

3. Доказано, что предварительное освещение ультрафиолетовым светом вызывает активацию ацетатов и скорость реакции изменяется особенно сильно в первой стадии процесса. При этом прямой пропорциональной зависимости от экспозиции освещения не наблюдается.

4. Показано, что при соблюдении определенных условий хранения ацетатов свинца, ртути и меди, активированных светом, их активность сохраняется в течение длительного времени.

Выражаю глубокую благодарность профессору-доктору А. П. Бунтину за руководство и содействие, которое он оказывал при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогинский С. З. и Шульц Е. К. вопросу о катализе твердого твердым. Укр. хим. жур., т. III, кн. 2, 186, 1928.
2. Ерофеев Б. В. и Трусова К. И. Исследование кинетики реакции с участием твердых веществ. ЖФХ, 12, 4, 346, 1938.
3. L a r n e r and Moon. Influence of Ra-rays on solids, I. Chem. Soc., p. 1398, London, 1933.
4. M a s d o n a l d I. V., The Thermal Decomposition of Silver Oxalate, I. Chem. Soc., p. 832, 1936.
5. Бунтин А. П. и Айвазян Н. А. Взаимодействие галогеноводородов с твердыми ацетатами серебра и ртути. Труды Томского университета, 101, 1—9, 1949.