

5. Григорян Р. Р., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Кин. и кат., 1986, т. 27, № 4, с. 782.
6. Кочарян А. Н., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Нефтехимия, 1990, т. 30, № 2, с. 228.
7. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 301.
8. Grigorian R. R., Arsentiev S. D., Mantashyan A. A. — React. Kinet. Catal. Lett., 1982, v. 21, № 3, p. 347.
9. Кочарян А. Н., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Нефтехимия, 1988, т. 28, № 3, с. 385.
10. Иоффе И. И., Левин Я. С., Кронич И. Г. — ЖФХ, 1954, т. 28, № 8, с. 1395.
11. Ниазян О. М., Манташян А. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 6, с. 374.
12. Ниазян О. М., Манташян А. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 7, с. 442.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 561—567 (1990 г.)

УДК 541.147.4+542.943

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПАРАМИ РТУТИ, ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

Дж. М. АДИЛХАНЫН, Н. Г. ЕДИГАРЯН и Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990

Определен квантовый выход (Φ) реакции фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления этилена в статических условиях, в интервале температур $T=403\text{--}620\text{ K}$, при $P=50\text{ торр}$, смесь $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$. Квантовый выход изменяется от 0,45 при температуре 403 K до 1,70 при 620 K.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Данные по фотохимическому, сенсibilизированному парами ртути, окислению простейшего олефинового углеводорода—этилена показывают, что это сложный процесс, протекающий с участием свободных радикалов [1, 2]. Известно также, что этилен в отсутствие кислорода подвергается фотохимическому превращению с образованием ацетилена и водорода с квантовым выходом 0,4 [3]. В литературе отсутствуют данные по определению квантового выхода в фотохимической, сенсibilизированной парами ртути, реакции окисления этилена.

Настоящее исследование посвящено определению квантового выхода фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, превращения этилен-кислородных смесей в широком интервале температур 403—620 K.

Эта характеристика процесса необходима для более полного понимания его механизма, управления процессом при осуществлении превращения этилен-кислородных смесей под воздействием ультрафиолетового света.

Данные по квантовому выходу могут быть использованы также при решении задач атмосферной фотохимии.

Методика эксперимента

Фотохимический процесс окисления этилена изучался в статических условиях в интервале температур 403—620 К. Облучение эквимолекулярной смеси этилена с кислородом, предварительно насыщенной парами ртути, при давлении $P = 50$ торр осуществлялось лампой «ПРК-7» с торца реактора объемом $V = 100$ см³. Лампу охлаждали термостатированной водой при ~ 318 К. Эти условия были оптимальными для эффективного осуществления фотохимической реакции. Как известно, охлаждение лампы уменьшает самообращение линии 253,7 нм, поглощаемой ртутью [4].

Спектрофотометрические измерения, осуществляемые с использованием спектрофотометра «СФ-46» показали, что преобладающим в спектре излучения лампы является излучение на длине волны 253,7 нм. Серия экспериментов проводилась с использованием жидкостного фильтра [4], позволяющего выделить только линию $\lambda = 253,7$ нм. С этой целью в трехсекционную кювету заливались водные растворы $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и водный раствор J_2 и KJ , приготовленные на основании данных [4].

Определение поглощенной интенсивности света производили методом химической актинометрии. В качестве актинометра была использована реакция фотохимического распада ацетона [5]. Как показано в [4, 6], при малых интенсивностях света, в диапазоне длин волн 2500—3200 Å и температурах выше 398 К, давлениях ацетона около 50 торр квантовый выход по CO $\Phi_{\text{CO}} = 1,0$.

Фотохимический распад ацетона изучался на вакуумной установке в отсутствие паров ртути. Использовался ацетон марки «ос. ч.». Опыты проводились при давлении паров ацетона $P = 50$ торр. В этих условиях поглощение падающего излучения составляло 33%. На основе данных по выходу CO , с использованием известного значения квантового выхода была оценена поглощенная интенсивность света в опытах без фильтра, которая составляла $\sim 4,85 \cdot 10^{12}$ и $\sim 0,61 \cdot 10^{12}$ фотон/см²·с с применением фильтра.

Этилен-кислородная смесь в присутствии паров ртути полностью поглощает резонансную линию $\lambda = 253,7$ нм по длине реактора. На основе измеренных данных квантовый выход общего процесса фотоокисления этилена определялся по формуле:

$$\Phi = \Phi_{\text{CO}} \frac{\sum W_{\text{пр}}}{W_{\text{CO}}} \cdot 0,33, \quad (1)$$

где $\sum W_{\text{пр}}$ — сумма скоростей образования продуктов в реакции фотоокисления этилена, W_{CO} — скорость образования CO в процессе фотолиза ацетона — актинометра.

Определение скоростей накопления всех продуктов W_i и ее температурной зависимости производили по кинетике накопления про-

дуктов. Продуктами реакции фотохимического превращения этилен-кислородной смеси являются органическая перекись, формальдегид, окись этилена, метиловый и этиловый спирты, ацетальдегид, ацетилен и водород. В продуктах реакции перекись водорода не обнаружена. Продукты реакции анализировались хроматографически. Формальдегид определялся фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты. Органические перекиси определялись йодометрически.

Результаты опытов и их обсуждение

Как показывают опыты (рис. 1), в исследованном диапазоне времен облучения (до 4 ч) выход всех продуктов реакции с изменением времени контакта меняется линейно.

На рис. 2 приводятся температурная зависимость скоростей накопления продуктов фотометрического превращения этилен-кислородных смесей, а также скорости накопления CO в реакции распада ацетона. Расход этилена незначителен и ошибки определения его велика, поэтому эти данные не приводятся.

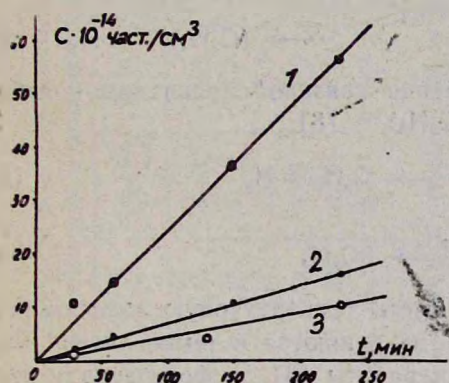


Рис. 1. Кинетика накопления CH_3CHO (1), CH_3OH (2), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (3) при облучении нефiltroванным светом смеси $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$, $P = 50 \text{ торр}$.

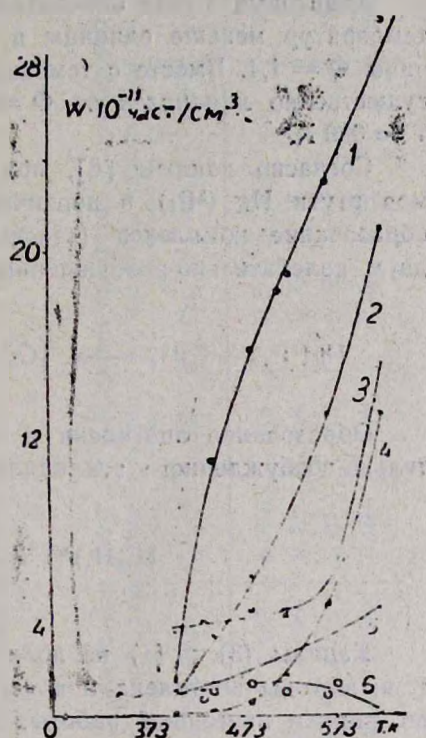


Рис. 2. Температурная зависимость скоростей накопления продуктов без применения фильтра для смеси $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$, $P = 50 \text{ торр}$: 1 — CH_3CHO , 2 — орг. перекись, 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, 4 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 5 — CH_3OH , 6 — C_2H_2 .

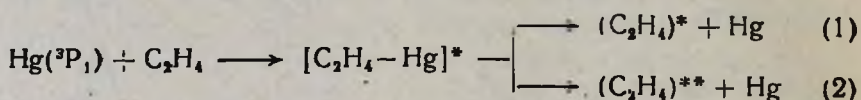
Как видно, с повышением температуры скорости накопления кислородсодержащих продуктов возрастают. При этом только накопление $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ проходит через максимум (рис. 2). Вместе с тем скорости накопления водорода и ацетилена практически не зависят от температуры (табл. 1, 2). Отсутствие температурной зависимости скоростей накопления ацетилена и водорода отмечено и в работе

[3] по фотолизу этилена. Исходя из этого можно считать, что в нашем случае образование этих продуктов является результатом фотолиза этилена, протекающего независимо от окислительного направления. Квантовый выход фотолиза этилена определялся по образовавшемуся ацетилену. Квантовый выход окислительного направления определялся на основании данных по сумме скоростей накопления продуктов окисления, пересчитанных соответственно на израсходованный этилен (табл. 1, 2). Общий квантовый выход расхода этилена, естественно, является суммой квантовых выходов этих двух направлений (табл. 1, 2).

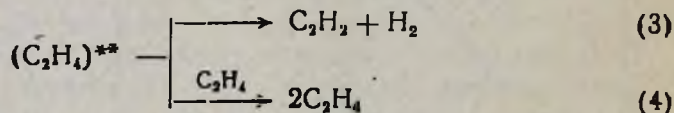
Квантовый выход фотораспада этилена в наших опытах во всем интервале изученных температур составляет $\Phi = 0,33$, что близко к величине $\Phi = 0,4$, полученной в работе [3] для распада этилена в отсутствие кислорода.

Квантовый выход окислительного направления во всем интервале температур меньше единицы и лишь при $T = 620$ К достигает величины $\Phi = 1,4$. Вместе с тем квантовый выход с температурой растет, существенно изменяясь от $\Phi = 0,15$ при $T = 403$ К до $\Phi = 1,4$ при $T = 620$ К.

Согласно данным [8], при взаимодействии возбужденных атомов ртути $Hg(^3P_1)$ в первичных фотохимических актах возможно образование комплекса («эксиплекса»), который может привести к двум колебательно-возбужденным состояниям этилена:

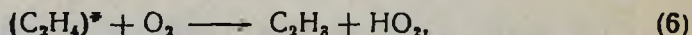
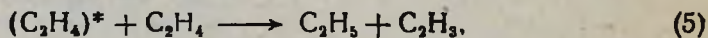


Образование ацетилена и водорода связано с распадом колебательно-возбужденного этилидина $(C_2H_4)^{**}$ [8]:



Каналы (3) и (4) не должны иметь температурную зависимость, т. к. выходы ацетилена и водорода не меняются с температурой как по данным настоящей работы, так и работы [3] по фотораспаду этилена.

Температурную зависимость окислительного направления можно связать с образованием радикалов из колебательно-возбужденного этилена $(C_2H_4)^*$, например, по реакциям:



которые могут протекать с определенной энергией активации, а следовательно, иметь температурную зависимость. Рост концентрации радикалов с температурой в реакции фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления этилена установлен в работе

Таблица 1

Температурная зависимость скоростей накопления продуктов ^{а)} и квантовый выход процесса фотохимического окисления этилена без применения фильтра

T, K	$\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{H}^{б)}$	CH_3CHO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C_2H_2	$\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O}^{б)}$	$\text{R}(\text{C}_2\text{H}^{в)})$	$\text{CO}^{з)}$	Сумма W_i	$\Phi_{\text{общ.}}^{г)}$ процесса	$\Phi_{\text{окисл.}}$
403	0,3	3,6	0,13	0,13	14,6	0,815	1,23		21,6	0,443	0,144
443	0,73	4	0,25	1,11	16,7	5,5	3,36		31,65	0,65	0,308
483	1,25	4,65	0,67	1,31	19,1	7,85	6,65	16	40,88	0,84	0,45
518	1,2	4,44	1,72	1,02	15,9	9,55	8,4		42,23	0,87	0,543
563	2,1	4,83	4,83	0,86	13,8	11,5	12,98		50,09	1,04	0,765
619	2,33	15,3	13	0,14	15,5	15,2	21,1		82,57	1,7	1,38

^{а)} В единицах $10^{-11} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{с}$. ^{б)} Пересчитана на израсходованный этилен. ^{в)} По [7], при низких температурах орг. перекись содержит два атома углерода. ^{г)} Относительная ошибка определения Φ по формуле (1) составляет $\sim 2-3\%$. ^{д)} Продукт фотолиза ацетона.

Таблица 2

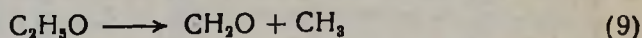
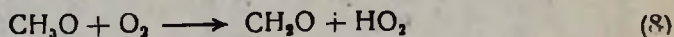
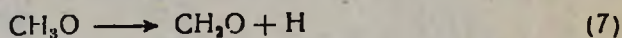
Температурная зависимость скоростей накопления продуктов ^{а)} и квантовый выход процесса фотохимического окисления этилена с применением фильтра

T, K	$\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}^{б)}$	CH_3CHO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C_2H_2	$\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O}^{б)}$	$\text{RO}_2\text{H}^{в)}$	$\text{CO}^{з)}$	W_i	$\Phi_{\text{общ.}}^{г)}$ процесса	$\Phi_{\text{окисл.}}$
473	0,315	0,21	0,018	0,056	1,4	0,2	0,4		2,6	0,429	0,2
513	0,065	0,26	0,036	0,13	1,4	0,28	2	2	4,17	0,688	0,46
548	0,065	0,52	0,067	0,07	1,4	0,32	3,22		5,66	0,934	0,7
603	0,45	1,54	0,096	0,02	1,4	1,36	5,7		10,56	1,743	1,51

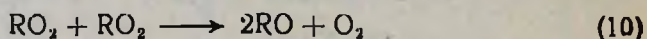
Примечание см. под табл. 1.

[2]. Однако усиление реакции фотохимического окисления этилена с температурой может быть прямым следствием возникновения и развития цепей. Оценки, основанные на данных по скоростям накопления продуктов реакции и литературных данных по константам скоростей превращения алкоксильных радикалов, показывают, что концентрации этих радикалов, обеспечивающих наблюдаемые на опыте скорости накопления продуктов реакции, могут реализоваться в наших условиях.

Например, формальдегид может образоваться по реакциям:



уже при концентрациях алкоксильных радикалов (RO) примерно 10^7 — 10^8 *част/см³*. Действительно, для констант скоростей реакции (7) и (8) приводятся значения $K_7 = 10^{14} \exp\left(-\frac{25000}{RT}\right)$ (9), $K_8 = 1,66 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{7170}{RT}\right)$ [10]. При $T = 573$ К экспериментальное значение формальдегида $W_{\text{CH}_2\text{O}} = 2,42 \cdot 10^{12}$ *част/см³·с* и рассчитанные необходимые концентрации $[\text{CH}_3\text{O}]$ для обеспечения измеренных на опыте скоростей составляют $\sim 7 \cdot 10^7$ *част/см³* по реакции (7) и $\sim 10^8$ по реакции (8), или по реакции (9) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] = 4 \cdot 10^8$ *част/см³*, принимая $K_9 = 1,4 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{22100}{RT}\right)$ *част/см³·с* [11]. Радикалы (RO), как это следует из данных [1, 2], должны образоваться по реакции:



Таким образом, фотохимическое окисление этилена протекает с низким квантовым выходом во всем изученном интервале температур (403—620 К) и растет с повышением температуры, не превышая величину 1,4 (при 620 К). Наблюдаемый рост квантового выхода с температурой может быть следствием наличия энергии активации в акте зарождения радикалов и развития элементарных реакций с участием свободных радикалов.

ԷԹԻԼԵՆԻ ՍԵՂԻԿԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐՈՎ ԶԳԱՅՈՒՆԱՅՐԱՄ ՀՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՔՎԱՆՏԱՅԻՆ ԵՎՔԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ջ. Մ. ԱՐԻԽԱՆՅԱՆ, Ե. Գ. ԵՐԻԳԱՐՅԱՆ Է Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՅԱՆ

Որոշվել է էթիլենի սեղիկի գոլորշիներով զգայունացրած ֆոտոքիմիական օքսիդացման ռեակցիայի քվանտային ելքը ստատիկ պայմաններում, 403—620 К ջերմաստիճանային տիրույթում, $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$ խառնուրդի 50 տառ Էնշման տակ:

Քվանտային ելքը աճում է 0,45-ից մինչև 1,7 նշված ջերմաստիճանային տիրույթում:

QUANTUM YIELD OF PHOTOSENSITIZED BY MERCURY THE OXIDATION REACTION OF ETHYLENE

J. M. ADILKHANIAN, N. G. YEDIGARIAN and L. A. KHACHATRIAN

A quantum yield of photosensitized by mercury the oxidation reaction of ethylene under static conditions has been determined. The experiments have been carried out with $C_2H_4:O_2=1:1$ mixture at 57 torr and over 403—620 K temperature range.

The quantum yield rises from 0,45 at 403 K up to 1,7 at 620 K.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А., Манташян А. А. — ХВЭ, 1989, т. 23, № 1, с. 60.
2. Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — ХВЭ, 1989, т. 23, № 1, с. 63.
3. Line D., LeRoy D. J. — J. Chem. Phys., 1945, v. 13, № 7, p. 307.
4. Калверт Дж., Питтс Дж. — Фотохимия. М., Мир, 1973.
5. У Всесоюзное совещание по фотохимии, тез. докладов, Суздаль (19—21) II-85, часть. I.
6. Возбужденные частицы в химической кинетике /под ред. А. А. Борисова. М., Мир, 1973.
7. Meagher J. F., Helcklen J. — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, № 15, p. 1645.
8. Callear A. B., Cvetanovic R. J. — J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 4, p. 873.
9. Batt, McCulloch R. D. — Intern. J. Chem. Kinet., 1976, v. 8, p. 491.
10. Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J. C. — J. Phys. Chem., 1988, v. 92, № 3, p. 661.
11. Legget C., Thynna J. C. J. — J. Chem. Soc., 1970, m(A), p. 1188.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 567—571 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.739.2:541.11/12

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $2NaF + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaF_2 + 2NaOH - H_2O$ ПРИ 20°

О. Е. АРТЕМОВА, Ж. М. АБРАМЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 22 VIII 1989

Изучена четверная взаимная система $2NaF + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaF_2 + 2NaOH - H_2O$ методом растворимости при 20°. Установлены поля кристаллизации NaF, CaF_2 , $Ca(OH)_2$ и NaOH, основную область кристаллизации на диаграмме занимает CaF_2 (~ 5% поверхности).

1 ис. 1, табл. 2, библи. ссылок 5.

В работе [1] установлено, что коллоидный CaF_2 является катализатором процесса направленного синтеза гидросиликатов кальция в гидротермальных условиях. В указанной работе коллоидный CaF_2 получают взаимодействием раствора NaF с известковым молоком.