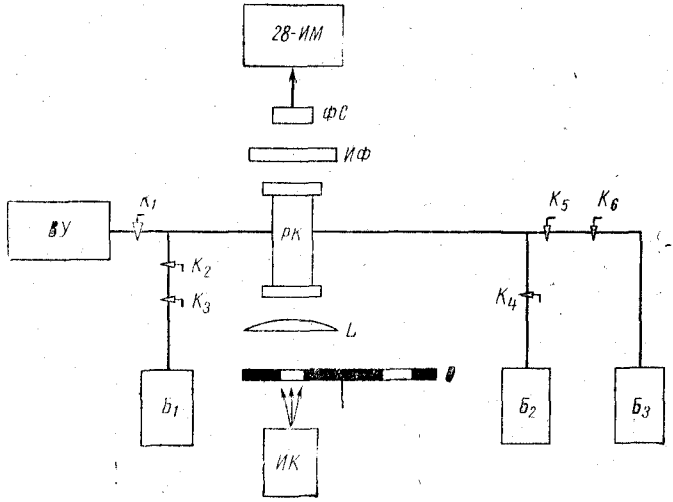
Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. LI, вып. 3, 1970 г.

СЕЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КАРБОНИЛА НИКЕЛЯ КИСЛОРОДОМ

А. А. Дементьев, В. Л. Федоров

Измерение сечения реакции окисления карбонила никеля проводилось путем исследования кинетики реакции. Количество прореагировавших веществ определялось по появлению в реакционной камере продуктов окисления оптическим методом. Как известно, продуктами окисления карбонила никеля



Блок-схема установки для измерения сечения окисления карбонила никеля

являются окись и двуокись углерода. Оба указанных газа имеют характерные полосы поглощения в инфракрасной области спектра.*

Кинетика реакции окисления карбонила никеля изучалась на установке (см. рисунок), включающей в себя реакционную камеру *РК*; систему, позволяющую составлять дозированные смеси карбонила никеля, кислорода и гелия, и оптическую часть, позволяющую измерять оптическую плотность, создаваемую в реакционной камере двуокисью углерода.

Реакционная камера выполнена в виде кварцевой кюветы с флюоритовыми окнами. Система дозировки состоит из вакуумной установки *ВУ*, обеспечивающей разряжение 10^{-5} *тор* в реакционной камере до ее заполнения, и системы кранов K_1—K_6 для наполнения дозированным количеством кислорода, гелия и карбонила никеля. Баллоны $Б_1$, $Б_2$ и $Б_3$ содержат, соответственно, кислород, гелий и карбонил никеля. Парциальные давления кислорода и гелия определяются по их дозировке, карбонила никеля — по температуре жидкой фазы.

Оптическая часть включает источник инфракрасного излучения *ИК*; флюоритовую линзу *L*, фокусирующую излучение на приемную площадку фотосопротивления *ФС*, интерференционный фильтр *ИФ* на длину волны 4,3 μ (полоса поглощения двуокиси углерода); обтюратор *О*, прерывающий поток радиации с частотой 600 *гц*, и регистрирующий прибор *РП* — узкополосный усилитель типа 28-ИМ. В реакционной камере составляются смеси, соответствующие следующим парциальным давлениям *р, мм рт. ст.*: кислород 3, карбонил никеля 20 и гелия 50.

Проведенная серия экспериментов преследовала две цели: 1) показать, что в продуктах окисления карбонила никеля кислородом присутствуют молекулы двуокиси углерода; 2) определить сечение реакции окисления по порядку величины.

Усредненные экспериментальные данные зависимости интенсивности света *I*, прошедшего кювету, от времени облучения *t*:

t, мин	0	30	60	90	120	150	после прокачки газов
I, отн. ед.	86	76	70	66	60	56	85,5

* Накомото Кацуо. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. ИЛ, 1966.

Приведенные данные показывают, что прозрачность реакционной камеры уменьшается с течением времени, что свидетельствует о появлении в ней двуокиси углерода.

Временной ход изменения прозрачности можно использовать для определения сечения окисления по порядку величины.

Для этого предположим: 1) реакция окисления второго порядка и протекает при взаимодействии молекулы карбонила никеля с одной молекулой кислорода; 2) на каждую прореагировавшую молекулу карбонила никеля появляется по крайней мере одна молекула двуокиси углерода; 3) исходная концентрация окислителя значительно меньше концентрации карбонила никеля

$$C_{02} \ll C_{01},$$

Тогда уравнения кинетики можно записать

$$\frac{dC_1}{C_1C_2} = -kdt; \quad \frac{dC_2}{C_1C_2} = -kdt,$$

где k — константа скорости реакции, $k = \sigma \bar{u}$ (σ — сечение реакции, $\bar{u}$ — средняя относительная скорость реагирующих молекул); C_1 и C_2 — соответственно, концентрации карбонила и кислорода.

Проинтегрировав уравнения кинетики, получим

$$\left(1 + \frac{a}{C_2}\right) = \left(1 + \frac{a}{C_{02}}\right) e^{akt},$$

где $a = C_{01} - C_{02}$ — разность исходных концентраций реагирующих молекул.

Так как по предположению $C_{02} \ll C_{01}$, то можно считать, что

$$C_2 \cong C_{02} e^{-C_{01}kt}.$$

Искомая концентрация двуокиси углерода при этом составит

$$C_x = C_{02}(1 - e^{-C_{01}kt}).$$

Оптическим методом определяется величина плотности

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \beta C_x l,$$

где I, I_0 — интенсивности света, соответственно, прошедшего реакционную камеру длиной l и падающего на нее.

Если измерения концентрации двуокиси углерода проводятся в моменты времени t_1 и $t_2=2t_1$ после начала реакции, то

$$\frac{D_1}{D_2}=\frac{C_{x_1}}{C_{x_2}}=\frac{1-e^{-C_{01}k t_1}}{1-e^{-C_{01}k 2t_1}},$$

откуда получаем искомое сечение реакции

$$\sigma\cong-\frac{1}{C_{01}\bar{u}t_1}\ln\left(\frac{D_2}{D_1}-1\right).$$

С учетом полученных экспериментальных данных сечение реакции окисления карбонила никеля кислородом

$$\sigma\cong 10^{-26}\ см^2.$$