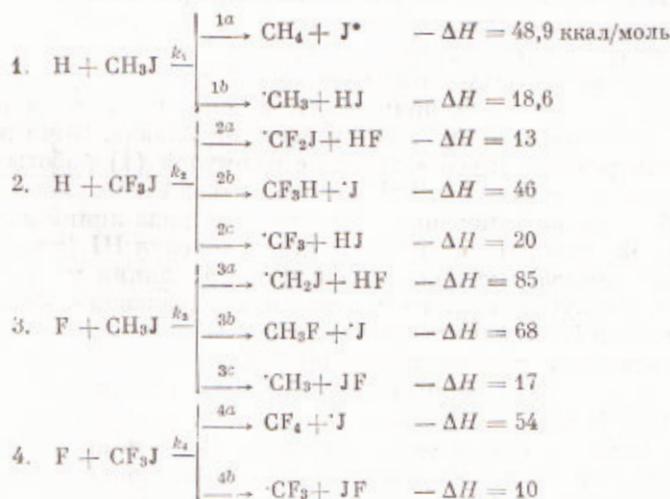


И. О. ЛЕЙПУНСКИЙ, И. И. МОРОЗОВ, член-корреспондент АН СССР В. Л. ТАЛЬРОЗЕ

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ
СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ АТОМОВ ВОДОРОДА И ФТОРА
С ПОДИСТЫМ МЕТИЛОМ И ТРИФТОРИОДМЕТАНОМ**

Многие реакции атомного водорода и атомного фтора высоко экзотермичны. Особый интерес поэтому представляют реакции, которые могут протекать по двум или более экзотермическим каналам.

В настоящей работе изучены реакции атомного водорода и фтора с подистым метилом и подистым трифторметилом. В этих случаях возможны следующие экзотермические реакции:



(теплоты реакций вычислены по (1, 2)). Данные об абсолютных и относительных значениях констант скорости всех этих реакций в литературе отсутствуют. Реакции 3a и 3b предполагались (3-6) входящими в цепной механизм фторирования подистого метила молекулярным фтором. Каналы, ведущие к образованию атомного иода с теплотой более 22 ккал/моль (энергии возбуждения иода $^2P_{1/2}$), представляют также интерес в связи с обнаруженным в (7) образованием атомного иода в состоянии $^2P_{1/2}$ в реакции $\text{H} + \text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}$, что существенно для попыток создания химических лазеров на электронных переходах. Так, например, И. И. Собельман и сотрудники предположили недавно (8), что в генерацию фотодиссоциативного лазера на CF_3J вносит вклад образование возбужденного J^* во вторичной реакции: $\cdot\text{CF}_3\text{J} + \text{CF}_3$ (горячий) = $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{J}^*$.

В приведенный выше перечень возможных реакций включены реакции с образованием JF . Это соединение остается единственным двухатомным межгалогидным соединением, о выделении которого в качестве индивидуального стабильно существующего вещества пока не сообщалось (9). Однако в пламенах при горении во фторе подистых этила и метила (10, 11) монофторид иода был обнаружен по оптическому спектру, а в продуктах термического разложения пентафторида — и масс-спектрометрически (12).

В настоящей работе был применен метод масс-спектрометрического зондирования диффузионного облака в потоке (13-16).

Реакции осуществлялись в быстром потоке гелия. Атомы фтора и водорода получали в высокочастотном разряде диссоциацией молекул F_2 и H_2 , добавлявшихся в небольших количествах к потоку гелия. Иодиды, разбавленные гелием, подавались по тонкому капилляру, расположенному на оси реактора, образуя диффузионное облако.

Чистота всех использовавшихся иодидов была лучше 99% и контролировалась масс-спектрометрически. Все измерения проводились при $293 \pm 2^\circ K$ и давлении в зоне реакции в несколько тор, при относительном содержании реагентов в газе-носителе $\sim 10\%$ для атомов и $\sim 10^{-1} - 10^{-2}$ для иодидов, при времени контакта $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ сек. Исключенность вторичных реакций в условиях опытов всюду специально проверялась. Измерения константы скорости реакций проводились по расходу иодидов в соответствующих реакциях, выявление каналов реакций — по составу получающихся продуктов.

1. Реакция $H + CH_3I$. Измерения проводились при давлении Ne в зоне реакции 2, 4 тор и составе смеси у капилляра: $[H_2] = 3,3 \cdot 10^{15}$ молек/см³, $[H] = 2,8 \cdot 10^{15}$ ат/см³, $[CH_3I] \sim 10^{12}$ молек/см³. Водород и гелий очищались, как и в (15).

Результаты измерений распределения концентрации иодистого метила вдоль оси реактора представлены на рис. 1а (h_{142}^0 — высота пика иона m/e 142 в отсутствие атомов H , h_{142} — в присутствии, x — расстояние между концом капилляра и напускным конусом). Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, что в данном методе соответствует хорошему выполнению условий «диффузионного облака». Вычисление константы скорости реакции в соответствии с формулой (1) работы (15) приводит к значению $k_1 = (4 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ см²/молек·сек.

На рис. 1б показано изменение интенсивности ряда линий в масс-спектре реагирующей смеси. Появление в реакции молекул HJ (ион m/e 128) и отсутствие (в пределах точности эксперимента) линии метана m/e 16 (CH_4^+) свидетельствует о том, что в реакции подавляющим образом представлен канал 1б, и $k_{1b} = k_1$ с точностью лучше 10%.

Экспериментальные данные позволили определить коэффициент диффузии иодистого метила в гелии, $D = 0,31 \pm 0,05$ см²/сек при $P = 1$ атм.

2. Реакция $H + CF_3I$. Реакция изучалась в тех же условиях, что и предыдущая. Измерения суммарной константы скорости реакции атомов H с CF_3I проведено не было из-за сильных колебаний концентрации атомов H , обусловленных нестабильностью состояния поверхности трубки, подводящей атомы, из-за ее покрытия стабильными продуктами реакции.

Изменение интенсивности ряда линий в масс-спектре реагирующей смеси показано на рис. 2. Присутствие в масс-спектре продуктов реакции сравнительно интенсивных линий m/e 128 (HJ^+), m/e 20 (HF^+), а также относительные интенсивности линий 177 (CF_2J^+) и 69 (CF_3^+) говорит о наличии каналов 2а и 2с. Линия m/e 127 (J^+) на 70% обусловлена диссоциативной ионизацией HJ . Оставшиеся 30% могли бы в принципе составлять вклад ионизации атомного иода и диссоциативной ионизации CF_2J .

В масс-спектре CF_3H^+ (17) интенсивность линии m/e 50 в три раза меньше, чем линии m/e 31 (CF_3^+), однако линии m/e 31 в масс-спектре продуктов реакции обнаружено не было, следовательно, линия m/e 50 (CF_2^+) принадлежит масс-спектру свободного радикала CF_2J и основной вклад в реакцию дают каналы 2а и 2с.

3. Реакция $F + CF_3I$. Реакция изучалась при давлении в зоне реакции 3,5 тор. Состав смеси у капилляра: $[F] = 1,3 \cdot 10^{14}$ ат/см³, $[CF_3I] \sim 10^{12}$ молек/см³. Результаты измерений распределения концентрации иодистого метила вдоль оси реактора представлены на рис. 3а. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, что свидетельствует о хорошем выполнении условия «диффузионности». Вычисленная константа скорости из наших данных: $k_3 = (2 \pm 0,7) \cdot 10^{-10}$ см²/молек·сек.

На рис. 3б приведено изменение ряда основных линий масс-спектра в реагирующей смеси. Было замечено, что с увеличением расстояния x , одновременно с падением тока ионов m/e 142 (CH_3J^+) наблюдалось более медленное, нежели для пика m/e 142, падение тока ионов m/e (CH_2J^+), что указывает на образование в реакции свободного радикала CH_2J . Образование в реакции монофторида иода говорит в пользу существования канала 3с. Пик иона m/e 34 (CH_3F^+) не появляется, что свидетельствует о

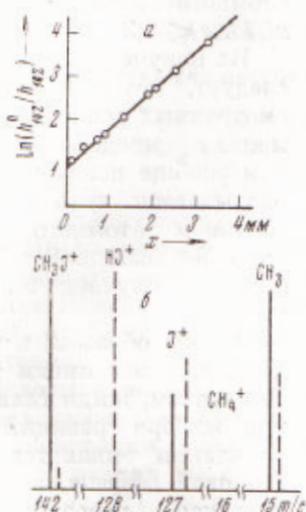


Рис. 1

Рис. 1. Распределение концентрации иодистого метила вдоль оси реактора в реакции с атомами Н (а) и изменение некоторых линий масс-спектра реагентов в реакции 1 (б). Здесь и на рис. 2—4: сплошные линии — до реакции, пунктирные — в ходе реакции



Рис. 2

Рис. 2. Изменение некоторых основных линий масс-спектра реагентов в реакции 2

том, что в пределах чувствительности опыта в реакции не образуется молекулы CH_3F . На основании наших экспериментальных данных и табличного масс-спектра (¹⁷) CH_3F можно утверждать, что канал 3б может быть исключен с точностью $\sim 30\%$ и, следовательно, $k_3 = k_{3a} + k_{3c} > k_{3b}$.

К сожалению, не может быть вычислено значение k_{3a} и k_{3c} , поскольку данные о коэффициенте чувствительности масс-спектрометра к свободным радикалам и монофториду иода отсутствуют, неизвестны также их масс-спектры и поэтому нельзя было установить, обусловлено ли отсутствие падения интенсивности линии атомного иода образованием в реакции атомов иода или тем, что линия ионов атомного иода в масс-спектре радикала CH_2J относительно интенсивнее, чем в масс-спектре молекулы CH_3J .

4. Реакция $\text{F} + \text{CF}_3\text{J}$. Реакция изучалась при тех же условиях, что и предыдущая. Результаты измерений распределения концентрации CF_3J вдоль оси реактора представлены на рис. 4а (h_{196}^0 — высота пика m/e 196, соответствующего основному иону молекулы CF_3J , в отсутствие атомов фтора, а h_{196} — в их присутствии). Вычисление константы скорости реакции дает: $k = (1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-10}$ см³/молек·сек.

Экспериментальные данные позволили вычислить коэффициент диффузии CF_3J в гелии $D = 0,32 \pm 0,05$ см²/сек при $P = 1$ атм. (¹⁸).

На рис. 4б видно резкое падение пика m/e 196 (CF_3J) в реакции, уменьшение пика m/e 127 (J^+) примерно в два раза и появление интенсивного пика с массой 146, соответствующего иону JF^+ . Отсюда можно сделать вывод, что главным каналом в реакции является канал 4б. Даже если ион J^+ в масс-спектре продуктов полностью обусловлен образованием атомного иода и диссоциативной ионизацией непрореагировавшего CF_3J ,

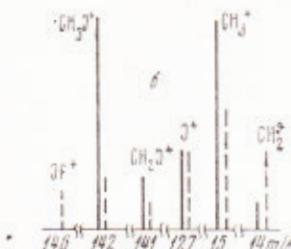
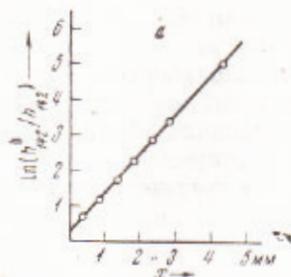


Рис. 3

Рис. 3. Распределение концентрации иодистого метила вдоль оси реактора в реакции с атомами фтора (а) и изменение некоторых основных линий масс-спектра реагентов в реакции 3 (б)

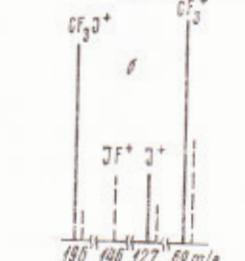
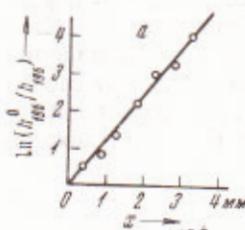


Рис. 4

Рис. 4. Распределение концентрации трифторподметана вдоль оси реактора в реакции с атомами фтора (а) и изменение некоторых основных линий масс-спектра реагентов в реакции 4

иода* и преобладающее значение дальнего действия электронной оболочки иода при подходе атома, скажем, перпендикулярно к связи С—J. Отсюда следует также, что реакция замещенных и незамещенных алкилиодидов с атомами и, тем более, с многоатомными радикалами, приводящая к образованию атомного иода как в состоянии $^2P_{1/2}$, так и в состоянии $^2P_{3/2}$, медленная, и если при реакционном столкновении партнеров имеется другой более выгодный канал, то реакция должна идти по нему.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958, стр. 41. ² Энергии разрыва химических связей (справочник), под ред. В. Н. Кондратьева, М., 1962. ³ Л. Ю. Русин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 5, 1121 (1964). ⁴ В. И. Веденеев, А. М. Чайкин, Н. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 4, 320 (1962). ⁵ Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова и др., Кинетика и катализ, 4, 654 (1963). ⁶ А. Е. Шилов, Сборн. Химическая кинетика и цепные реакции, под ред. В. Н. Кондратьева, «Наука», 1966, стр. 233. ⁷ J. C. Polanyi, P. Sadman, J. Phys. Chem., 72, 3715 (1968). ⁸ Т. Андреева, В. Малышев, А. Маслов, И. И. Собельман, В. Сорокин, Письма ЖЭТФ, 10, 423 (1969). ⁹ Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов и др., Химия галогенных соединений фтора, М., 1967, стр. 247. ¹⁰ R. A. Augie, Proc. Phys. Soc., 63A, 1298 (1950); Proc. Roy. Soc., 207A, 388 (1951). ¹¹ Л. Ю. Русин, Журн. прикл. спектроскоп., 4, 117 (1966). ¹² A. F. Irga, L. Friedman, J. Inorg. and Nucl. Chem., 6, 77 (1958). ¹³ А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 10, 78 (1969). ¹⁴ А. Ф. Додонов, Кандидатская диссертация, М., 1968. ¹⁵ А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская и др., Кинетика и катализ, 11, 821 (1970). ¹⁶ А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская и др., ДАН, 198, № 3 (1971). ¹⁷ Index of Mass Spectral Data, ASTM, Philadelphia, 1963, p. 356. ¹⁸ И. М. Белоусова, В. М. Киселев, В. Н. Курзенков, ЖТФ, 40, в. 2, 402 (1970).

* С выворачиванием тетраэдра.

т. е. если в масс-спектре JF нет осколка J^+ (чего на самом деле быть не может), то учитывая, что сечение ионизации JF во всяком случае не меньше, чем сечение ионизации атомного иода, получаем $k_{ia}/k_{ib} < 0,3$.

Из полученных данных следует, что во всех рассмотренных реакциях наименее представленным, или вообще исключенным, оказывается путь с образованием атомного иода, наиболее выгодной в большинстве случаев энергетически.

Таким образом, в этих реакциях мы имеем дело со случаем, когда главным при выборе реакций направлением является не тепловой эффект, а практическая невозможность реакции с выбросом атома иода при переходе атома к молекуле со стороны, противоположной атому