

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА НИТРОМЕТАНА В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

А. А. Борисов, И. С. Заслонко, С. М. Когарко

(Москва)

В исследованиях высокотемпературных реакций в ударных трубах заметна тенденция изучать реакции все более сложных молекул. Весьма удобной методикой в такого рода исследованиях является абсорбционная спектроскопия. Однако продуктивность этой методики ограничивается большим количеством стабильных и промежуточных поглощающих веществ, образующихся в реакциях сложных молекул, и недостатком данных об изменениях спектра с температурой и о зависимости коэффициентов поглощения от температуры. Эти недостатки затрудняют получение количественной информации о механизме реакций.

В настоящей работе исследовалось разложение нитрометана и метилнитрита с применением абсорбционной спектроскопии. В кинетическом плане распад нитрометана при высоких температурах представляет самостоятельный интерес. Константы распада, измеренные при температурах выше 1200°K [1, 2], являются слишком низкими, если сравнивать их со значениями, полученными экстраполяцией низкотемпературных данных. Одна из задач настоящей работы заключалась в определении констант распада нитрометана при температурах, больших 1200°K . Представляло также интерес попытаться спектроскопически определить возможность внутримолекулярной перегруппировки нитрометана перед распадом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Схема установки** (рис. 1). Ударная труба внутреннего диаметра 75 мм изготовлена из нержавеющей стали. Длина секции высокого давления составляет 1,5 м, секции низкого давления 3,2 м. Труба откачивалась форвакуумным насосом до давления 10^{-2} мм рт. ст. Скорость натекания не более 10^{-2} мм рт. ст./мин. Газовые смеси составлялись в стеклянных колбах объемом 5 л. Время смешения компонентов составляло десятки часов. Скорости ударных волн измерялись на двух базовых расстояниях: D_1D_2 , равном 1,5 м, и D_2D_3 , равном 100 мм. Время прохождения ударной волной расстояния между датчиками измерялось хронометром с микросекундным разрешением и осциллографически. В обоих случаях относительная ошибка в измерении скорости составляла 1%. Для расчета параметров падающих и отраженных ударных волн выбиралось среднее значение скорости падающей волны между измерениями на базах D_1D_2 и D_2D_3 , разница между которыми не превышала 2%.

Спектральные наблюдения проводились за падающими и отраженными ударными волнами. Окна для наблюдений располагались на расстоянии $10 \div 50$ мм от отражающего торца. В одном сечении ударной трубы были размещены четыре окна. Горизонтальная пара окон (кварц КВ; $\varnothing 15$ мм) предназначалась для регистрации поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Через вертикальные окна регистрировалось свечение ударных волн в видимой области спектра. Для монохроматизации излучения в видимой области использовались интерференционные светофильтры.

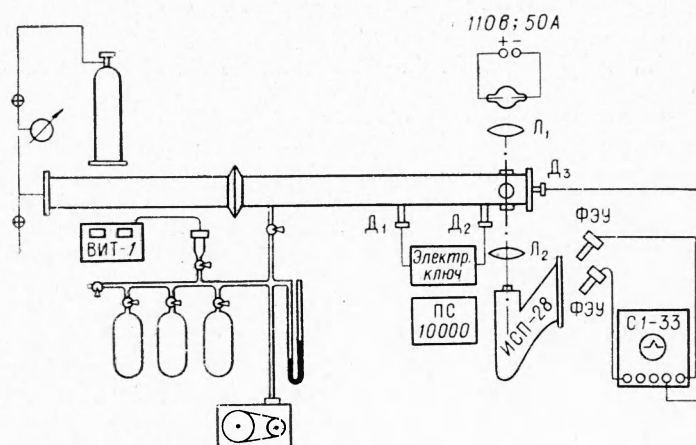


Рис. 1. Общая схема установки.

Д₁, Д₂, Д₃ — пьезодатчики давления; Л₁ и Л₂ — кварцевые конденсоры; ФЭУ — фотоумножители; С1-33 — осциллограф; ВИТ-1 — манометр.

Абсорбционная спектроскопия применялась в двух вариантах — фотографическом и фотоэлектрическом. При фотографировании спектра поглощения на спектрографе в качестве источника сплошного спектра применялась импульсная капиллярная лампа. Капилляр кварцевый диаметром 2 мм, длиной 15 мм. Лампа наполнялась аргоном до давления $30 \div 50$ мм рт. ст. Через лампу разряжался конденсатор емкостью 2 мкф, заряженный до 15 кв. Запуск лампы осуществлялся с помощью тригatronа, пусковой импульс на который поступал от блока регулируемой (40 $\div$ 1000 мксек) задержки. Блок задержки, в свою очередь, запускался сигналом от датчика Д₂. Время высвечивания лампы < 10 мксек, спектр лампы практически сплошной с небольшим числом узких линий самопоглощения, принадлежащих кремнию, простирался от видимой области вплоть до 2100 Å. Для регистрации спектра использовалась аэрофотопленка панхром типа X и пленка УФШ-0 (ширина 35 мм), обладающая повышенной чувствительностью в ультрафиолетовой области. Спектры фотометрировались на микрофотометре МФ-2, сигнал с фотоэлемента которого подавался на электронный потенциометр ЭППВ-60М.

Работа всей системы проверялась измерениями концентрации NO по спектру поглощения за отраженной ударной волной в смесях (5% NO + 95% Ar). Значение силы осциллятора для γ -системы NO взято из работы [3]. Концентрация NO рассчитывалась по γ -полосам 0,1 и 0,2 с использованием соотношения Ладенбурга — Милликена. В пределах ошибки опыта измеренное значение концентрации окиси азота согла-

совывалось с рассчитанным по идеальной теории ударной трубы. В фотоэлектрическом варианте импульсная лампа заменялась дуговой ДКСШ-1000. Спектрограф ИСП-28 использовался как монохроматор; в фокальной плоскости спектрографа размещались две пары спектральных щелей, вырезающих необходимые спектральные интервалы. Регистрировалось поглощение в областях ультрафиолетовой 2300–2500 Å и видимой $\lambda=4390$ Å. Для регистрации в ультрафиолетовой области использовался фотоумножитель ФЭУ-18А, в видимой — ФЭУ-19М. Сигналы с фотоумножителей подавались на осциллограф С1-33. Перед каждым опытом оба канала регистрации поглощения калибровались. Для этого стационарный световой поток лампы прерывался вращающимся диском, по окружности которого равномерно нанесены одинаковые отверстия. При этом на экране осциллографа наблюдались почти прямоугольные импульсы, амплитуда которых соответствовала разности между 100%-ным пропусканием и полным поглощением.

2. Фотографический спектр при распаде нитрометана. Опыты проводились со смесями, состоящими из аргона и 1,5–10% нитрометана. Начальные давления 10–50 мм рт. ст. В спектре поглощения нагретого CH_3NO_2 при 2200–2400 Å наблюдались четкие полосы γ -системы NO (полосы 0,0; 0,1 и 0,2), слабые полосы поглощения NO_2 и сплошное поглощение. Необходимо отметить, что пары холодного нитрометана практически прозрачны при 2300–2500 Å. Сплошной спектр поглощения при нагревании ударной волной, очевидно, связан с заселением более высоких колебательных уровней основного электронного состояния. В более длинноволновой области в спектре поглощения обнаруживаются канты (0,0) и (0,1) радикала OH. В данной работе кинетическая информация из фотографических спектров не извлекалась. Спектрограммы использовались для выяснения общих изменений спектра со временем и идентификации поглощающих частиц.

3. Абсорбционные измерения в фотоэлектрическом варианте. Опыты проводились со смесями, разбавленными аргоном и содержащими от 0,7 до 14% нитрометана или метилнитрита. На рис. 2 и 3 представлены типичные осциллограммы, полученные в опытах с отраженными

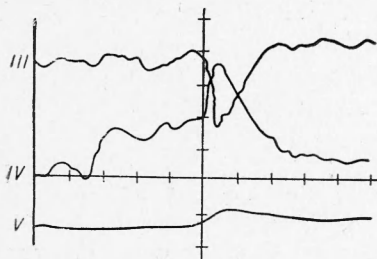


Рис. 2. 2,5% $\text{CH}_3\text{NO}_2 + 97,5\%$ Аг,
 $P_0 = 38$ мм рт. ст.
 $T_0 = 1400^\circ \text{K}$; 50 мксек/дел; III — излучение $\lambda = 4050$ Å; IV — поглощение $\lambda = 2385\text{—}2400$ Å; V — поглощение $\lambda = 4390\text{—}4480$ Å.

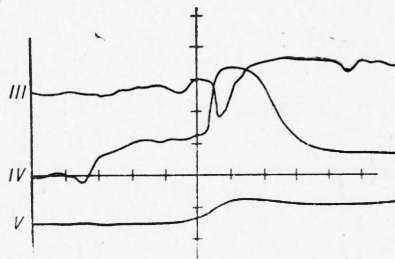


Рис. 3. 2,5% $\text{CH}_3\text{NO}_2 + 97,3\%$ Аг,
 $P_0 = 50$ мм рт. ст.
 $T_0 = 1260^\circ \text{K}$; 50 мксек/дел.

ударными волнами. На рис. 3 видно, что после сжатия отраженной ударной волной в течение некоторого времени (периода индукции) оптическая плотность практически постоянна и лишь затем происходит разложение с заметной скоростью. При повышении температуры продолжительность индукционного периода сокращается и кривая разложения за отраженной волной становится экспоненциальной, характер-

ной для мономолекулярной реакции (см. рис. 2). Индукционный период может быть связан с цепным протеканием реакции при достаточно низких температурах или с протеканием реакции через последовательные стадии.

Независимо от того, какой механизм реализуется по осциллограммам, можно определить эффективную константу исчезновения поглощающего компонента, пользуясь логарифмической анаморфозой экспоненциальной части кривой поглощения или временем полупревращения $-t_{\frac{1}{2}}$ и соотношением $K = \frac{0,69}{t_{\frac{1}{2}}}$. Второй способ позволяет получить

значения эффективных констант, не делая предположений о составе поглощающих частиц. Обработка при помощи логарифмической анаморфозы дает в принципе более надежное измерение констант, но только при установленном составе поглощающих частиц.

Какие молекулы вызывают поглощение при распаде нитрометана? Нитрометан при нагревании до температур $>1000^\circ\text{K}$ дает практически сплошное поглощение в области 2300-2500 Å; продукты распада NO и NO₂ также вызывают поглощение. Кроме того, если принять во внимание возможность изомеризации нитрометана в метилнитрит перед распадом, то надо иметь в виду, что метилнитрит обладает интенсивным сплошным поглощением в области 2300-2500 Å. Коэффициенты экстинкции указанных молекул были измерены фотоэлектрическим методом; по осциллограмме измерялась величина стационарного поглощения за фронтом ударной волны в смесях, содержащих аргон и какое-либо из указанных веществ. Коэффициент экстинкции определялся по формуле:

$$\epsilon_i = \frac{\ln(I_0/I)}{n_i l}, \quad (1)$$

где ϵ_i — коэффициент экстинкции i -го вещества; n_i — концентрация; l — длина поглощающего слоя; I — интенсивность излучения при наличии поглощения, I_0 — при отсутствии поглощения. Измеренные значения коэффициентов экстинкции при температуре около 1000°K в интервале 2385-2400 Å составляют: $\epsilon_{\text{CH}_3\text{NO}_2} = 4 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$; $\epsilon_{\text{NO}_2} = 0,6 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$; $\epsilon_{\text{CH}_3\text{ONO}} = 9 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$.

Коэффициент экстинкции NO в указанном интервале много меньше, чем для NO₂. Кроме того, определялся коэффициент экстинкции NO₂ в видимой области в интервале 4380-4480 Å, который в 1,3 раза меньше коэффициента экстинкции в ультрафиолетовой области.

Кривая поглощения в ультрафиолетовой области (см. рис. 3) хорошо аппроксимируется экспонентой после того, как заканчивается индукционный период. Если предположить, что индукционный период обусловлен цепным протеканием реакции, то экспоненциальная часть кривой поглощения должна быть в основном связана с исчезновением самого нитрометана; если он обусловлен последовательными реакциями, то экспоненциальная часть кривой может быть связана с разложением промежуточного вещества, например метилнитрита. В предположении мономолекулярности реакций можно вывести следующее выражение:

$$K(t - t_1) = \ln \frac{D_1 - \alpha D_1^*}{D - \alpha D^*}, \quad (2)$$

где t_1 — момент времени, с которого кривая поглощения аппроксимируется экспонентой; D_1 — оптическая плотность ($\lambda = 2385\text{-}2400 \text{ Å}$) в мо-

мент времени t_1 , D — оптическая плотность в последующие моменты времени; D_1 и D^* — оптические плотности для интервала 4390–4480 Å; α — отношение коэффициентов экстинкции в ультрафиолетовой и видимой областях.

В координатах $\ln \frac{D_1 - \alpha D_1^*}{D - \alpha D^*} \div (t - t_1)$ строится прямая, наклон которой представляет собой константу разложения. Вторым способом получения констант распада применим и в том случае, когда имеется небольшое разложение за падающей волной; определение констант по времени полупревращения требует отсутствия реакций в падающей волне.

Опыты в падающих волнах позволяют более подробно «рассмотреть» самые начальные стадии разложения. На рис. 4 представлена осциллограмма поглощения при разложении нитрометана за падающей волной. В точке А начинается реакция превращения нитрометана, что выражается в повышении оптической плотности. Оптическая плотность для ультрафиолетовой области может возрасть лишь в том случае, если продукт превращения нитрометана имеет более высокий коэффициент экстинкции, чем нитрометан. Таким продуктом может являться метилнитрит. При более высокой температуре в падающей волне реакция может закончиться за достаточно короткое время, в течение которого температура и давление за волной постоянны. Осциллограммы, аналогичные представленной на рис. 4, обрабатывались двойкой. В первом способе величина константы распада получается из наклона кривой поглощения в начальные моменты превращения.

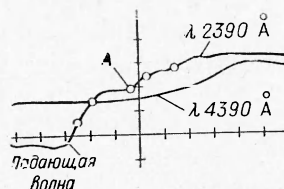


Рис. 4. Регистрация поглощения за падающей ударной волной.

Верхний луч — поглощение $\lambda = (4390 + 4480) \text{ Å}$; нижний луч — поглощение $\lambda = (2385 - 2400) \text{ Å}$; 5% $\text{CH}_3\text{NO}_2 \pm 95\% \text{ Ar}$; $P_0 = 40 \text{ мм рт. ст.}$; $u_s = 0,95 \text{ км/сек}$; $T_2 = 910^\circ \text{ K}$; 25 мксек/дел.

$$K = \frac{1}{\rho_2 / \rho_1} \frac{d}{dt} \left(\ln \frac{I_0}{I} \right)_{t=t_A}, \quad (3)$$

где ρ_1 — плотность газа перед ударной волной; ρ_2 — плотность газа за ударной волной.

Возможна более строгая обработка кривой поглощения с учетом образования продукта превращения нитрометана. Если предположить, что нитрометан на начальных стадиях изомеризуется в метилнитрит, то для начальной стадии разложения можно считать, что поглощение вызывается только нитрометаном и метилнитритом

$$D = \frac{1}{l} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \approx \varepsilon_1 [\text{CH}_3\text{NO}_2] + \varepsilon_2 [\text{CH}_3\text{ONO}].$$

В предположении мономолекулярности изомеризации можно получить выражение

$$K(t - t_1) = \ln \left[\frac{D_0 \left(1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right)}{D - D_0 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right] \frac{\rho_2}{\rho_1},$$

где D_0 — оптическая плотность в момент $t = t_A$. Если построить график

в координатах $\ln \frac{D_0 \left(1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)}{D - D_0 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \div (t - t_A)$, то наклон получающейся

прямой соответствует константе реакции изомеризации.

Все вышесказанное относительно нахождения констант из кривых поглощения касалось поглощения в ультрафиолетовой области, где поглощает исходное вещество.

Из рис. 4 видно, что скорость образования NO_2 имеет S-образный вид, который может быть объяснен протеканием цепной реакции или тем, что NO_2 является вторичным продуктом последовательных реакций.

При измерениях в отраженных ударных волнах при более высоких температурах кривая концентрации более похожа на кривую выхода продуктов мономолекулярной реакции (см. рис. 3). При этом надо принимать во внимание, что из-за быстрого достижения стационарной концентрации NO_2 трудно «рассмотреть» детали развития процесса во времени. Отметим, что максимальные концентрации NO_2 не превышают 0,1 от исходной концентрации CH_3NO_2 .

Обработка кривых поглощения в ультрафиолетовой области преимущественно с помощью времени полупревращения приводит к значениям констант разложения, представленным на рис. 5. Если экстраполировать в область температур, указанных на графике, значения констант из низкотемпературной области, то эти экстраполированные константы будут существенно больше определяемых экспериментально [2].

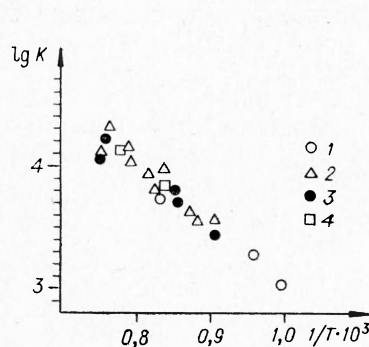


Рис. 5. Зависимость констант разложения нитрометана от $1/T$. Точки 1 получены по формуле (3); 2 — 2,5% CH_3NO_2 ; 3 — 5% CH_3NO_2 ; 4 — 10% CH_3NO_2 .

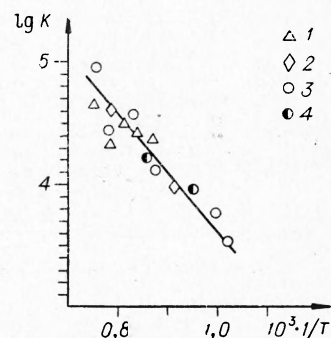


Рис. 6. Скорости распада нитрометана, вычисленные по формуле (2) и метилнитрита.

1 — 2,5% CH_3NO_2 (отраженные волны); 2 — 2,5% CH_3NO_2 (падающие волны); 3 — 0,7% CH_3ONO (падающие волны); 4 — 13,7% CH_3ONO (падающие волны).

На рис. 6 представлены значения констант распада нитрометана, вычисленные по кривым поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях с помощью логарифмической анаморфозы, и эффективные константы разложения метилнитрита. Равенства скоростей разложения, определенные указанными способами, позволяют сделать вывод, что экспоненциальная часть кривой поглощения при распаде нитрометана обусловлена разложением промежуточного вещества, которым является метилнитрит.

Разложение метилнитрита исследовалось в смесях, содержащих от 0,7 до 13% метилнитрита в аргоне. Характерно, что перед приходом

ударной волны имеется начальное поглощение в ультрафиолетовой области. Фотографический спектр метилнитрита, полученный на спектрографе ИСП-28, обнаруживает диффузные полосы при 3508 Å, 3385 Å, 3282 Å, 3185 Å и сплошное поглощение ниже 3000 Å. Коэффициент экстинкции метилнитрита при 20°С составляет $2,3 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$.

В процессе разложения нитрита NO_2 не образуется. Излучение $\lambda=4050 \text{ Å}$ обнаруживает характерный максимум, который приходится примерно на половину разложения нитрита. На кривой излучения виден небольшой, но четко выраженный индукционный период, быстрое нарастание свечения и затем экспоненциальный спад. Наиболее вероятно, что свечение обусловлено электронновозбужденными молекулами формальдегида. Около $\lambda=4050 \text{ Å}$ находится интенсивная полоса в спектре флуоресценции формальдегида; свечение формальдегида характерно для распадов многих органических молекул. Спектр формальдегида был зарегистрирован при горении метилнитрита в [3]. Отметим, что кривые свечения $\lambda=4050 \text{ Å}$ при распаде метилнитрита полностью идентичны кривым свечения $\lambda=4050 \text{ Å}$ при распаде нитрометана (см. рис. 2 и 3).

4. **Точность измерения констант.** Для относительной ошибки в измерении концентрации можно вывести формулу:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{\ln \left(1 - \frac{A}{I_0}\right)} \frac{1}{\left(1 - \frac{I_0}{A}\right)} \frac{\Delta A}{A}. \quad (4)$$

Из выражения (5) вытекает, что относительная ошибка сильно возрастает при проведении измерений при больших и малых значениях оптической плотности.

Для относительной ошибки константы мономолекулярного распада можно вывести формулу

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{1}{\ln \frac{n_0}{n}} \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta t}{t}. \quad (5)$$

В наших опытах отношение сигнал/шум было таково, что ошибка в измерении констант составляла около 20%. Если учесть неточность в определении температуры, то указанная ошибка возрастает до 40%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

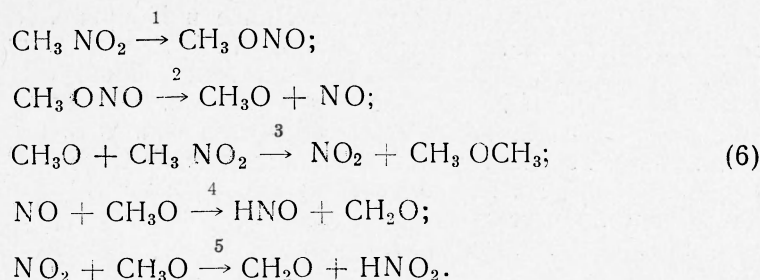
Детальный анализ кинетической схемы распада затруднен отсутствием данных о промежуточных частицах и константах отдельных элементарных стадий. Кроме того, неизвестна первичная стадия при распаде нитрометана. В большинстве работ опытные данные интерпретируются на основе предположения, что процесс инициируется разрывом C—N-связи. Однако прямых экспериментальных подтверждений этого не получено. Более того, например, в работе [4] показано, что экспериментально наблюдаемые большие выходы формальдегида на начальных

стадиях реакции могут быть объяснены лишь предположением, что происходит внутримолекулярная перегруппировка нитрометана.

Интересно отметить, что при фотолизе нитрометана, как показано в работах Броуна и Пиментейла [5] и Норриша [6], сначала происходит перегруппировка нитрометана в метилнитрит при поглощении кванта света и лишь затем распад образовавшейся молекулы метилнитрита. Брэдли [1] пытался выяснить вопрос о возможности указанной перегруппировки нитрометана при высоких температурах. Он работал на ударной трубе с применением времяпролетного масс-спектрометра. Методические ограничения установки не позволили выяснить возможность перегруппировки, хотя и не отвергли ее. Константы распада, измеренные Брэдли, намного ниже экстраполированных низкотемпературных данных.

Из анализа данных настоящей работы (см. рис. 5) можно сделать вывод, что обнаруживаемое в опытах поведение констант с температурой связано с изменением механизма распада при температуре около 1200°K или при низких температурах данные завышены из-за цепной реакции. Однако в работах по низкотемпературному разложению нитрометана отмечалось, что протекание цепной реакции крайне маловероятно. Далее, если бы действительно при низких температурах имело место цепное разложение, а при высоких температурах реализовался бы мономолекулярный распад, то энергия активации при высоких температурах должна быть близка к величине энергии связи $\text{C}-\text{N}$, т. е. 57 ккал/моль . Экспериментальные значения энергии активации много ниже. Брэдли приводит для интервала $1270\text{--}1460^\circ\text{K}$ значение $E = 13 \pm 7\text{ ккал/моль}$. В настоящей работе в диапазоне $1050\text{--}1300^\circ\text{K}$ эффективная энергия активации составляет $23 \pm 4\text{ ккал/моль}$. Таким образом, более предпочтительным является второе объяснение, допускающее возможность изомеризации нитрометана.

Для подтверждения того, что при термическом распаде нитрометана происходит изомеризация в метилнитрит, можно привести следующие данные: 1) при достаточно низких температурах в падающих ударных волнах превращение нитрометана сопровождается образованием сильнопоглощающего продукта (см. рис. 4). Независимо измеренный коэффициент экстинкции метилнитрита при соответствующих температурах намного выше коэффициента экстинкции нитрометана, т. е. таким сильнопоглощающим продуктом может являться метилнитрит. При более высоких температурах в отраженных волнах так называемый период индукции можно объяснить тем, что для последовательных реакций типа $A \rightarrow B \rightarrow C$, если поглощающими являются A и B , оптическая плотность должна сохраняться некоторое время практически постоянной; 2) скорость образования NO_2 при достаточно низких температурах (см. рис. 4) представляет собой S -образную кривую, характерную для вторичного продукта последовательных реакций; 3) регистрация излучения $\lambda = 4050\text{Å}$, вероятно, связанного с формальдегидом, показывает одинаковый характер излучения в случае распада нитрометана и метилнитрита; 4) скорости распада нитрометана, измеренные по «экспоненциальному хвосту» кривой поглощения, практически совпадают со скоростями распада метилнитрита, измеренными при тех же температурах; 5) максимальные концентрации NO_2 не превышают $1/10$ от начальной концентрации нитрометана. Если распад нитрометана сопровождается изомеризацией в метилнитрит, то в каких реакциях происходит образование NO_2 ? Можно предложить следующую схему:



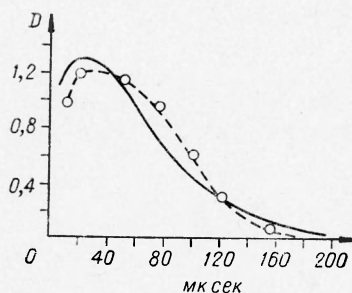
Воспользовавшись методом квазистационарных концентраций, можно обычным порядком вывести выражения для скорости расходования нитрометана и скорости выхода NO_2 . Однако выражения слишком громоздки и они не приводятся. Тем более, что вид этих выражений целиком определяется выбранной кинетической схемой и до окончательного выяснения природы первичной стадии разложения выяснять детали реакции преждевременно. Отметим, что по измеренной максимальной концентрации NO_2 из выбранной схемы легко получить оценку $\frac{K_3}{K_5} \approx$

$\approx 0,1$. При рассмотрении низко- и высокотемпературных данных по распаду нитрометана необходимо отметить, что если придерживаться гипотезы об изомеризации нитрометана в процессе термического распада, то можно считать, что вплоть до температур $1100\text{--}1200^\circ \text{K}$ лимитирующей стадией является стадия изомеризации, при более высоких температурах — распад метилнитрита. Проверкой последнего вывода может служить расчет оптической плотности в ультрафиолетовой области:

$$D = [A]_0 \left\{ \epsilon_1 \exp^{-K_1 t} + \frac{\epsilon_1 K_1}{K_1 - K_2} (\exp^{-K_1 t} - \exp^{-K_2 t}) \right\}, \quad (7)$$

где $[A]_0$ — начальная концентрация нитрометана для схемы (6). Вместо K_2 нужно подставлять измеренные константы распада метилнитрита, вместо K_1 в соответствии с вышесказанным требуется подставлять константы, соответствующие перегруппировке. Перегруппировка

Рис. 7. Расчетная (сплошная) и экспериментальная (штриховая) кривые оптической плотности.
 $T = 1200^\circ \text{K}$; $[\text{CH}_3\text{NO}_2]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$;
 $K_1 = K_2 = 10^{11,5} \text{ 1/сек.}$



является лимитирующей стадией при низкотемпературном разложении нитрометана, и в таком случае константы перегруппировки описываются выражением, приведенным в [2]:

$$K_1 = 10^{11,2} \left(\frac{57\,000}{RT} \right)^{2,7} \exp \left(- \frac{57\,000}{RT} \right) \frac{1}{\text{сек.}}$$

На рис. 7 представлены данные расчета и измеренная кривая оптической плотности, которые совпадают в пределах ошибок измерений.

В недавно вышедшей работе Напье и Норриша [7] показано, что метилнитрит является важнейшим промежуточным веществом при фотоллизе CH_3NO_2 . По-видимому, нитрит образуется в реакции $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$, константа которой должна быть больше $10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$. Такой путь образования нитрита в наших условиях кинетически неотличим от перегруппировки CH_3NO_2 в CH_3ONO , поэтому можно допустить, что реакция (1) в схеме (6) является последовательным процессом разрыва $\text{C}-\text{N}$ -связи и быстрой рекомбинации CH_3 и NO_2 в метилнитрит.

Поступила в редакцию
14/IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. I. N. Bradley. Trans. Far. Soc., 1961, 57, 1750.
2. А. А. Борисов, С. М. Когарко, Г. И. Скачков. Кинетика и катализ, 1966, 7, 4.
3. P. Gray, G. T. Rogers. Trans. Far. Soc., 1954, 50, 28.
4. L. I. Ir. Hillebrand, M. L. Kilpatrick. J. Chem. Ph., 21, 525.
5. H. W. Brown, G. C. Pimentel. J. Chem. Ph., 29, 883.
6. R. G. Norrish, F. Hirschlauff. J. Chem. Soc., 1936, 1580.
7. I. M. Napier, R. G. Norrish. Proc. Roy. Soc., 1967, A299, 317.