

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

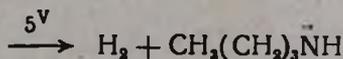
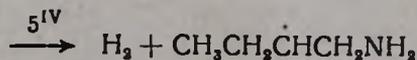
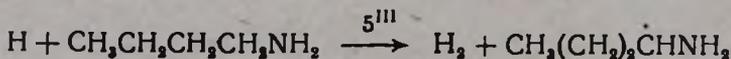
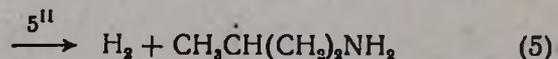
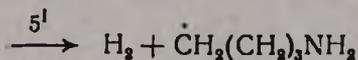
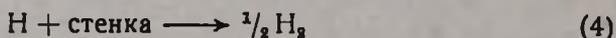
ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ
 АТОМАРНОГО ВОДОРОДА С НОРМАЛЬНЫМ БУТИЛАМИНОМ

Т. Г. МКРЯН, К. Т. ОГАНЕСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

· Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 27 I 1969

В настоящем сообщении приводятся результаты измерения константы скорости взаимодействия атомарного водорода с молекулой бутиламина, что имеет самостоятельный интерес, так как количественных измерений этой реакции в газовой фазе вообще не проводилось. Для решения поставленной задачи применялся метод нижнего предела самовоспламенения [1, 2]. Подробности, касающиеся реактора и статической вакуумной установки, имеются в публикациях [1, 3]. Температурный интервал измерений составлял 90°, от 595 до 685°. Система элементарных стадий механизма горения смеси $4\text{H}_2 + \text{O}_2$ при низких давлениях [4, 5] в случае небольших добавок бутиламина должна быть дополнена процессом $\text{H} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, фактически приводящим к гомогенному обрыву цепи, ввиду образования молекулы водорода и малоактивного аминного радикала:



Вследствие протекания элементарного акта (5), который может идти по различным путям, как показано на схеме, кривые нижних пределов самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + X \text{ n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ должны располагаться выше кривой, соответствующей смеси $4\text{H}_2 + \text{O}_2$. На самом деле, из представленного ниже рисунка видно, что такая закономерность действительно наблюдается.

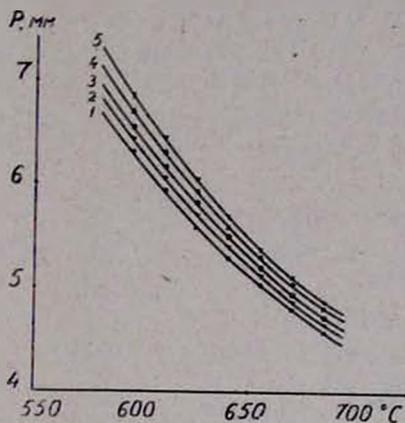


Рис. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + X \text{ n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ от температуры. Значения X в процентах: 1—0,0; 2—0,10; 3—0,20; 4—0,34; 5—0,45.

Обработка экспериментальных данных по методу нижнего предела самовоспламенения позволила найти константу скорости реакции (5) для *n*-бутиламина:

$$K = (0,19 \pm 0,07) \cdot 10^{-10} \exp(-7600 \pm 700/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек.}$$

Полученное значение K_5 является некоторой эффективной величиной, характеризующей суммарную скорость отрыва атомов водорода из всех водородсодержащих связей молекулы бутиламина. Характер измерения K_5 и E_5 с удлинением углеродной цепочки нормальных аминов и абсолютных величин K_5 легко проследить по таблице.

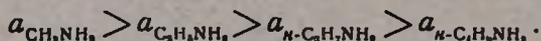
Таблица

Реакция	$K_5 \cdot 10^{10}$, см ³ /сек	E_5 , ккал/моль	$K_5 \cdot 10^{14}$ (650°), см ³ /сек	Литература
$\text{H} + \text{CH}_3\text{NH}_2$	0,058	9,1	4,0	[6]
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0,21	8,7	18,3	} [7]
$\text{H} + \text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0,23	8,0	28,9	
$\text{H} + \text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	0,21	7,6	30,2	
				настоящее сообщение

Как видно, абсолютные значения константы скорости, например, при 650° (см. графу 4 таблицы), по мере возрастания молекулярного

веса амина увеличиваются. Наибольший рост величины K_3 происходит при введении в молекулу CH_2NH_2 метиленовой группы, тогда как дальнейшее удлинение углеродной цепи оказывает гораздо меньшее влияние. Так, константы скорости реакции $\text{H} + n\text{-C}_2\text{H}_7\text{NH}_2$ и $\text{H} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ оказываются очень близкими. По-видимому, в случае более высших аминов, разница значений констант скорости для соседних членов гомологического ряда аминов будет еще меньше.

На основании известного соотношения Эванса и Поляни [9] и полуэмпирического правила Воеводского [8, 10], согласно которому для однотипных реакций чем больше скорость реакции, тем менее активен образующийся радикал, можем написать:



ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960).
2. В. В. Азатян, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1963.
3. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян, ДАН АрмССР, 40, 159 (1965).
4. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, АН СССР, М-Л, 1949.
5. В. Lewis, G. von Elbe, Combustion Flames and Explosions of Gases, N. Y., 1961.
6. К. Т. Оганесян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1967.
7. К. Т. Оганесян, Т. Г. Мкрян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 21, 737 (1967).
8. М. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Цепные реакции окисления углеводов в газовой фазе, АН СССР, Москва, 1955.
9. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Far. Society, 32, 1333 (1931).
10. В. В. Воеводский, Сб. Проблемы механизма органических реакций, Изд. АН УССР, Киев, 1953.