

УДК 541.127+542, 943+547,281.1

О ПРИРОДЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ПЕРЕКИСИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В процессе термического окисления формальдегида в случаях, зависящих от того, как и чем обработана поверхность реакционного сосуда, вместе с конечными продуктами реакции образуются перекись водорода и органические перекиси. Природу последних нельзя было считать окончательно установленной. По Ванпе [1], этими перекисями являются пермуравьиная кислота и диоксиметилперекись.

Маркевич [2] показал, что диоксиметилперекись образуется благодаря взаимодействию перекиси водорода с непрореагировавшим формальдегидом, главным образом в холодных частях коммуникации, по выходе прореагировавших газов из реактора. Нагревание коммуникации выше 130° устраняет их образование. В работе Шири [3], проведенной при 337° и очень больших временах контакта, исчисляемых минутами, отмечается, что найденная органическая перекись представляет пермуравьиную кислоту. Вывод сделан на основании масс-спектрального анализа продуктов окисления. Авторами были обнаружены небольшие пики, соответствующие массам 60, 61 и 62.

Недавно нами [4] была изучена реакция термического окисления формальдегида при высоких температурах (500—700°) в струе при временах контакта, составляющих сотые и десятые доли секунды. Для получения больших выходов промежуточных продуктов реакционный сосуд, заполненный насадкой, обрабатывался борной кислотой. В настоящем письме приводим результаты масс-спектрального анализа конденсированных в ловушке, погруженной в жидкий азот, продуктов реакции, полученных при 550°, $t_k = 0,2$ сек. Для их лучшего вымораживания от основного потока прореагировавших газов бралась небольшая часть при давлении около 0,3 мм рт. ст. [5]. Масс-спектральный анализ, проведенный на приборе МХ-1303, на шкале наибольшей чувствительности показал 3 пика, которые соответствовали массам 60, 61 и 62. Отношение высот в мм составляло 16:112:6. Таким образом, опыты, выполненные при высоких температурах, дали те же результаты, что и опыты Шири. Несомненно, что наряду с перекисью водорода образуется пермуравьиная кислота. Очевидно, появление этой перекиси связано с взаимодействием радикала HCO_2 с формальдегидом по схеме $\text{HCO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO}_2\text{H} + \text{HCO}$.

И. А. ВАРДАНЯН, Р. В. ПАРОНЯН,
 Г. А. САЧЯН, А. Б. НАЛБАНДЯН.

Лаборатория химической физики
 АН АрмССР

Поступило 6 V 1970

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. M. Vanpee*, Bull. Soc. Chim. Belg., 62, 285 (1953). С. г., 242, 373 (1956).
2. *А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова*, ЖФХ, 31, 2646, (1957).
3. *M. D. Sheer*, 5-th Symposium on Combustion, London, 435 (1955).
4. *И. В. Варданын, А. Б. Налбандян*, Кин. и кат., 11, V вып., 1115 (1970).
5. *А. Б. Налбандян*, Вестник АН СССР, 1969, № 11, 46.