

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124+546.11+547.533

ОБ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО
 ВОДОРОДА С ТОЛУОЛОМ

В работе [1] определялись константы скорости реакции атомарного водорода и кислорода с бензолом.

Значение константы скорости реакции $H + C_6H_6$ и $H + C_6H_5$ оказалось равным:

$$K = (0,34 \pm 0,14) \cdot 10^{-10} \exp(-8700 \pm 1000/PT) \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Интересно было проследить, как изменяется реакционность молекулы, если водород в бензоле замещен на метильную группу.

Имеющиеся данные об элементарной реакции атомарного водорода с толуолом весьма противоречивы. Так, Панфилов и Воеводский [2] в разреженном пламени водорода методом ЭПР при 500–600° измерили константу скорости реакции $H + C_6H_5CH_3 = H_2 + C_6H_5\dot{C}H_3$: $K = 0,1 \cdot 10^{-10} \exp(-2200/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Бенсон и Хоген [3] получили $K = 0,5 \cdot 10^{-10} \exp(-6000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ в интервале 927–1427°. Некоторые авторы [4, 5] считают, что при взаимодействии атомарного водорода с толуолом при комнатной температуре и давлениях порядка 50 атм происходит „прилипание“ атома водорода с образованием циклогексанильного радикала и частичным отрывом водорода из метильной группы.

Нами измерения проводились методом нижних пределов воспламенения водород-кислородных смесей в присутствии малых количеств толуола в диффузионной области гибели активных центров [6, 7] (температурный интервал измерений 590–690°, диаметр реактора 72 мм). Вычисленная из экспериментальных данных константа скорости реакции $H + C_7H_8 = H_2 + \dot{C}_7H_7$ оказалась равной:

$$K = (1,36 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \exp(-9200 \pm 1000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Таким образом, замещение водорода в молекуле бензола на CH_3 группу приводит к увеличению реакционности молекулы более чем в 3 раза.

Из сравнения констант скорости, а также измеренных первых пределов воспламенения смесей $4H_2 + O_2$ с добавками бензола и толуола видно, что толуол является более эффективным ингибитором горения водорода. На рис. приводятся для сравнения кривые зависимости пределов от температуры для одинаковых добавок C_6H_6 и $C_6H_5CH_3$.

Из рис. видно, что толуол вызывает большее смещение пределов воспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2$.

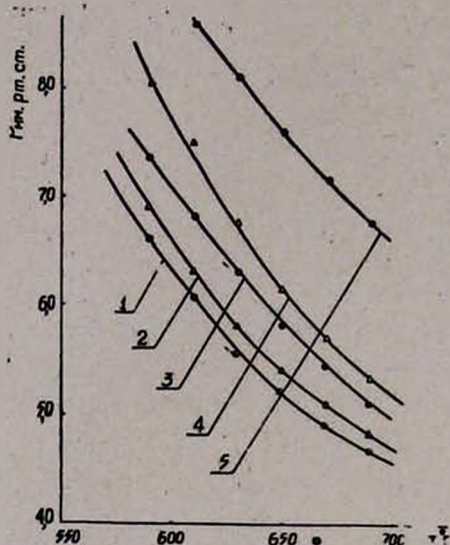


Рис. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + x\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + x\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ от температуры: Значения x в процентах. 1 — 0,0; 2 — $0,2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; 3 — $0,2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; 4 — $1,0\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; 5 — $1,0\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

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

Лаборатория химической физики
АН Армянской ССР (Ереван)

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Мкрян, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 299 (1971).
2. В. Н. Панфилов, В. В. Воеводский, Кин. и кат. 6, 577, (1965).
3. S. W. Benson, G. H. Haugen, J. Phys. Chem., 71, 4404 (1967).
4. P. E. M. Allen, H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy Soc., A 218, 311 (1953).
5. M. C. Sauer Jr, B. Ward, J. Phys. Chem., 71, 3971 (1967).
6. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960).
7. В. В. Азатян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1963.