ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 5, 1975

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ РАСПАДЕ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Э. А. ОГАНЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН, А. Б. НАЛБАНДЯН и Д. Ф. ГРИФФИТС

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР,
Лидсский университет, Англия

Поступило 12 VI 1974

Изучен гетерогенный радикальный распад надуксусной кислоты в необработанном и обработанном солями реакторах. Показано, что при температурах выше 370°К скорость гетерогенного распада увеличивается в ряду $BaBr_2$, KBr, KCl.
Рис. 2, библ. ссылок 11.

При изучении кинетики окисления ацетальдегида было обнаружено явление гетерогенного радикального распада надуксусной кислоты, сопровождающееся переходом активных центров, отвечающих за разветвление цепи, в объем [1].

Впервые гипотезу о гомогенно-гетерогенном протекании цепных реакций выдвинул Поляков [2]. Количественное подтверждение она получила в работах Ковальского [3] на примере каталитического восстановления SO_2 в серу. Недавно методом ЭПР показано гетерогенное зарождение радикалов с переходом их в объем в процессах термического окисления водорода, углеводородов, распада галоидных алкилов [4,8], при каталитическом низкотемпературном окислении водорода на платине [5], в реакциях взаимодействия фтора с кислородом [6], а также фтора с водородом в присутствии кислорода [7].

В настоящей работе мы продолжили начатое ранее [1] изучение гетерогенного радикального распада надуксусной кислоты—продукта, ответственного за вырожденное разветвление при окислении ацетальдегида.

Исследование термического распада надуксусной кислоты проводилось в необработанном и обработанном солями (KCl, KBr, $BaBr_2$) сосудах.

Свободные радикалы, образующиеся в результате гетерогенного распада надуксусной кислоты, регистрировались методом ЭПР. Применялся кинетический метод изучения медленных газофазных реакций [8], основанный на вымораживании и накоплении радикалов, образующихся в газовой фазе.

Экспериментальная часть

Надуксусная кислота (20% от исходного альдегида) получалась при окислении воздушной смеси, содержащей 4% ацетальдегида, при T=483°K и атмосферном давлении.

Струя воздуха, очищенного от паров воды и механических примесей, барботировала через ацетальдегид в термостатированной при 230°K колбе. Воздух из компрессора, проходя через трубку с $CaCl_2$ и ловушку, охлаждаемую при 195°K, очищался. Скорость струи (обычно 3,3 $см^3 \cdot сек^{-1}$) регулировалась вентилем и градуированным капилляром. Реагенты направлялись в пирексовый цилиндрический реактор (V=276 $см^3$, l=20 *см*), помещенный в печку. Время контакта в реакторе 49 *сек*. Реактор промывался водой, затем борной кислотой. Температура печи (483±2°K) измерялась с помощью переносного потенциометра и хромель-алюмелевой термопары. В течение опыта постоянно измерялись количества ацетальдегида в исходной смеси и конечных продуктов для обеспечения одинаковых условий эксперимента. Ацетальдегид анализировался хроматографически на колонке (l=2 *м*), заполненной полиэтиленгликольадипинатом, нанесенным на хромосорб *W* в режиме пламенно-ионизационного детектора. Газовая проба для анализа вытягивалась шприцем из отростка непосредственно у выхода струи из реактора.

После реактора смесь поступала в промежуточный объем, в котором находилась в течение времени (200 *сек*), достаточного для полной рекомбинации перекисных радикалов. Этот объем слегка подогревался для устранения конденсации перекиси.

С помощью тонкого капилляра, установленного вдоль струи, из промежуточного объема вытягивалась струйка продуктов реакции, содержащая надкислоту, во второй реактор, наполненный стеклянными шариками, поверхность которых обрабатывалась солями. Сосуд с насадкой помещался в печку, температура которой изменялась от комнатной до 550°K. Принципиальная схема установки подробно описана в [9].

Продукты распада на поверхности и оставшиеся непрореагировавшие соединения вытягивались при низких давлениях и вымораживались или в сосуде Дьюара, помещенном в резонатор ЭПР, или в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. В первом случае регистрировались радикалы, во втором—надкислота.

В холостых опытах с накоплением продуктов реакции в узле вымораживания непосредственно из промежуточного объема даже при увеличении длительности накопления и чувствительности спектрометра ЭПР не удалось обнаружить сигнала ЭПР перекисных радикалов.

Калибровка чувствительности прибора проводилась до начала и в конце каждого эксперимента с помощью эталона ДФПГ. Цилиндрический сосуд Дьюара и его внутренний пальцеобразный отросток (d=0,8 *см*, l=6 *см*) были изготовлены из прозрачного кварца. Для сохранения отражающей способности поверхности резонатора крышка его была осна-

щена рубашками для теплой воды и чистого газообразного азота. При этом поддерживалась температура около 325°К.

Количество надуксусной кислоты анализировалось йодометрическим титрованием в солянокислой среде [10].

Для изучения реакции гетерогенного распада было приготовлено несколько одинаковых цилиндрических сосудов ($l=6$ *см*, $V=14{,}6$ *см*^{3}), заполненных шариками. Вся поверхность реакторов покрывалась солями: первого—хлористым калием, второго—бромистым калием, третьего—бромистым барием; $S/V = 9{,}7$ *см*$^{-1}$. Имелся также необработанный реактор ($S/V = 2{,}2$ *см*$^{-1}$) без насадки.

Количества накапливаемых радикалов

Порядок значений концентраций радикалов, накапливаемых на холодном пальчике, может быть оценен сравнением площадей, получаемых двойным интегрированием регистрируемых сигналов калибровочного эталона и радикалов. Типичный пример (реактор, обработанный KCl, $S/V = 9{,}7$ *см*$^{-1}$, $T=370$°К) показал, что приблизительно 10^{16} радикалов (10^{-7} *моля*) накапливалось на холодном пальчике в результате гетерогенного распада 10^{-5} *молей* надуксусной кислоты. Эти цифры не могут дать точной информации о количестве радикалов, образующихся в процессе распада, т. к. некоторые радикалы могут погибать в результате квадратичного обрыва, хотя их число, по-видимому, мало.

Распад в пустом необработанном реакторе ($S/V=2{,}2$ *см*$^{-1}$)

На рис. 1 представлены степень распада надуксусной кислоты (кр. 1) и интенсивность спектров ЭПР радикалов (кр. 2), накапливаемых на холодном пальчике в зависимости от температуры в необработанном реакторе. Распад перекиси начинается при 360°К. При 470° за время пребывания в реакторе фактически вся надкислота распадается. При тех же температурах происходит увеличение интенсивности сигнала ЭПР по *S*-образной кривой. Максимальная интенсивность достигалась при температуре, соответствующей полному распаду надуксусной кислоты.

Распад в реакторах, покрытых KCl, KBr и $BaBr_2$ ($S/V = 9{,}7$ *см*$^{-1}$)

При каждой температуре степень распада надуксусной кислоты колебалась от поверхности к поверхности (рис. 2). KBr начинает катализировать распад уже при 330°К. Согласно [1], при 410° вся надкислота распадается. KCl менее активен при низких температурах, но как только начинается распад (350°К), увеличение температуры лишь на 40°К достаточно для полного распада надкислоты. Поверхность, покрытая

$BaBr_2$, значительно менее активна, чем поверхности, покрытые солями калия.

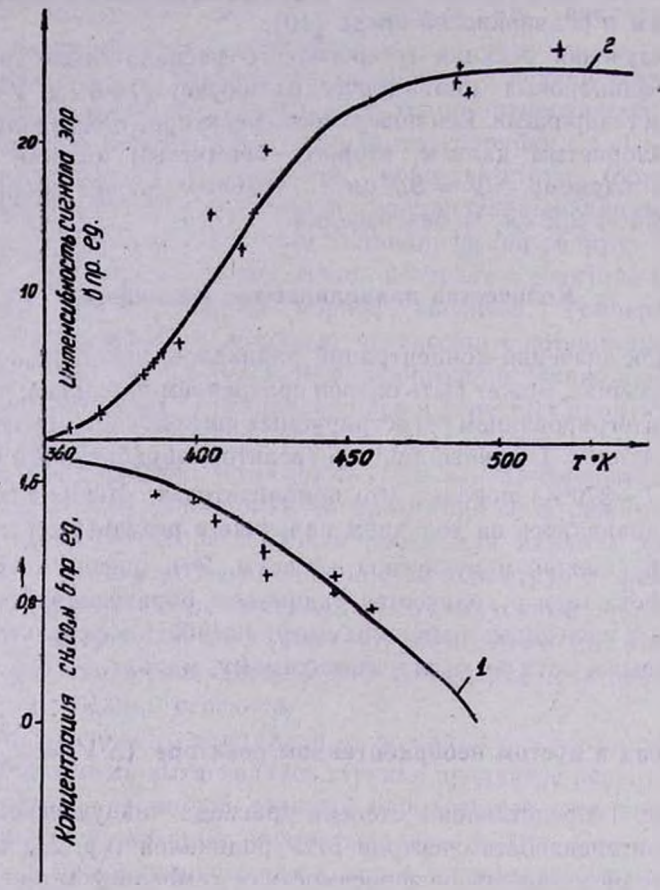

Рис. 1. Изменение концентрации CH_3CO_3H (произв. ед.) и интенсивности сигнала ЭПР (произв. ед.) в зависимости от температуры в пустом необработанном реакторе (кр. 1, 2).

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности спектра ЭПР от температуры. Каждый температурный порог для распада надкислоты соответствует температурному порогу появления свободных радикалов. Температура, при которой вся надкислота распадается на каждой поверхности, совпадает с температурой, соответствующей максимальной интенсивности спектра ЭПР. Максимальные значения интенсивностей меняются в порядке KCl: KBr: $BaBr_2$=3:2:1. При температурах выше тех, при которых достигались максимумы радикалов, детектируемых на холодном пальчике, число накапливаемых радикалов становится все меньше и меньше.

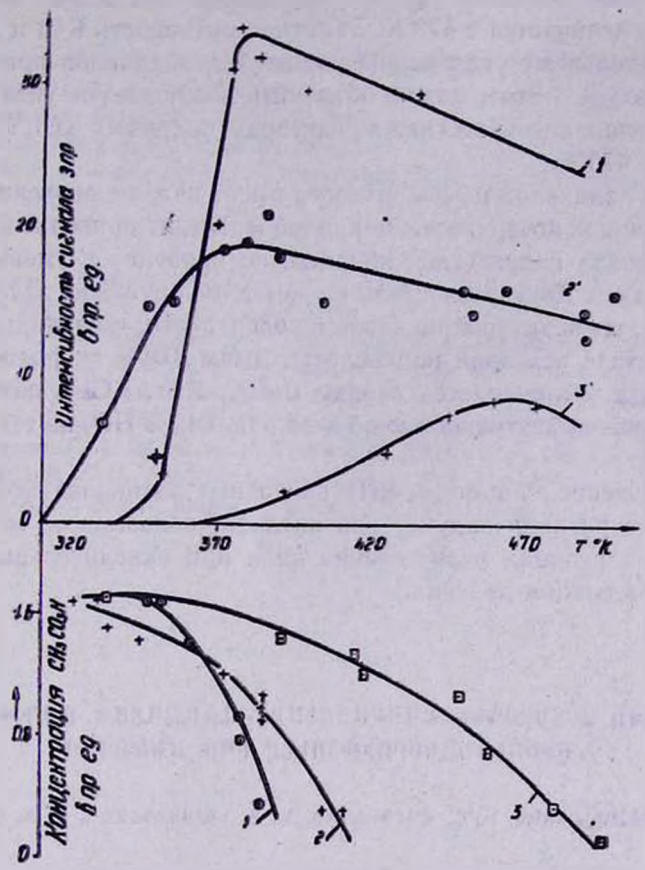

Рис. 2. Изменение концентрации CH_3CO_3H (произ. ед.) и интенсивности сигнала ЭПР (произ. ед.) в зависимости от температуры в реакторе, обработанном хлористым калием (кр. 1, 1'), бромистым калием (кр. 2, 2'), бромистым барием (кр. 3, 3').

Заключение

Энергия активации молекулярного гомогенного распада надуксусной кислоты~32 *ккал/моль* [11]. Поэтому такая реакция маловероятна при временах контакта, которые были в наших реакторах (~0,05 *сек*) даже при самых высоких температурах (550°К). Таким образом, образование свободных радикалов может происходить только при гетерогенном распаде надкислоты на каждой изученной поверхности. Температурный порог и область температур, на протяжении которой имеет место распад надкислоты, указывают на различные эффективности каждой из поверхностей.

Ранее было показано [1], что в реакторе, покрытом B_2O_3, распад надкислоты начинается с 470°К. Заметная активность KCl и KBr приводит к значительному увеличению количества радикалов при более низких температурах. Этим можно объяснить наблюдаемое увеличение скорости окисления ацетальдегида в реакторах, покрытых KCl, при температурах ниже 470°К.

Гибель радикалов на поверхности имеет важное значение, т. к. увеличение площади поверхности, покрытой $BaBr_2$, не приводит к изменению степени распада надуксусной кислоты, но приводит к уменьшению выхода радикалов. Доказательством является обнаружение падения выхода радикалов с температурой на каждой поверхности, увеличивающееся при полном распаде исходной надкислоты. Выше 370°К скорость гетерогенного распада увеличивается в ряду $BaBr_2$, KBr, KCl в соответствии с относительной эффективностью обрыва радикалов HO_2 на тех же поверхностях [11].

Обнаружение с помощью ЭПР свободных радикалов, образующихся в результате распада надуксусной кислоты, показывает, что гетерогенный вклад в реакции разветвления цепи при окислительных реакциях может иметь важное значение.

ՊԵՐԹԹՎԻ ՀՆՏԵՐՈԳԵՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԻՑ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Ջ. Ֆ. ԳՐԻՖՖԻԹՍ

Ուսումնասիրված է ացետալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիայի ժամանակ առաջացող գերքացախաթթվի հետերոգենռադիկալային քայքայումը KCl, KBr, $BaBr_2$-*ով մշակված և չմշակված անոթներում։ Ցույց է տրված, որ գերքացախաթթվի քայքայումը ավելի ակտիվ է ընթանում* KCl-*ով մշակված անոթում։*

A STUDY BY ELECTRON SPIN RESONANCE SPECTROSCOPY OF RADICALS GEHERATED BY THE HETEROGENEOUS DECOMPOSITION OF PERACETIC ACID

E. A. HOVHANNISSIAN, I. A. VARTANIAN, A. B. NALBANDIAN and J. F. GRIFFITHS

The heterogeneous radical decomposition of peracetic acid has been studied in untreated reactor and in reactors treated by KCl, KBr, $BaBr_2$. It has been found that the concentration of radicals is greatest in a reactor treated by KCl.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, **212**, 406 (1973).
2. *М. В. Поляков,* ЖФХ, **4**, 201 (1932).
3. *А. А. Ковальский,* Докт. дисс., ИХФ, М., 1947.
4. *Т. Л. Гарибян,* Канд. дисс., ИХФ, М., 1972.
5. *В. В. Шаль, Р. А. Каширина, Р. Л. Канинская, Я. Б. Гороховатский,* ДАН СССР, **180**, 1408 (1968).
6. *В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, А. П. Дементьев, А. Б. Налбандян, О. М. Саркисов,* Изв. АН СССР, Сер. хим., **1970**, 1440.
7. *В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, А. П. Дементьев, А. Б. Налбандян, О. М. Саркисов,* Изв. АН СССР, Сер. хим., **1970**, 1438.
8. *Т. Л. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, **176**, 866 (1967); *Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, **186**, 1114 (1969); Арм. хим. ж., **22**, 285 (1969); *Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, **185**, 677 (1969); Арм. хим. ж., **22**, 371 (1969).
9. *И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, **193**, 123 (1970).
10. *C. A. McDowell, J. H. Thomas,* J. Chem. Phys., **583**, 17 (1949).
11. *C. Schmidt, A. M. Senon,* Canad. J. Chem., **41**, 1819 (1963).