ISSN 0515-9628

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Химический журнал Армении

Chemical Journal of Armenia

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան *(խմբագրի տեղակալ)*, Ա. Ա. Ալչաջյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Թաղևոսյան *(պատ. խմբագիր)*, Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

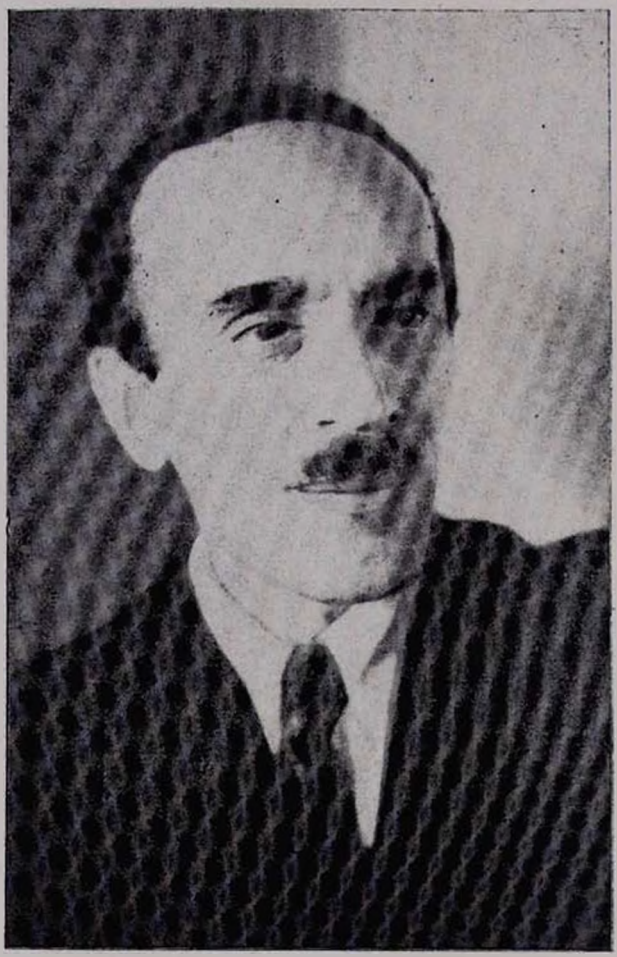
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. редактора), *А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартанян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян* (ответ. редактор), *О. А. Чалтыкян*

Зав. редакцией: *А. А. Давтян*

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24



Н. Н. СЕМЕНОВ

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

ПР-6489

Николай Николаевич Семенов

(К семидесятилетию со дня рождения)

15 апреля 1966 года выдающемуся ученому, создателю всемирно известной теории цепных разветвленных химических реакций и теории горения и взрывов, лауреату Нобелевской премии академику Николаю Николаевичу Семенову исполняется 70 лет.

Теория Н. Н. Семенова оказалась революционной и послужила поворотным пунктом в истории развития науки о динамике химического превращения—кинетики химических реакций.

Примерно 40 лет назад Н. Н. Семенов, уже зарекомендовавший себя талантливый физик-исследователь в области электрических явлений в газах и твердых телах, изучая со своими сотрудниками явления тушения свечения продуктов взаимодействия паров фосфора с кислородом, открыл очень интересное явление. Оказалось, что смесь этих веществ воспламеняется лишь в том случае, когда давление кислорода превышает некоторое критическое значение, зависящее от диаметра сосуда, в котором проводится воспламенение, и от разбавления воспламеняющейся смеси инертным газом. Ниже критического давления смесь практически не реагирует, сколь долго ее ни держать в сосуде. Воспламенение, однако, наступает мгновенно, если давление кислорода не намного выше критического. При непрерывном повышении давления кислорода воспламенение продолжает иметь место вплоть до второго критического давления. Выше этого давления смесь вновь становится инертной, и реагенты практически перестают взаимодействовать друг с другом. Выяснилось, что это явление присуще также процессам воспламенения ряда других газовых смесей, например, смеси кислорода с парами серы, окиси углерода, водорода и др. Открытое Семеновым и его сотрудниками явление пределов было настолько необычным, непонятным и не укладывалось в рамки классических представлений химии, что в первое время вызвало возражения со стороны ряда ученых. Такой крупнейший авторитет в области газовой кинетики, как М. Боденштейн, считал полученные Семеновым с сотрудниками результаты ошибочными. И лишь после того, как опыты были вновь тщательно поставлены и воспроизведены и Н. Н. Семеновым дана блестящая теория, объясняющая все обнаруженные явления, Боденштейн поздравил Н. Н. Семенова с «замечательными и высокоинтересными результатами». В письме к Н. Н. Семенову он писал: «Ваши результаты с горением фосфора и серы по отношению к классической кинетике революционны». Для объяснения нижнего предела самовоспламенения горючих смесей и их изумительных свойств Н. Н. Семенов ввел в науку о химических превращениях представление о разветвленных химических реакциях и создал стройную математическую

теорию таких процессов. Согласно этой теории горение газовых смесей происходит по цепному механизму с участием атомов и свободных радикалов, названных им активными частицами, носителями цепей. Реакция такой активной частицы с исходными веществами протекает гораздо легче, чем реакции молекул исходных реагентов друг с другом. В результате образуется продукт реакции и новая активная частица. Последняя вновь вступает в реакцию с исходными веществами, образуя продукт и новую активную частицу и т. д.. Так возникает неразветвленная цепная реакция. Воспламенение связано с разветвлением цепи, т. е. с возникновением в одном или нескольких звеньях развивающейся цепи нескольких активных центров (вместо одного). В этом случае благодаря образованию новых цепей происходит прогрессивное, лавинообразное нарастание числа активных центров в системе, приводящее к ее воспламенению. Нижний предел воспламенения в этих системах связан с гибелью активных центров на стенках реакционного сосуда и является результатом равенства скоростей разветвления и гибели цепи. Понижение предела воспламенения с увеличением диаметра реакционного сосуда связано с удлинением среднего пути активной частицы до стенок реакционного сосуда, где она погибает. В результате этого повышается вероятность вступления ее в новые реакции разветвления, прежде чем она успеет погибнуть на стенке, рекомбинируясь с другим активным центром, адсорбированным на поверхности. Разбавление реагирующей смеси инертным газом эквивалентно увеличению диаметра реактора, поскольку инертный газ препятствует диффузии атомов и радикалов к стенкам. Так просто и вместе с тем изящно Н. Н. Семеновым было истолковано явление нижнего предела воспламенения и поразительные его свойства. Позднее, при более подробном изучении нижнего предела были открыты новые свойства, в частности, очень большая чувствительность предела к состоянию поверхности и материалу реакционного сосуда, а также резкое повышение давления нижнего предела под влиянием очень тонких стержней. Для объяснения этих явлений в литературу было введено понятие о вероятности ε гибели активных центров на поверхности стенок реакционного сосуда. В 1943 году Н. Н. Семеновым была дана математическая теория гибели активных центров на стенках реакционного сосуда в так называемых диффузионной и кинетической областях, а также теория действия тонких стержней, вводимых в реакционное пространство. Пользуясь теорией Н. Н. Семенова, его ученикам удалось определить коэффициенты рекомбинации ε атомарного водорода и кислорода на ряде поверхностей, а также осуществить управление воспламенением газовых смесей при помощи тонких стержней. В этом случае управление химическим процессом подобно управлению цепных ядерных процессов с помощью стержней из кадмия или бористой стали. Аналогия между этими процессами не случайная, если учесть, что цепной распад атомных ядер под действием нейтронов осуществляется по тем же закономерностям, которые были даны Н. Н. Семеновым для цепных разветвленных химических процессов.

В 1929 году Хиншельвуд и Томпсон открыли второй предел самовоспламенения для реакции водорода с кислородом. Для объяснения второго предела воспламенения, который оказался присущим кроме смесей паров фосфора с кислородом и водорода с кислородом многим другим газовым смесям, Н. Н. Семенов и Хиншельвуд ввели представление об обрыве цепей в объеме при тройных соударениях. Вероятность такого обрыва с увеличением давления становится больше. Второй предел является результатом равенства скоростей разветвления и объемной гибели активных центров.

Теория пределов Н. Н. Семенова послужила могучим толчком к постановке новых широких исследований как у нас в Союзе, так и за границей. В результате интенсивных поисков новых примеров уже в 30-х годах стало очевидным, что по цепному неразветвленному и разветвленному механизмам протекает очень много процессов, например, такие, как окисление, крекинг, полимеризация и галоидирование. В 1934 году обширный экспериментальный материал, полученный исследователями во всех странах, был подытожен Н. Н. Семеновым и обобщен в его классической монографии «Цепные реакции», ставшей настольной книгой химиков и физико-химиков всего мира. В 1941 году за эту монографию Н. Н. Семенов был удостоен Государственной премии СССР.

Начиная с 1931 года, со времени создания по инициативе Н. Н. Семенова Института химической физики, бессменным руководителем которого он является по настоящее время, в институте под его руководством ставятся глубокие исследования, посвященные механизму химических реакций и элементарных актов, поскольку стало очевидным, что ключом к управлению химическими процессами является знание их детального механизма. Подробно изучены механизмы горения водорода и окиси углерода. В полном согласии с теорией Н. Н. Семенова в Институте химической физики АН СССР при помощи оптической и радиоспектроскопии показано, что цепи в этих системах развиваются при помощи атомов водорода, кислорода и свободного гидроксильного радикала. Теория Н. Н. Семенова предсказывала, а опыты полностью подтвердили образование огромных концентраций свободных атомов и радикалов в разреженных пламенах горючих смесей над их нижними пределами воспламенения. Применив теорию пределов воспламенения Н. Н. Семенова, в Институте химической физики АН СССР в последние годы были разработаны новые методы определения констант скоростей элементарных реакций. А недавно было установлено, что большой класс реакций газофазного фторирования также протекает по цепному разветвленному механизму.

В понимании и количественном использовании ряда новых явлений решающую роль сыграла разработанная в 1934 году Н. Н. Семеновым теория взаимодействия цепей. Эта теория позволила объяснить повышение верхнего предела и смещение полуострова воспламенения в области более низких температур под действием света или искусственно вводимых в реагирующую систему активных частиц, а также явления распро-

странения холодных пламен при температурах, значительно ниже температуры самовоспламенения горючих смесей. В основу теории положительного взаимодействия цепей Н. Н. Семеновым была положена гипотеза о возможности образования дополнительного разветвления за счет взаимодействия активного центра носителя цепи с промежуточными малоактивными соединениями.

При широком изучении распространенности цепных реакций в 1930—1935 гг. было показано, что многие реакции окисления углеводородов протекают гомогенно с автоускорением, которое подчиняется обычному для цепных разветвленных процессов закону. Однако, в отличие от обычных цепных реакций, развитие которых длится секунды или ее доли, автоускорение в этих системах происходит значительно медленнее. Время реакции затягивается на долгие минуты, а иногда, на многие часы. В 1931 году Н. Н. Семенов подобные реакции назвал цепными реакциями с «вырожденными разветвлениями» и создал их теорию, в основу которой была положена гипотеза о возможности разветвления цепей на промежуточных молекулярных продуктах, возникающих в ходе развития неразветвленной цепной реакции. Эта теория очень быстро получила полное признание специалистов во всем мире. Она сыграла огромную роль в исследованиях кинетики и механизма реакций окисления углеводородов, а также в деле получения ценных кислородсодержащих продуктов тяжелого органического синтеза методами прямого неполного окисления. В полном согласии с предсказаниями теории в реакциях, протекающих по цепному вырожденно-разветвленному механизму, были также обнаружены критические явления нижнего предела как по давлению, так и по диаметру реакционного сосуда.

В 1955—1958 гг. Н. Н. Семеновым и его учениками теория цепных вырожденно-разветвленных процессов была количественно применена к реакции окисления метана.

В рассмотренных выше цепных разветвленных процессах, как мы видели, воспламенение (взрыв) является следствием лавинообразного нарастания числа атомов и радикалов (цепное воспламенение). Такие процессы при низких давлениях протекают практически при температуре, близкой к температуре стенок реакционного сосуда. В этих случаях разогрев смеси является следствием цепного автоускорения. Существуют, однако, случаи, когда причиной взрыва является сама теплота экзотермической реакции. Понятие о двух типах воспламенения—цепного и теплового—введено в науку Н. Н. Семеновым. Известен ряд случаев, когда под нижним пределом протекает медленная реакция, скорость которой заметно возрастает с увеличением давления реагирующей смеси. Если в таких системах теплота реакции не успевает отводиться через стенки, то смесь разогревается, что, в свою очередь, приводит в соответствии с законом Аррениуса к резкому повышению скорости реакции. Следствием этого оказывается еще большее повышение температуры и т. д., пока не наступает взрыв смеси. В отличие от рассмотренного ранее цепного воспламенения, такое воспламенение получило название тепло-

вации радикальных реакций по их тепловым эффектам. Выдвинуто теория теплового взрыва, которая затем была развита в трудах его учеников. Подобно теории цепных разветвленных процессов, тепловая теория горения и взрывов быстро получила всеобщее признание и прочно вошла в золотой фонд науки.

Крупнейшим событием в жизни химиков и физико-химиков явился выпуск в свет двух изданий (1954 и 1958) монографии Н. Н. Семенова «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности». Расширенная и обновленная книга 1958 года была переведена на многие языки и стала достоянием химиков-кинетиков всего мира. В монографии количественно рассмотрены детальные механизмы значительного числа конкретных химических реакций. Подробно рассмотрена возможность конкуренции радикальных и цепных реакций с молекулярными. Предложено важное правило, позволяющее оценивать энергии активации радикальных реакций по их тепловым эффектам. Выдвинуто теоретическое представление о возможности образования радикалов при реакции двух молекул $AB+CD \rightarrow A+BC+D$, получившее в последнее время экспериментальное подтверждение.

Высшим признанием научных заслуг Н. Н. Семенова в мировом масштабе явилось присуждение в 1956 г. Н. Н. Семенову Нобелевской премии, избрание его почетным доктором крупных университетов многих стран и членом 8 иностранных академий наук. Под руководством Н. Н. Семенова выросла плеяда крупных ученых, среди которых много академиков и членов-корреспондентов Академии наук СССР и союзных республик, а также большое количество докторов наук. Школа академика Н. Н. Семенова хорошо известна как в СССР, так и за его пределами.

Наряду с плодотворной научной и педагогической деятельностью Н. Н. Семенов постоянно занимается научно-организационной и общественной деятельностью. Вместе со своим учителем, выдающимся ученым-физиком академиком А. Ф. Иоффе он принимал активное участие в создании Физико-технического института в Ленинграде и ряда физико-технических институтов в разных городах нашей страны. Детищем Н. Н. Семенова является Институт химической физики АН СССР, в котором наряду со «старыми» направлениями, связанными с дальнейшим развитием теории цепных реакций, процессов горения и взрывов, появилось много новых—в области полимеризации, радиационной и биологической химии и многие другие. Недавно при активном участии Н. Н. Семенова в Академии наук Армянской ССР создана Лаборатория химической физики. Мы надеемся, что при помощи Н. Н. Семенова и Института химической физики АН СССР эта лаборатория сумеет в скором времени превратиться в Институт химической физики АН Арм ССР и станет достойным носителем и воплотителем плодотворных идей Н. Н. Семенова.

Большой талант, огромная работоспособность, требовательность к себе, поразительная доброжелательность, отзывчивость, простота и скромность—вот отличительные черты Николая Николаевича Семенова.

В день 70-летия Отделение химических наук и Лаборатория химической физики АН АрмССР, кафедра физической химии и Проблемная лаборатория кинетики полимеризационных процессов Ереванского государственного университета, редакция Армянского химического журнала от души желают ему крепкого здоровья, сохранения на всю жизнь присущей ему бодрости и живости и новых больших успехов на благо нашей великой Отчизны.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+542.943+547.213

Особенности механизма окисления пропана в присутствии бромистого водорода и брома

I. Взаимодействие гидроперекисей пропила и изопропила с бромистым водородом и бромом в газовой фазе

А. И. Порайкова, В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян

Изо-$C_3H_7O_2H$ и *н*-$C_3H_7O_2H$ взаимодействуют с HBr и Br_2 при комнатной температуре, образуя соответственно ацетон и смесь пропионового альдегида с *н*-C_3H_7OH. Реакция между *изо*-$C_3H_7O_2H$ и HBr протекает по закону реакции второго порядка, ее константа скорости в интервале T = 18—62°C равна

$$k_1 = 0{,}8 \cdot 10^{-11}\, e^{-\frac{9200 \pm 1500}{RT}} \quad \frac{см^3}{молек \cdot сек.}$$

Изучение взаимодействия гидроперекисей с Br_2 затруднено тем, что реакция протекает как в гомогенной фазе, так и на стенке.

Основным продуктом окисления пропана в присутствии бромистого водорода является ацетон [1, 2]. Раст с сотрудниками [1], впервые изучавшие эту реакцию, предполагали, что ацетон является продуктом распада гидроперекиси изопропила, образование и разложение которой облегчены в присутствии HBr. Действительно, в работах [3] и [4] было показано, что взаимодействие гидроперекиси изопропила с HBr приводит к появлению ацетона, причем в газовой фазе гидроперекись пропила количественно переходит в карбонильное соединение [4]. В продуктах реакции окисления пропана в присутствии HBr перекисные соединения обнаруживаются лишь в следах [1, 2]. С другой стороны, при фотохимическом окислении пропана в присутствии Br_2 [5, 6] были найдены соизмеримые количества гидроперекиси изопропила и ацетона. По данным работ [5] и [6] гидроперекись изопропила устойчива при температуре 200°C в присутствии Br_2 и образовавшегося в ходе реакции HBr (скорость образования $C_3H_7O_2H$ не уменьшается до значительной глубины превращения). В наших опытах [7], в условиях, близких к условиям работы [6], но более благоприятных в отношении накопления перекиси (быстрая струя), мы обнаружили только следы перекисных соединений. В связи с этим встал вопрос о количественной оценке скорости взаимодействия гидроперекиси пропила с HBr и Br_2.

Экспериментальная часть

Гидроперекиси пропила нормального и изостроения были синтезированы по методу, описанному для высших гидроперекисей алкилов [8]. Гидроперекиси пропила не удавалось отделить от избытка H_2O_2 по методике, описанной в работе [8], благодаря их неограниченной растворимости в воде. Мы применили экстрагирование большим количеством серного эфира и выдерживание эфирного раствора над твердым Na_2CO_3 (ч.д.а.) для связывания H_2O_2 в комплекс [9]. Затем эфирный раствор концентрировался и подвергался двукратной перегонке [8]. Химический анализ показал, что перекиси не содержат карбонильных соединений. Примесь H_2O_2 составляла около 5%. Чистые перекиси имели следующие физические константы:

1) *изо*-$C_3H_7O_2H$ — $T_{кип.}$ 19—21°C, $P = 1-2$ *мм* рт. ст.; $n_D^{20} = 1{,}3858$; $d_4^{18} = 0{,}8231$. По данным работы [10] $T_{кип.}$ 21—24°, $P = 2$ *мм* рт. ст.; $n_D^{20} = 1{,}3861$; $d_4^{21} = 0{,}8229$.

н-$C_3H_7O_2H$ $T_{кип.}$ 40—42°, $P = 6$ *мм* рт. ст.; $n_D^{20} = 1{,}3908$; По данным работы [11] $T_{кип.}$ 35°, $P = 2$ *мм* рт. ст., $T_{кип.}$ 38°, $P = 3$ *мм* рт. ст., $n_D^{20} = 1{,}3890$.

Взаимодействие гидроперекисей пропила с бромистым водородом и бромом изучалось в струевой вакуумной установке при температуре 18—62°. Перекись испарялась в колбу-резервуар и разбавлялась гелием. В другой колбе приготавливалась смесь HBr или Br_2 с гелием. Две струи смешивались в кварцевом реакционном сосуде при общем давлении 300—350 *мм* рт. ст. Конденсированная при —196° проба анализировалась на содержание брома (в опытах с HBr), перекиси, ацетона и альдегидов (подробная методика анализа приведена в сообщении [7].

Взаимодействие изо-$C_3H_7O_2H$ *с* HBr *и* Br_2. Давление перекиси в реакционном сосуде постоянно поддерживалось равным 0,2 *мм* рт. ст. (давление насыщенного пара *изо*-$C_3H_7O_2H$ при комнатной температуре равняется 0,8—0,9 *мм* рт. ст.). Ацетон, накапливающийся по реакциям (1) и (2)

$$C_3H_7O_2H + HBr \rightarrow CH_3COCH_3 + HBr + H_2O, \quad (1)$$

$$C_3H_7O_2H + Br_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + Br_2 + H_2O, \quad (2)$$

легко образует с HBr и Br_2 комплексы состава $CH_3COCH_3 \cdot HBr$ [12] и $CH_3COCH_3 \cdot Br_2$ (наши опыты), устойчивые при комнатной температуре. В связи с тем, что трудно учесть количество HBr и Br_2, связанное в комплекс, распад перекиси изучался в условиях высокой концентрации бромистого водорода (или Br_2) по сравнению с концентрацией перекиси. Давление HBr (или Br_2) в реакционном сосуде составляло не менее 2 *мм* рт. ст., распад перекиси изучался в интервале 0—30% превращения. В этих условиях расход HBr (или Br_2) за счет образования комплекса не превышает ошибки опыта (5%).

Кинетические кривые распада *изо*-$C_3H_7O_2H$ и образования ацетона в присутствии HBr приведены на рисунке 1. Из рисунка видно, что ацетон является единственным продуктом распада перекиси (кривые 3, 7 и 3′ 7′).

На рисунке 2 представлена зависимость

$$-\lg\left[1-\frac{\Delta(C_3H_7O_2H)}{(C_3H_7O_2H)_0}\right]=0{,}436\,k_1\,(C_3H_7O_2H)_0\left[\frac{(HBr)_0}{(C_3H_7O_2H)_0}-1\right]\cdot t \qquad (I)$$

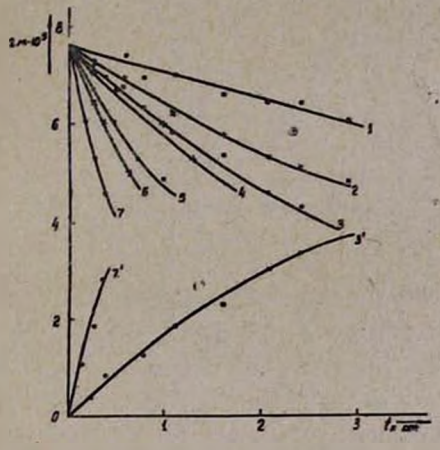


Рис. 1. Кинетические кривые распада *изо*-$C_3H_7O_2H$ и образования ацетона. Кривые 1, 2, 3 — $P_{HBr}=2$; 4,2 и 6 *мм* рт. ст. 18°С. Кривые 1, 4, 6 — $P_{HBr}=2$ *мм* рт. ст., Т = 18; 40 и 62°. Кривые 2, 5, 7 — $P_{HBr}=4{,}2$ *мм* рт. ст. 18; 40 и 62°. Кривые 3′ и 7′ — кинетические кривые образования ацетона (соответствующие кривым 3 и 7 распада перекиси).

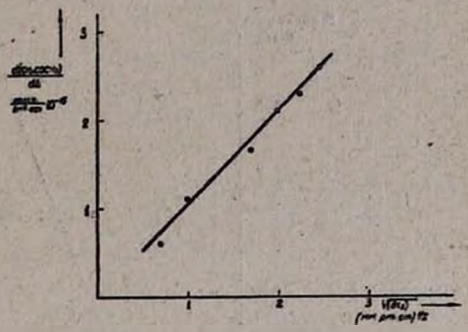


Рис. 2. Зависимость — lg [1—Δ($C_3H_7O_2H$/($C_3H_7O_2H$)$_0$ от времени при 18° и различных давлениях HBr. Кривые 1, 2, 3 — $P_{HBr}=2$; 4,2 и 6 *мм* рт. ст.

при различных начальных значениях $(HBr)_0$. Выражение (I) может быть получено из основного соотношения (II), характеризующего кинетику реакции второго порядка

$$\lg\frac{A_{2_0}-x}{A_{1_0}-x}=\lg\frac{A_{2_0}}{A_{1_0}}+0{,}436\,k\,(A_{2_0}-A_{1_0})\cdot t \qquad (II)$$

если принять, что $A_{2_0}\gg x$.

В координатах рисунка 2 получены прямые; следовательно реакция (I) — второго порядка. Из наклона прямых рисунка 2 найдено значение константы скорости реакции (I) при 18°.

$$k_1^{18°}=(1{,}12\pm 0{,}2)\cdot 10^{-18}\ \frac{см^3}{молек\cdot сек.}$$

Температурная зависимость константы скорости реакции (I) представлена на рисунках 3 и 4. Температурный интервал очень узок (18—62°) в связи с большой скоростью превращения перекиси. Из графика рисунка 4 найдена энергия активации реакции (I), которая оказалась равной $E_1 = 9{,}2 \pm 1{,}5$ ккал. Константа скорости реакции (I) в интервале 18—62° равна

$$k_1 = 0{,}8 \cdot 10^{11} e^{-\frac{9200}{RT}} \frac{см^3}{молек \cdot сек.}$$

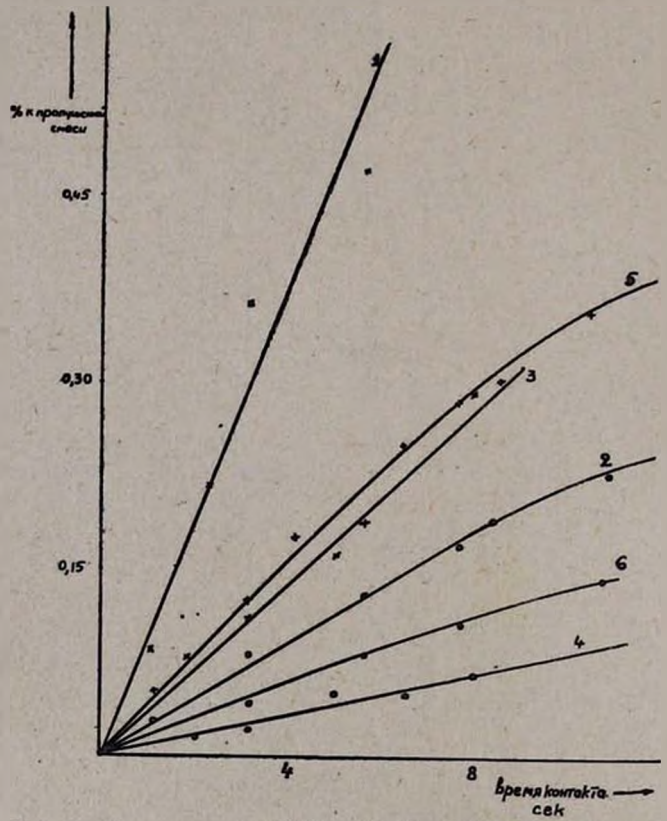


Рис. 3. Зависимость $-\lg[1 - \Delta(C_3H_7O_2H)/(C_3H_7O_2H)_0$ от времени при различных температуре и начальном давлении HBr.

Прямые 1, 2, 3 — $P_{HBr} = 2$ *мм* рт. ст., 18; 40 и 62°

Прямые 4, 5, 6 — $P_{HBr} = 4{,}2$ *мм* рт. ст., 18; 40 и 62°.

При взаимодействии гидроперекиси изопропила с бромом наблюдается сильная невоспроизводимость, и точный кинетический анализ затруднен. Соответствующие кинетические кривые представлены на рисунке 5. Как и в случае взаимодействия с HBr, единственным продуктом реакции является ацетон. При 18° и $P_{Br_2} = 2$ *мм* рт. ст. время полупревращения перекиси, полученное из данных рисунка 5,

составляет 8—20 сек. Реакция между *изо*-$C_3H_7O_2H$ и Br_2 может протекать, по-видимому, как в газовой фазе, так и на стенке.

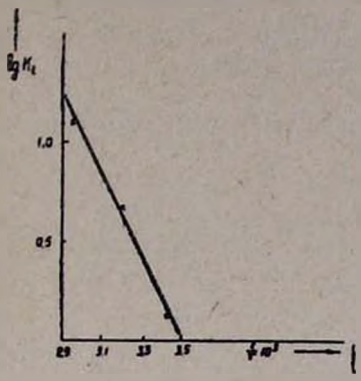


Рис. 4. Зависимость константы k_1 от температуры в аррениусовых координатах.

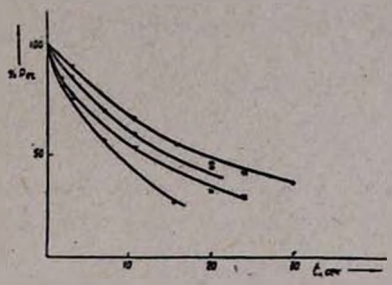


Рис. 5. Кинетические кривые распада *изо*-$C_3H_7O_2H$ в присутствии Br_2 (18°, $P_{Br_2} = 2{,}5$ *мм* рт. ст).

Взаимодействие *н*-$C_3H_7O_2H$ *с* HBr *и* Br_2. При 18° и $P_{HBr} = 2$ *мм* рт. ст. время полупревращения *н*-$C_3H_7O_2H$ составляет 12—14 сек. В продуктах реакции обнаружен свободный бром. Количество карбонильного соединения составляет около 70% от распавшейся перекиси. Образование брома может объясняться окислением бромистого водорода по суммарному уравнению (3)

$$н\text{-}C_3H_7O_2H + 2HBr \rightarrow н\text{-}C_3H_7OH + H_2O + Br_2. \qquad (3)$$

Реакция (3) наблюдалась в работе [3] при взаимодействии гидроперекиси с HBr в конденсированной фазе. При взаимодействии *н*-$C_3H_7O_2H$ с Br_2 из распавшейся перекиси образуется карбонильное соединение, более чем на 90%. Так же, как в случае *изо*-$C_3H_7O_2H$, наблюдается сильная невоспроизводимость, связанная с состоянием стенок сосуда. Время полупревращения перекиси при 18° и $P_{Br_2} = 2{,}5$ *мм* рт. ст. меняется в пределах 10—30 сек.

Из приведенных опытов следует, что гидроперекись пропила заметно распадается в течение нескольких секунд уже при комнатной температуре, если давление HBr или Br_2 составляет несколько *мм* рт. ст. В условиях работ [5] и [6] при 200° в присутствии Br_2 и HBr равновесная концентрация перекиси должна быть ничтожно малой (см. сообщение [7]).

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 1 IX 1965

БРОМАЦЕТОНА И БРОМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПРОПАНА ОКСИДИРОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

I. Скорости взаимодействия гидроперекисей пропила и изопропила с бромацетоном и бромом в газовой фазе

Г. И. Горюкова, В. В. Воеводский и Г. Б. Налбандян

Аннотация

Изо-$C_3H_7O_2H$ и н-$C_3H_7O_2H$ при комнатной температуре взаимодействуют с бромацетоном и бромом, причем образуются соответственно ацетон и пропионовый альдегид и н-пропанол.

Изо-$C_3H_7O_2H$ и HBr в газовой фазе реагируют по цепному механизму, скорость которого при $T = 18-62°C$ выражается уравнением

$$K = 0{,}8 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{9200 \pm 1500}{RT}} \frac{см^3}{молек \cdot сек},$$

Бромистый водород и гидроперекиси реагируют по цепному механизму, что затрудняет изучение кинетики реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. I. Navrocki, J. H. Roby, F. F. Rust, W. E. Vaughan*, Ind. Eng. Chem. **41**, 2595, 2604 (1949).
2. *З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль*, ДАН АН СССР **83**, 717 (1952); **87**, 473, 803 (1952); **89**, 1049 (1952).
3. *Н. В. Фок, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР **85**, 1093 (1952). Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности М., 1955, стр. 219.
4. *К. Е. Круглякова, Н. М. Эмануэль*, Изв. АН СССР ОХН, 1957, 18.
5. *Г. Б. Сергеев, В. Я. Штерн*, ДАН СССР **91**, 1357 (1953).
6. *Р. А. Калиненко, В. В. Воеводский*, ЖФХ **30**, 537 (1956).
7. *А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., **19**, 89 (1966).
8. *H. R. Williams, H. S. Mosher*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2984, 2987 (1954).
9. *М. Е. Позин*, Перекись водорода и перекисные соединения, М.—Л., 1951, стр. 82.
10. *С. С. Медведев, Е. Алексеева*, ЖОХ **1**, 1193 (1931).
11. *E. J. Harris*, Proc. Roy. Soc. (London) A—**173**, 126 (1939).
12. *З. К. Майзус*, Кандидатская диссертация, ИФХ, Москва, 1951.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

УДК 541.124+542.943+547.213

Особенности механизма окисления пропана в присутствии бромистого водорода и брома

II. Оценка величины константы скорости взаимодействия радикала RO_2 с бромистым водородом

А. И. Поройкова, В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян

Фотохимическое инициированное малыми добавками HBr (0,5—5%) окисление пропана изучалось при температуре 150—240°С. Основным продуктом окисления является ацетон. Образующийся в небольшом количестве ацетальдегид легко подвергается дальнейшему превращению.

В условиях быстрой струи оказалось возможным измерить количество образующегося ацетальдегида и отношение констант скоростей реакций (1) и (2):

$$(CH_3)_2CHO_2 + HBr \longrightarrow (CH_3)_2CHO_2H + Br \longrightarrow CH_3COCH_3 + Br + H_2O, \quad (1)$$

$$\searrow \quad CH_3COCH_3 + Br + H_2O$$

$$(CH_3)_2CHO_2 \longrightarrow CH_3CHO + CH_3O. \quad (2)$$

Отношение

$$\frac{K_1}{K_2} = 10^{-22,9}\, e^{\frac{16700}{RT}}\ \frac{см^3}{молек.}.$$

В ряде работ, посвященных фотохимическому окислению пропана, инициированному возбужденным атомом ртути [1] и продуктами распада NH_3, H_2S [2] и Cl_2 [3], механизм окисления пропана изучался при температуре, значительно более низкой, чем температура обычного газофазного окисления. При температуре 170—240°С в продуктах реакции присутствуют перекиси, альдегиды, спирты [1, 2, 3]. Количественные соотношения этих веществ не связаны с природой инициатора реакции и хорошо согласуются с механизмом окисления пропана [4], предложенным на основании работ [1] и [5].

В другой группе работ показано, что присутствие HBr [6, 7] и Br_2 [8], даже в небольших количествах, не только снижает температуру окисления, но и оказывает каталитическое действие, заключающееся в образовании ацетона в количестве, значительно превышающем [6, 7] или соизмеримом [8] с выходами других продуктов реакции.

Было высказано два предположения относительно механизма образования ацетона. Согласно представлениям Раста и сотрудников [6], при взаимодействии HBr с радикалом RO_2 образуется гидро-

перекись изопропила, которая затем быстро распадается под действием HBr, образуя ацетон. Предполагаются следующие реакции:

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 + HBr \rightarrow \textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2H + Br, \qquad (1')$$

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2H \xrightarrow{HBr} CH_3COCH_3 + H_2O. \qquad (4)$$

Действительно, реакция (4) наблюдалась [1] при взаимодействии синтетической гидроперекиси изопропила с бромистым водородом. При окислении пропана в присутствии Br_2 [8] в продуктах реакции были найдены в равных количествах ацетон и *изо*-$C_3H_7O_2H$, образовавшиеся, как предполагалось, в параллельных реакциях. Скорость накопления перекиси не уменьшалась со временем до значительной глубины превращения, что свидетельствовало о малой скорости реакции распада [4]. На основании этих данных Воеводский [8] предполагал возможность образования ацетона без промежуточного образования перекиси, через стадию комплекса по реакции (1″)

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 + HBr \rightarrow \left[\begin{array}{c} CH_3-C-CH_3 \\ \diagup\ \diagdown \\ O\quad H \\ \diagdown OH-Br \end{array}\right] \rightarrow CH_3COCH_3 + HBr + OH. \qquad (1'')$$

Из данных работ по фотоинициированному ртутью [1] и хлором [3] окислению известно, что при $T \cong 200°C$ и давлении C_3H_8, равном нескольким сотням *мм* рт. ст., скорости основных реакций превращения RO_2—радикала

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 \rightarrow CH_3CHO + CH_2O, \qquad (2)$$

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 + C_3H_8 \rightarrow \textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2H + C_3H_7 \qquad (3)$$

примерно равны. Поэтому преимущественное образование ацетона в присутствии HBr указывает на большую скорость реакции (1)

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 + HBr \rightarrow CH_3COCH_3 + \cdots \qquad (1)$$

независимо от того, протекает она в один акт (1″) или по механизму Раста ((1′), (4)), или имеют место обе параллельные реакции (1′) и (1″).

В настоящей работе мы ставили задачей изучить конкурирующие реакции радикала $C_3H_7O_2$ в присутствии HBr и оценить относительные величины констант скоростей реакций (1), (2) и (3).

Экспериментальная часть

По данным работы [9] известно, что альдегиды легко окисляются в присутствии HBr; поэтому, для сохранения в продуктах реакции альдегидов и перекисей необходимо проводить окисление в условиях низкой температуры, малых добавок HBr и малого времени контакта.

Реакция окисления пропана изучалась в струевой вакуумной установке при общем давлении смеси 300—350 *мм* рт. ст., соотношении $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, температуре 150—240° и времени контакта 0,2—4 сек. Реакция инициировалась продуктами фотохимического

распада бромистого водорода (0,5—6% от общего давления) под действием света ртутно-кварцевой лампы ПРК-2. Пропан и смесь кислорода с бромистым водородом раздельно подавались в затемненный смеситель. После прохождения через реакционный сосуд смесь вымораживалась в ловушках при температуре —196°. Кварцевый реакционный сосуд объемом 70 *мл* и длиной 10 *см* был помещен в печь с окошком из оптического кварца. Для предохранения газов от контакта со ртутью в ртутные манометры добавлялся дибутилфталат.

Исходные вещества. Кислород из баллонов осушался над $CaCl_2$ и перегонялся при —196°.

Природный грозненский пропан, пропущенный через бромную воду и раствор щелочи, подвергался фракционной перегонке на колонке высокого давления. Очищенный пропан содержал не более 0,1% непредельных и не более 0,5% предельных углеводородов.

Бромистый водород, полученный действием брома и воды на красный фосфор, промывался и очищался от следов H_2O и Br_2 многократной низкотемпературной перегонкой в вакууме.

Анализ. Продукты реакции анализировались на содержание H_2O_2, органических гидроперекисей, Br_2, ацетона, ацетальдегида, формальдегида, бромацетона.

Перекись водорода и органические перекиси отсутствовали в продуктах реакции (об особенностях анализа перекисей в присутствии HBr и Br_2 см. сообщение [10]). Обнаружены следы бромацетона и свободного брома.

Сумма карбонильных соединений (CH_3COCH_3, CH_3CHO и CH_2O) определялась гидроксиламиновым методом после растворения пробы в воде и нейтрализации раствора. Альдегиды анализировались полярографическим методом. Количество ацетона определялось по разности и непосредственно, колориметрическим фурфурольным методом [11] после определения Br_2, нейтрализации раствора и вакуумной низкотемпературной перегонки части пробы.

Результаты. Основным продуктом окисления является ацетон. Количество ацетальдегида составляет несколько процентов от количества ацетона. Органические перекиси, бромацетон, формальдегид обнаружены в следах. Отсутствие перекиси в продуктах реакции заставило нас обратиться к количественной оценке скорости взаимодействия гидроперекиси изопропила с HBr. В работе [12] получена следующая величина константы скорости реакции (4) в интервале 18—62°:

$$k_4 = 0{,}8 \cdot 10^{-11}\, e^{\frac{-9200 \pm 1500}{RT}} \quad \frac{см^3}{молек \cdot сек}.$$

Равновесную концентрацию перекиси в наших опытах ($T \cong 200°$, $P \geqslant 1{,}5$ *мм* рт. ст.) можно оценить из следующих условий:

$$\frac{d(C_3H_7O_2H)}{dt} = W_{C_3H_7O_2H}^{обр.} - W_4 = 0,$$

$$W^{C_3H_7O_2H}_{\text{обр.}} \leqslant W^{(CH_3COCH_3)}_{\text{обр.}} = 2{,}2 \cdot 10^{14} \frac{\text{молек.}}{см^3 \cdot \text{сек}}.$$

Тогда

$$(C_3H_7O_2H)_{\text{равн.}} \leqslant \frac{2{,}2 \cdot 10^{14}}{0{,}8 \cdot 10^{-11} e^{\frac{-9200}{R \cdot 473}} \cdot 1{,}5 \cdot (10^{19})^2} = \frac{473^2}{} = 0{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$$

Такая низкая концентрация находится за пределами измеримого количества перекиси. Приведенный расчет показывает, что отсутствие перекиси в продуктах реакции может быть объяснено большой скоростью реакции (4), однако, полученные данные не позволяют решить вопрос, по какому из двух путей образуется ацетон.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые выхода ацетона и ацетальдегида при 218°. Выход ацетона зависит от времени по линейному закону до $t_k = 12$—15 сек. Линейный участок кинетической кривой выхода ацетальдегида соответствует $t_k \leqslant 0{,}8$ сек.

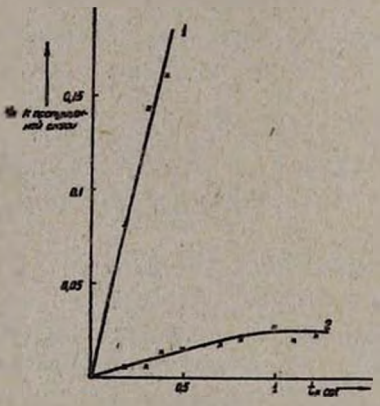


Рис. 1. Кинетические кривые выхода ацетона (1) и ацетальдегида (2) при 218°, $P_{HBr} = 4$ мм рт. ст.

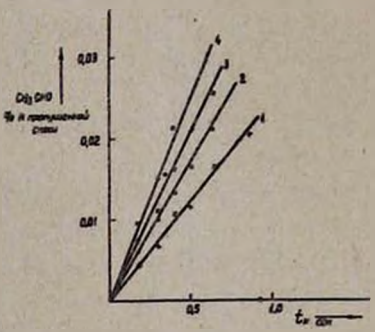


Рис. 2. Линейные участки кинетических кривых выхода ацетальдегида при разных температурах. $P_{HBr} = 4$ мм рт. ст. Кривая *1* — T = 175°, *2* — T = 203°, *3* — T = 218°, *4* — T = 234°.

На рисунке 2 приведены линейные участки кинетических кривых выхода ацетальдегида при разных температурах. Наличие линейных участков кинетических кривых позволяет оценить относительные значения констант скоростей реакций (1) и (2).

Из соотношений

$$\frac{d(C_3H_7O_2H)}{dt} = W_1 + W_3 - W_4 = 0,$$

$$\frac{d(CH_3COCH_3)}{dt} = W_{1'} + W_4, \qquad \frac{d(CH_3CHO)}{dt} = W_2$$

получаем

$$\frac{d(CH_3COCH_3)}{d(CH_3CHO)} = \frac{W_{1'} + W_{1''} + W_3}{W_2} = \frac{W_1 + W_3}{W_2},$$

где W_1 — суммарная скорость взаимодействия радикала $C_3H_7O_2$ с HBr. Тогда

$$\frac{1}{(C_3H_8)} \frac{d(CH_3COCH_3)}{d(CH_3CHO)} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{k_4}{k_2} \frac{(HBr)}{(C_3H_8)}. \quad (1)$$

На рисунке 3 представлена зависимость (1), полученная при различных температурах из прямолинейных участков кинетических кривых. Прямые рисунка 3 проходят через начало координат. Это означает, что $k_1 \gg k_3$, т. к. по условиям наших опытов $\frac{(HBr)}{(C_3H_8)} < 1$.

ՍԱ-6499.

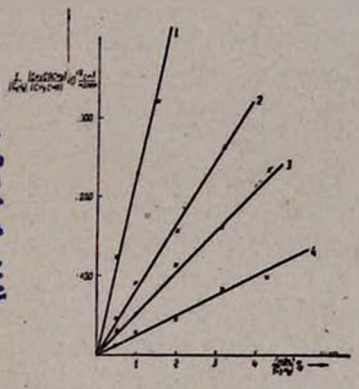


Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{(C_3H_8)} \times \frac{(CH_3COCH_3)}{(CH_3CHO)}$ от отношения $\frac{(HBr)}{(C_3H_8)}$ при различных температурах. Прямая *1* — T = 175°, *2* — T = 203°, *3* — T = 218°, *4* — T = 234°.

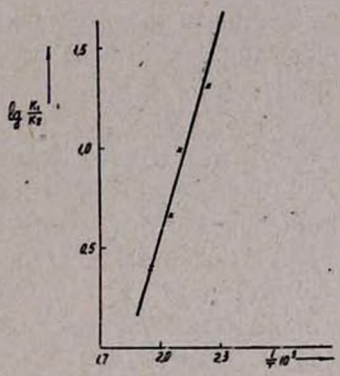


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{k_1}{k_2}$ от $\frac{1}{T}$.

На рисунке 4 в аррениусовых координатах представлены наклоны прямых рисунка 3. Из наклона прямой рисунка 4 получаем $E_3 - E_1 = 16{,}7 \pm 2{,}5$ ккал. Расчет приводит к следующему значению отношения констант скоростей реакций (1) и (2)

$$\frac{k_1}{k_2} = 10^{-22{,}9}\, e^{\frac{16700}{RT}}\, \frac{см^3}{молек.}. \quad (2)$$

Если $(k_2)_0 = 10^{13}\ \frac{1}{сек}$, тогда $(k_1)_0 = 10^{-10}\ \frac{см^3}{молек. \cdot сек.}$.

В работе [3] в интервале температур 180—240° было измерено отношение констант

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ

$$\frac{k_3}{k_2} = 10^{-24,3}\, e^{\frac{13200}{RT}}\ \frac{см^3}{\text{молек.}}. \qquad (3)$$

Из выражений (2) и (3) получаем

$$\frac{k_1}{k_3} = 10^{1,4}\, e^{\frac{3500}{RT}}.$$

По оценке Бенсона $E_3 = 10{,}5$ ккал [13]. Отсюда получаем $E_1 = 6{,}5$ ккал и

$$k_1 \cong 10^{-10}\, e^{\frac{-6500}{RT}}\ \frac{см^3}{\text{молек}\cdot\text{сек.}}$$

Полученное значение k_1 отличается от известных констант скорости взаимодействия HBr с атомами и простейшими алкильными радикалами бóльшим предэкспоненциальным множителем и бóльшей энергией активации. (Энергия активации реакции HBr с атомом H, радикалами CH_3 и C_3H_7 $E = 1 - 3{,}1$ ккал, для реакции HBr с CH_3 и C_3H_7 $k_0 \cong 3\cdot 10^{-12}\ \frac{см^3}{\text{молек}\cdot\text{сек.}}$) [14, 15].

Возможно, такое отличие указывает на то, что реакция (1) протекает не через отрыв атома H от HBr, как это предполагал Раст, а по другому механизму. Однако, оно не свидетельствует и в пользу механизма (1″), так как из общих соображений следует, что в этом случае надо ожидать уменьшения k_0 и E, а не их увеличения.

Указание на то, что E_1 имеет значительную величину, получены в работе Линнета с сотрудниками [16]. В работе изучалось взаимодействие с кислородом радикалов CH_3, полученных фотолизом CH_3J. Было показано, что при комнатной температуре HBr не взаимодействует с радикалом CH_3O_2. Это означает, что в условиях опытов из двух конкурирующих реакций

$$CH_3OO + CH_3OO \rightarrow \text{продукты}, \qquad (5)$$

$$CH_3OO + HBr \rightarrow CH_3O_2H + Br, \qquad (6)$$

реакция (5) протекает значительно быстрее. Если принять, что концентрация радикалов CH_3O_2 не превышает концентрации радикалов в обычных фотохимических опытах, т. е., что

$$(CH_3O_2) \leqslant 10^{15}\ \frac{\text{молек}}{см^3} \qquad \text{и } k_5 \cong (k_6)_0,$$

то из условия

$$10 < \frac{w_5}{w_6} = \frac{k_5\,(CH_3O_2)}{(k_6)_0\, e^{\frac{-E_6}{RT}}\,(HBr)}$$

при $P_{HBr} = 1 - 5$ *мм* рт. ст. и 300°*K* получаем

$$E_6 \geqslant 4 \text{ ккал}.$$

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 1 IX 1964

ԲՐՈՄՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ԲՐՈՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

II. Բրոմջրածնի հետ RO_2 ռադիկալի փոխներգործության արագության հաստատունի մեծության գնահատումը

Ա. Ի. Պարոյկովա, Վ. Վ. Վոեվոդսկի և Ս. Ռ. Նալբանդյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Բրոմջրածնի փոքր քանակներով (0,5—5%) հարուցված պրոպանի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը ուսումնասիրվել է 150—240°C ջերմաստիճաններում։ Օքսիդացման հիմնական պրոդուկտը ացետոնն է։ Փոքր քանակներով առաջացող ալդեհիդը հեշտությամբ ենթարկվում է հետագա փոխարկման։ Արագ հոսանքի պայմաններում հնարավոր է եղել չափել առաջացող ացետալդեհիդի քանակը (1) ու (2) ռեակցիաների արագության հաստատունների հարաբերությունը։

$$(1)\quad (CH_3)_2CHO_2 + HBr \begin{cases} \nearrow (CH_3)_2CHO_2H + Br \longrightarrow CH_3COCH_3 + H_2O + Br \\ \searrow CH_3COCH_3 + Br + H_2O, \end{cases}$$

$$(2)\quad (CH_3)_2CHO_2 \longrightarrow CH_3CHO + CH_3O$$

Հաստատունների հարաբերությունը՝

$$\frac{K_1}{K_2} = 10^{-22,9}\, e^{\frac{16700}{RT}}\ \frac{\text{սմ}^3}{\text{մոլեկ.}},$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. В. Фок, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР **85**, 1093 (1952); **86** 589 (1952); **89**, 125 (1953). Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, АН СССР, 1955, стр. 219.
2. *А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян*, ЖФХ **33**, 1336 (1959).
3. *А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР **163**, № 5 (1965). Кинетика и катализ.
4. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, 1958, стр. 136, 150, 153, 156.
5. *В. Я. Штерн*, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, АН СССР, Москва, 1960, стр. 227, 235.
6. *P. I. Navrocky, I. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan*, Ind. Eng. Chem. **41**, 2595, 2604 (1949).
7. *З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль*, ДАН СССР **83**, 717 (1952); **87**, 241, 437, 807 (1952); **89**, 1049 (1953).
8. *Р. А. Калиненко, В. В. Воеводский*, ЖФХ **30**, 537 (1956).
9. *З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль*, ДАН СССР **100**, 115 (1955).
10. *А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж. **19**, 83 (1966).
11. *В. В. Челинцев, Е. К. Никитин*, ЖОХ **3**, 319, 326 (1933).
12. *А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж. **19**, 83 (1966).
13. *S. Benson*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 972 (1965).
14. *G. G. Fettis, J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson*, J. Chem. Soc. **1960**, 4177.
15. *W. A. Noyes, P. A. Leighton*, The Photochemisty of Gases. N. J. 1941, p. 299.
16. *J. Farren, J. R. Gilbert, J. W. Linnett, J. A. Read*, Trans. Faraday Soc. **60**, 740 (1964).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

УДК 541.124+542.943+547.213

Особенности механизма окисления пропана в присутствии бромистого водорода и брома

III. Фотохимическое окисление пропана в присутствии Br_2

А. И. Поройкова, В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян

Реакция окисления пропана, фотоинициированная добавками Br_2, изучалась при температуре 160—240°С. На ранней стадии реакции, когда HBr присутствует в незначительном количестве, ацетон является основным продуктом реакции.

Этот факт, а также ряд найденных кинетических закономерностей и отсутствие CH_3OH в продуктах реакции указывают на то, что образование ацетона нельзя объяснить только протеканием следующих реакций:

$$\text{изо-}C_3H_7O_2 + HBr \begin{cases} \nearrow [C_3H_7O_2H] + Br \\ \searrow CH_3COCH_3 + HBr + OH, \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{изо-}C_3H_8O_2 + C_3H_8 \longrightarrow \text{изо-}C_3H_7O_2H + C_3H_7, \quad (7)$$

$$\text{изо-}C_3H_7O_2H \xrightarrow[Br_2]{HBr} CH_2COCH_3 + H_2O. \quad (16)$$

Рассматриваются возможная реакция

$$\text{изо-}C_3H_7O_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3COCH_3 + HBr + BrO \quad (8)$$

и механизм образования ацетона и HBr (механизм IV), который хорошо согласуется с опытными данными.

Фотохимическое бромирование углеводородов подробно изучалось в ряде работ [1, 2]. На начальной стадии все экспериментальные данные приводят к следующему механизму реакции:

$$Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br, \quad (0)$$

$$Br + RH \rightarrow HBr + R, \quad (1)$$

$$R + Br_2 \rightarrow RBr + Br, \quad (2)$$

$$R + HBr \rightarrow RH + Br, \quad (3)$$

$$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M. \quad (12)$$

Рассчитанная по методу стационарных концентраций скорость образования бромистого водорода равна

$$\frac{d(HBr)}{dt} = \frac{k_1 \sqrt{\frac{J_0}{k_{12}(M)}}\,(RH)}{1 + \frac{k_3}{k_2}\frac{(HBr)}{(Br_2)}}. \quad (I)$$

Если концентрация Br_2 мала, необходимо учитывать обрыв цепей по реакциям (11) и (11′)

$$R + R \rightarrow \text{обрыв}, \qquad (11)$$

$$R + Br \rightarrow \text{обрыв}. \qquad (11')$$

При достаточно длинных цепях реакцией (11) можно пренебречь по сравнению с (12), если соблюдается условие

$$\sqrt{\frac{k_{12}(M)}{k_{11}}}\,\frac{[k_2(Br_2)+k_3(HBr)]}{k_1(RH)} \gg 1. \qquad (II)$$

На ранней стадии реакции, когда $k_3(HBr) \ll k_2(Br_2)$ выражения (I) и (II) переходят в (III) и (IV)

$$\frac{d(HBr)}{dt} = k_1\sqrt{\frac{J_0}{k_{12}(M)}}\,(RH), \qquad (III)$$

$$\sqrt{\frac{k_{12}(M)}{k_{11}}}\,\frac{k_2(Br_2)}{k_1(RH)} \gg 1. \qquad (IV)$$

В случае фотобромирования пропана известны следующие значения констант элементарных стадий (радикал *изо*-C_3H_7):

$$k_1 = 0{,}85\cdot 10^{-10}\, e^{\frac{-10200}{RT}}\ \frac{см^3}{молек\cdot сек}, \qquad [2]$$

$$E_2 = 0-1 \text{ ккал}, \qquad [1],\ [2]$$

$$k_3 = 2{,}7\cdot 10^{-12}\, e^{\frac{-3100}{RT}}\ \frac{см^3}{молек\cdot сек}, \qquad [2]$$

$$(k_{12})_{C_3H_8} = (8-15)\cdot 10^{-32}\ \frac{см^6}{молек^2\cdot сек}, \qquad [5],\ [6]$$

$$k_{11} \leqslant (3{,}6-7{,}5)\cdot 10^{-11}\ \frac{см^3}{молек\cdot сек}, \qquad [3],\ [7]$$

$$[k_{12}]_{Br_2} = 28\cdot 10^{-32}\ \frac{см^3}{молек^2\cdot сек} \qquad \text{при } T = 400°\ k,$$

$$(E_{12})_{Br_2} = -2{,}9 \text{ ккал}. \qquad [6]$$

Энергия активации образования радикала *н*-C_3H_7 по реакции (1) принимается равной 14,5 ккал [2], поэтому, при обычных температурах фотобромирования $T \leqslant 250°C$ скорость его образования много меньше, чем скорость образования радикала *изо*-C_3H_7.

Добавки кислорода замедляют реакцию образования галоидоводорода [2]. Фотохимическое окисление пропана в присутствии небольших добавок Br_2 изучалось в работах [9] и [10]. Было показано, что как и в случае добавок HBr [11, 13, 21], в реакции образуется значительное количество ацетона. Скорость реакции пропорциональна $\sqrt{J_0}$. При проведении опытов в статических условиях наблюдалось

длительное световое последействие, которое авторы связывали с процессом гетерогенного разветвления цепей. Предполагалось, что квадратичный обрыв цепей происходит по реакции (13)

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 + \textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 \rightarrow \text{обрыв}. \qquad (13)$$

Для константы скорости обрыва цепей было получено значение $k_{13} = 2\cdot10^{-16}\ \frac{см^3}{молек\cdot сек}$, которое оказалось значительно меньше значений $k_{12}(M)$ и k_{11}. Авторы предполагали, что молекулярный бром не обладает каталитическим действием, подобным действию HBr [11], [13] и появление большего количества ацетона в продуктах реакции связывали с взаимодействием радикала *изо*-$C_3H_7O_2$, образовавшегося по реакции (4)

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7 + O_2 \rightarrow \textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2, \qquad (4)$$

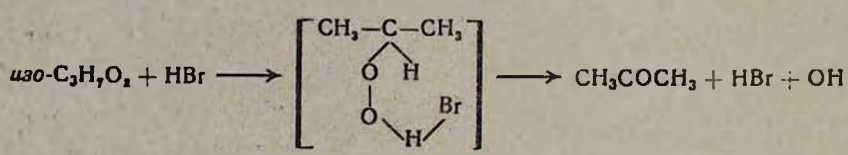
с бромистым водородом, также являющимся одним из продуктов реакции. Реакции расходования радикала *изо*-$C_3H_7O_2$ в присутствии HBr обсуждались в работе [12]. Запишем их в следующем виде:

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 \rightarrow CH_3CHO + CH_3O, \qquad (5)$$

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 + HBr \rightarrow CH_2COCH_3 + H_2O + Br, \qquad (6)$$

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 + C_3H_8 \rightarrow \textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2H + C_3H_7. \qquad (7)$$

Возможно, что реакция (6) — суммарный процесс и ацетон образуется через стадию образования промежуточного комплекса (Воеводский [10])



или через стадии образования и распада гидроперекиси изопропила (Раст [11])

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 + HBr \rightarrow \textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2H + Br, \qquad (6)$$

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2H \xrightarrow[Br_2]{HBr} CH_3COCH_3 + H_2O. \qquad (16)$$

Наши опыты [14] по взаимодействию синтетической гидроперекиси пропила с HBr и Br_2 подтверждают наличие быстрой реакции (16). Расчет показывает [12], что при обычных скоростях фотохимической реакции равновесная концентрация *изо*-$C_3H_7O_2H$ ничтожно мала при $T = 200°$ в смесях, содержащих HBr или Br_2 в количестве нескольких *мм* рт. ст. Принимая $\frac{d(C_3H_7O_2H)}{dt} = 0$, можем записать для обоих случаев

$$\frac{d(CH_3COCH_3)}{dt} = [k_6(HBr) + k_7(C_3H_8)](C_3H_7O_2). \qquad (V)$$

Отношения констант скорости реакций (5), (6) и (7) были определены в работах [12] и [15] в температурном интервале 150—240°С

$$\frac{k_6}{k_5} = 10^{-22,9}\, e^{\frac{16700}{RT}}\ \frac{см^3}{\text{молек}}, \qquad \text{(VI)}$$

$$\frac{k_7}{k_5} = 10^{-24,3}\, e^{\frac{13200}{RT}}\ \frac{см^3}{\text{молек}}. \qquad \text{(VII)}$$

Из рассмотренного механизма следует, что на ранней стадии реакции, когда

$$k_5 > k_6\,(\mathrm{HBr})$$

$$k_7\,(\mathrm{C_3H_8}) > k_6\,(\mathrm{HBr}), \qquad \text{(VIII)}$$

продуктами реакции являются вещества, образовавшиеся по реакциям (7), (16) и (5). В обычных фотохимических опытах при $T \cong 200°$, $P_{\mathrm{C_3H_8}} = 150$ *мм* рт. ст. условия (VIII) переходят в (IX)

$$(\mathrm{HBr}) \ll 0{,}1 \text{ мм рт. ст.}. \qquad \text{(IX)}$$

При условии (IX) CH_3OH и $CH_3—CO—CH_3$ должны присутствовать в продуктах реакции в соизмеримых количествах (альдегиды легко распадаются в присутствии атома Br_2 [16, 17)].

Рассмотрим, как изменяются некоторые кинетические закономерности, вытекающие из рассмотренной схемы реакции в зависимости от различного механизма обрыва цепей:

1. Если обрыв цепей происходит в основном по реакции (13) (работа [10]), то расчет по методу стационарных концентраций механизма реакций, включающего элементарные стадии (0)—(7), (13) и (16) (механизм реакции 1) приводит к следующим закономерностям:

$$\frac{d\,(\mathrm{CH_3COCH_3})}{dt} = [k_6\,(\mathrm{HBr}) + k_7\,(\mathrm{C_3H_8})] \sqrt{\frac{J_0}{k_{13}}}. \qquad \text{(X)}$$

Запишем закон образования HBr в ходе реакции в виде

$$(\mathrm{HBr}) = at^b, \qquad b \geqslant 0,$$

тогда закон образования ацетона на начальной стадии реакции можно записать следующим образом:

$$(\mathrm{CH_3COCH_3}) = \int_0^t [ak_6 t^b + k_7\,(\mathrm{C_3H_8})] \sqrt{\frac{J_0}{k_{13}}}\, dt =$$

$$= \sqrt{\frac{J_0}{k_{13}}} \left[\frac{ak_6}{1+b} t^{1+b} + k_7\,(\mathrm{C_3H_8})\, t \right]. \qquad \text{(XI)}$$

Из выражения (XI) следует, что при $b = 0$ (на ранней стадии реакции устанавливается стационарная концентрация HBr), выход

ацетона зависит от времени по линейному закону. Если $b = 1$ (скорость образования HBr постоянна), то

$$(CH_3COCH_3) = \left[\frac{1}{2} k_6 (HBr) + k_7 (C_3H_8)\right] \sqrt{\frac{J_0}{k_{13}}}\, t \qquad (XII)$$

и при условии $(HBr) > 0{,}1$ *мм* рт. ст. выход ацетона зависит от времени по квадратичному закону ($T \cong 200°C$, $P_{C_3H_8} = 150$ *мм* рт. ст.)

Из механизма реакции I также следует, что

$$\frac{d(HBr)}{d(CH_3COCH_3)} = \frac{k_2 (Br_2)}{k_4 (O_2)}. \qquad (XIII)$$

Зависимость (XIII) при фиксированном времени дает на графике в координатах $\frac{\Delta (HBr)}{\Delta (CH_3COCH_3)} = f\left[\frac{(Br_2)}{(O_2)}\right]$ прямую, проходящую через начало координат.

Условием ингибирования реакции образования HBr в присутствии O_2 на ранней стадии процесса является выражение (XIV):

$$\frac{\left(\frac{d(HBr)}{dt}\right)_{O_2}}{\left(\frac{d(HBr)}{dt}\right)_{\text{без } O_2}} = \frac{k_2 (Br_2)}{k_4 (O_2)} \cdot \frac{[k_6 (HBr) + k_7 (C_3H_8)]}{k_1 (C_3H_8)} \sqrt{\frac{k_{12} (M)}{k_{13}}} \ll 1. \qquad (XIV)$$

Принимая $k_7^0 \cong 10^{-11}$ $\frac{см^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$ [8], $E_1 \cong E_7 \cong 10{,}5$ ккал (Бенсон, [18]) и $k_{13} = 2 \cdot 10^{-16}$ $\frac{см^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$ [10], получаем условие (XIV) в виде

$$\frac{k_2}{k_4} \ll \frac{1}{3} \frac{(O_2)}{(Br_2)}. \qquad (XV)$$

2. Предполагая обрыв цепи по реакции (12) и учитывая реакции (14) и (15) превращения CH_3O-радикала

$$CH_3O + C_3H_8 \rightarrow CH_3OH + C_3H_7, \qquad (14)$$

$$CH_3O + HBr \rightarrow CH_3OH + Br \qquad (15)$$

из механизма реакции II [элементарные стадии (0)—(7), (12) и (16)] получаем

$$\frac{d(CH_3COCH_3)}{dt} = \frac{k_1 \sqrt{\frac{J_0}{k_{12} (M)}}\, (C_3H_8)}{\left[\frac{k_2 (Br_2) + k_3 (HBr)}{k_4 (O_2)}\right]\left[1 + \frac{k_5}{k_6 (HBr) + k_7 (C_3H_8)}\right] + \frac{\beta k_5 + k_6 (HBr)}{k_6 (HBr) + k_7 (C_3H_8)}}; \qquad (XVI)$$

$$\frac{d(\mathrm{HBr})}{dt} =$$

$$= \frac{k_2(\mathrm{Br_2})}{k_4(\mathrm{O_2})} \frac{k_1\sqrt{\frac{J_0}{k_{12}(M)}}(\mathrm{C_3H_8})}{\frac{k_2(\mathrm{Br_2})+k_3(\mathrm{HBr})}{k_4(\mathrm{O_2})} + \frac{\beta k_5 + k_6(\mathrm{HBr})}{k_5 + k_6(\mathrm{HBr}) + k_7(\mathrm{C_3H_8})}} \qquad \text{(XVII)}$$

здесь

$$\beta = \frac{k_{15}(\mathrm{HBr})}{k_{14}(\mathrm{C_3H_8}) + k_{15}(\mathrm{HBr})}.$$

Можно показать, пользуясь выражениями (XVI) и (XVII), что в условиях обычных опытов [$P_{O_2} = P_{C_3H_8} = 100 - 150$ *мм* рт. ст., $T \cong 200°$, $k_2(\mathrm{Br_2}) \gg k_3(\mathrm{HBr})$] скорость образования ацетона может изменяться незначительно при заметном росте концентрации HBr, если принять $\frac{k_2}{k_4} = 1 - 10$, [4, 15].

Отношение $\frac{d(\mathrm{HBr})}{d(\mathrm{CH_3COCH_3})}$ падает по ходу реакции. В координатах $\frac{\Delta(\mathrm{HBr})}{\Delta(\mathrm{CH_3COCH_3})} = f\left[\frac{(\mathrm{Br_2})}{(\mathrm{O_2})}\right]$ кривая проходит через начало координат.

В смесях, содержащих C_3H_8, Br_2, N_2 и C_3H_8, Br_2, O_2 начальная скорость образования HBr различается за счет незначительного изменения константы k_{12}. Поэтому, согласно механизму II, не должно наблюдаться начального ингибирования в смесях, содержащих O_2. По ходу реакции с ростом количества HBr может происходить падение скорости образования бромистого водорода.

3. Если реакция протекает по механизму III, включающему элементарные стадии (0)—(7), (11) и (14)—(16), то расчет по методу стационарных концентраций приводит к следующим выражениям:

$$\frac{d(\mathrm{CH_3COCH_3})}{dt} = \frac{k_4(\mathrm{O_2})\sqrt{\frac{J_0}{k_{11}}}}{1 + \frac{k_5}{k_7(\mathrm{C_3H_8}) + k_6(\mathrm{HBr})}}, \qquad \text{(XVIII)}$$

$$\frac{d(\mathrm{HBr})}{dt} = 2J_0 + k_2(\mathrm{Br_2})\sqrt{\frac{J_0}{k_{11}}}. \qquad \text{(XIX)}$$

Из этих выражений следует, что скорость образования ацетона имеет наименьшие значения при $t = 0$ и слабо возрастает с течением времени.

Скорость образования HBr не зависит от концентрации O_2 и равна скорости образования HBr при фотохимическом бромировании, если обрыв цепей происходит по реакции (11). В этом случае ингибирование кислородом отсутствует по всему ходу реакции.

В настоящей работе мы ставили задачей изучить реакции радикалов $C_3H_7O_2$ в инициированном фотохимическим распадом брома окислении пропана при малой глубине превращения и сравнить закономерности рассмотренных механизмов I—III с экспериментальными данными.

Методика эксперимента и анализ продуктов реакции

Реакция окисления пропана изучалась в вакуумной струевой установке при давлении смеси 300—350 *мм* рт. ст., отношении $\frac{(C_3H_8)}{(O_2)} = 0{,}4—1$, добавках Br_2 0,5—20% от общего давления, температуре 130—240°, и времени контакта 0,2—15 сек. Бром (ч.д.а.) высушивался над CaO и $CaBr_2$, очищался от воздуха низкотемпературной перегонкой в вакууме и смешивался с O_2 в колбе—резервуаре. Очищенный пропан [12] и смесь кислорода с бромом раздельно подавались в затемненный смеситель. Кварцевый реакционный сосуд, помещенный в печь с кварцевым окошком, освещался ртутно-кварцевой лампой ПРК-2.

В связи с тем, что бром расходуется в ходе реакции и скорость инициирования падает, мы проводили опыты в условиях, когда расход Br_2 составлял не более 10—15% и, таким образом падение скорости реакции не превышало 10%. Эта величина находится в пределах точности опытов.

Продукты реакции анализировались на содержание H_2O_2, органических гидроперекисей, альдегидов, ацетона, бромацетона, бромистого водорода и слабых кислот. В отдельных опытах проводился анализ на содержание CH_3OH и C_2H_5OH по методике [19] (подробную методику анализа карбонильных соединений см. в сообщении [12], HBr и суммы кислот — в сообщениях [13] и [21]).

Опыты с синтезированными изо- и нормальной $C_3H_7O_2H$ показали, что в присутствии HBr и Br_2 перекиси быстро распадаются, образуя в газовой фазе карбонильное соединение (ацетон, пропионовый альдегид) [14], а в водных растворах — смесь карбонильного соединения с соответствующим пропиловым спиртом. В нейтральных и слабощелочных растворах удавалось количественно проанализировать смесь с помощью следующей методики: конденсированная при —196° проба, содержащая продукты реакции и часть исходных веществ, растворялась в небольшом объеме воды. Br_2 количественно восстанавливался в нейтральном растворе в присутствии KJ. Количество выделившегося иода определялось иодометрическим методом с применением растворов тиосульфата натрия понижающейся концентрации. Для омыления бромацетона (который, также, как перекиси, выделяет J_2 в кислых растворах KJ и имеет близкий с гидроперекисями потенциал разложения) смесь выдерживалась в течении 1 часа с избытком спиртового раствора NaOH [21]. Раствор нейтрализовался и часть пробы перегонялась в вакууме при низкой температуре. В этой части орга-

ническая перекись анализировалась иодометрическим или полярографическим методом.

Продукты реакции анализировались также методом газожидкостной хроматографии на колонке, заполненной диатомитовым кирпичем с триэтиленгликолем в качестве подвижной фазы [20]. Синтетические гидроперекиси пропила при температуре колонки 150° дают два пика продуктов распада: ацетон и *изо*-C_3H_7OH в случае *изо*-$C_3H_7O_2H$ и пропионовый альдегид и *н*-C_3H_7OH—в случае *н*-$C_3H_7O_2H$. Из этих веществ только ацетон был обнаружен в продуктах реакции.

Многочисленные опыты по газофазному окислению C_3H_8 в присутствии добавок HBr и Br_2 в условиях различных температур, составов смеси, обработки стенок сосуда показали, что H_2O_2 и гидроперекиси алкилов отсутствуют в продуктах реакции. Перекиси, добавленные к исходным веществам, полностью распадаются в условиях газофазного окисления, причем гидроперекись изопропила количественно превращается в ацетон. Бромацетон накапливается по кинетическому закону, характерному для вторичного продукта и его максимальное количество в условиях наших опытов достигает 8—10% от количества ацетона.

Необходимо отметить, что в работах [9] и [10] сообщалось, что в аналогичных условиях в продуктах реакции были обнаружены большие количества гидроперекиси. Нам представляется, что расхождение может объясняться тем, что методика анализа, применявшегося в работах [9] и [10] не позволяла отличать *изо*-$C_3H_7O_2H$ от бромацетона, который накапливается в значительных количествах в статических опытах в присутствии Br_2.

Основными продуктами реакции являются ацетон и HBr (анализ на содержание алкилбромидов не проводился). Альдегиды присутствуют в следах, спирты не найдены. В продуктах реакции всегда присутствуют небольшие количества (2—3% от количества ацетона) слабых кислот. По данным Раста [11], образующаяся при окислении пропана в присутствии HBr смесь слабых кислот состоит из CH_3COOH и C_2H_5COOH, возможно также присутствие кислородных кислот брома [21].

Результаты

В работе [10] было показано, что при проведении опытов в статических условиях в системе протекает гетерогенная реакция, скорость которой изменяется со временем. С этой гетерогенной реакцией связано наблюдавшееся световое последействие. В наших условиях при проведении опытов с быстрой струей скорость гетерогенной реакции мала (средняя скорость темневой реакции, измеренная за промежуток времени 8 минут после включения лампы, составляет 1—5% от скорости световой реакции). На основании этого можно считать, что в условиях наших опытов зарождение цепей происходит в основном путем гомогенной фотохимической диссоциации молекул Br_2.

Скорость реакции образования ацетона пропорциональна $\sqrt{J_0}$. Прямая рисунка 1 проходит через начало координат, что также указывает на отсутствие иной, кроме фотохимической, реакции зарождения.

На рисунке 2 представлена зависимость скорости образования ацетона от концентрации Br_2 в области давлений $P_{Br_2} = 0{,}5—6$ *мм* рт. ст. В этой области интенсивность поглощенного света пропорциональна давлению Br_2 (в максимуме поглощения при $\lambda = 4200$Å $\mu = 6 \frac{1}{\text{атм} \cdot см}$, в наших условиях $l = 3$ *см*).

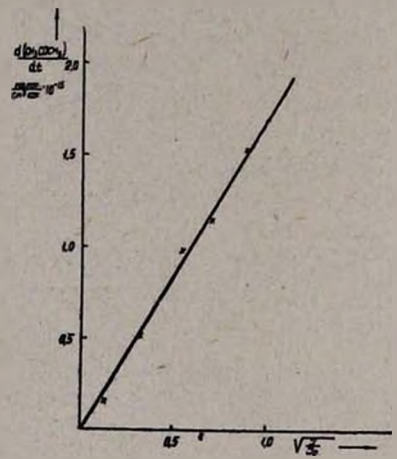


Рис. 1. Зависимость скорости образования ацетона от интенсивности света.

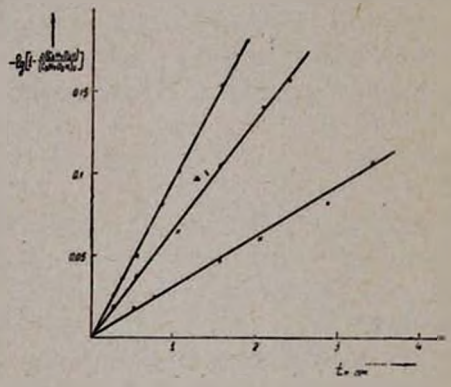


Рис. 2. Зависимость скорости образования ацетона от давления брома в смеси.

На рисунке 3 представлены кинетические кривые выхода основных продуктов реакции: ацетона и бромистого водорода. В значительном интервале времени контакта выходы HBr и ацетона зависят от времени по линейному закону. Кривые рисунка 3 получены в опытах при низких температурах (135—190°) и значительной максимальной глубине превращения, когда, согласно выражению (XII), должна наблюдаться квадратичная зависимость выхода ацетона от времени. В случае больших добавок Br_2 (до 20%) опыты можно проводить до глубины превращения (HBr) = 1,5%. Всегда зависимость выхода ацетона от времени описывается кинетической кривой, подобной кривым 2, 4, 6 рисунка 3 с начальным прямолинейным участком и участком насыщения.

В интервале T = 175—240° из линейных участков кинетических кривых получена температурная зависимость выхода ацетона. Энергия активации выхода ацетона $E_{\text{СН}_3\text{СОСН}_3} = 7800 \pm 1500$ ккал (рис. 4).

Реакция образования HBr сильно ингибируется в смесях, содержащих кислород. Отношение скоростей образования HBr в смесях $C_3H_8 : N_2 : Br_2 = 150 : 150 : 10$ и $C_3H_8 : O_2 : Br_2 = 150 : 150 : 10$ равно 8,5. В обычных опытах со смесями, содержащими C_3H_8 и O_2 в равных количествах и небольшие добавки Br_2, скорость образования HBr равна $1-10 \cdot 10^{15}$ $\frac{\text{молек.}}{см^3 \cdot \text{сек}}$. В этих же условиях в отсутствии O_2 реакция бромирования проходит на 100% (увеличение скорости в десятки раз).

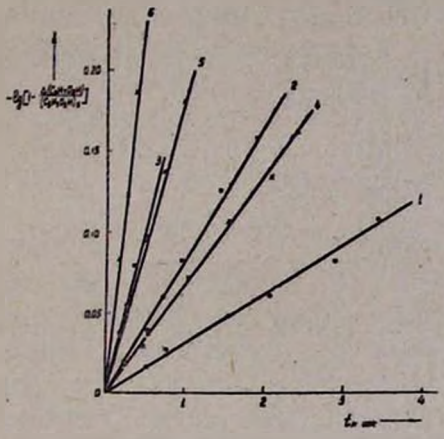


Рис. 3. Кинетические кривые выходов HBr (1, 3, 5) и ацетона (2, 4, 6). Кривые 1, 2 — T = 180°C, добавка Br_2 составляет 12% сверх общего давления ($P_{O_2} = P_{C_3H_8} = 150$ *мм* рт. ст.). Кривые 3, 4 — T = 135°, добавка Br_2 — 12%. Кривые 5, 6 — T = 180°, добавка Br_2 — 5%.

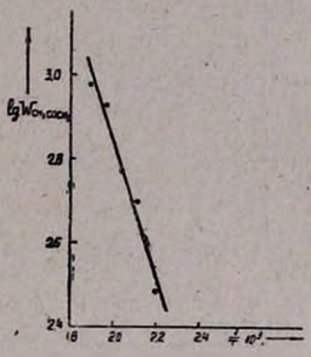


Рис. 4. Температурная зависимость выхода ацетона.

На рисунке 5 представлены экспериментальные данные, полученные при небольших добавках Br_2. Экспериментальные точки, полученные из линейных участков соответствующих кинетических кривых, в координатах рисунка 5 ложатся внутри полосы в связи с значительной невоспроизводимостью выхода HBr. Зависимость может быть представлена прямой, пересекающей ось ординат при значении отношения $\frac{(HBr)}{(CH_3COCH_3)} = 1{,}6 - 1{,}8$.

Анализ продуктов реакции на содержание метилового и этилового спиртов был проведен в нескольких опытах при малой глубине превращения $[(HBr) \leqslant 3 \cdot 10^{-4} (C_3H_8)]$. В наших условиях можно было анализировать смесь, содержащую CH_3OH в количестве 3% от количества ацетона. Спирты не были найдены в продуктах реакции.

Полученные результаты — отсутствие CH_3OH, постоянство скорости образования ацетона при постоянной скорости образования HBr, наличие сильного ингибирующего действия кислорода, а также зависимость, полученная из графика рисунка 5 (прямая не проходит че-

рез начало координат)—не согласуются с рассмотренными механизмами I—III. Экспериментальные данные указывают на существование быстрой реакции, приводящей, помимо реакций (6), (7) и (16), к образованию ацетона. Такой реакцией может быть взаимодействие радикала *изо*-$C_3H_7O_2$ с бромом [реакция (8)].

$$\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2 + Br_2 \begin{cases} \nearrow [\textit{изо}\text{-}C_3H_7O_2Br] + Br \rightarrow CH_3COCH_3 + HOBr + Br \\ \searrow CH_3COCH_3 + HBr + BrO \end{cases} \quad (8)$$

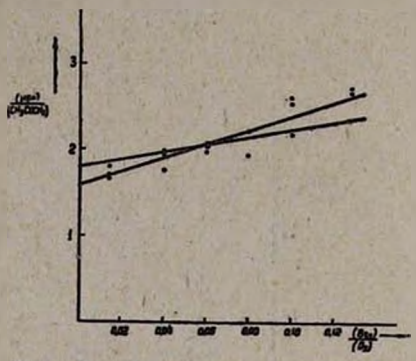


Рис. 5. Зависимость отношения $\frac{(HBr)}{(CH_3COCH_3)}$ от отношения $\frac{(Br_2)}{(O_2)}$ ($P_{O_2} = P_{C_4H_8} = 150$ *мм* рт. ст., $T = 202°C$).

Образовавшийся радикал BrO может продолжать цепь по реакции (9) [тепловой эффект реакции (9) $Q_9 = (102 \pm 10) - (93 \pm 5)$ ккал [2, 22, 23] или рекомбинировать по реакции (10)

$$BrO + C_3H_8 \rightarrow HOBr + C_3H_7, \quad (9)$$

$$BrO + BrO \rightarrow Br_2 + O_2. \quad (10)$$

Образующаяся бромноватистая кислота HOBr неизвестна в свободном состоянии, в ловушке и в водном растворе она может распадаться по суммарному уравнению (17). От условий ее распада может зависеть невоспроизводимость выходов бромистого водорода.

Рассмотрим кинетические закономерности, к которым приводит механизм, включающий реакции (0)—(10) и (14)—(17) [механизм (IV)]

$$Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br, \quad (0)$$

$$Br + C_3H_8 \rightarrow HBr + C_3H_7, \quad (1)$$

$$C_3H_7 + Br_2 \rightarrow C_3H_7Br + Br, \quad (2)$$

$$C_3H_7 + HBr \rightarrow C_3H_8 + Br, \quad (3)$$

$$C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_3H_7O_2, \quad (4)$$

$$C_3H_7O_2 \rightarrow CH_3CHO + CH_3O, \quad (5)$$

$$C_3H_7O_2 + HBr \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2O + Br, \quad (6)$$

$$C_3H_7O_2 + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7O_2H + C_3H_7, \quad (7)$$

$$C_3H_7O_2 + Br_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + HBr + BrO, \quad (8)$$

$$BrO + C_3H_8 \rightarrow HBrO + C_3H_7, \quad (9)$$

$$CH_3O + C_3H_8 \rightarrow CH_3OH + C_3H_7, \quad (14)$$

$$CH_2O + HBr \rightarrow CH_3OH + Br, \quad (15)$$

$$C_3H_7O_2H \xrightarrow[Br_2]{HBr} CH_3COCH_3 + H_2O. \quad (16)$$

$$HOBr \rightarrow HBr + \frac{1}{2} O_2, \qquad (17)$$

$$BrO + BrO \rightarrow Br_2 + O_2. \qquad (10)$$

Расчет по методу стационарных концентраций приводит к следующим выражениям для скорости образования ацетона и бромистого водорода:

$$\frac{d[CH_3COCH_3)}{dt}\left[1 + \frac{k_6(HBr) + k_7(C_3H_8)}{k_8(Br_2)}\right]\left[2J_0 + k_9(C_3H_8)\sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}\right], \qquad (XX)$$

$$\frac{d(HBr)}{dt} = 4J_0 + \frac{k_2(Br_2)}{k_4(O_2)}\left[1 + \frac{k_5 + k_6(HBr) + k_7(C_3H_8)}{k_8(Br_2)}\right] \times$$

$$\times \left[2J_0 + k_9(C_3H_8)\sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}\right] + (1+\alpha)\, k_9(C_3H_8)\sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}. \qquad (XXI)$$

Предполагая, что $W_8 \gg W_7 \cong W_5$ и на начальной стадии $W_8 \gg W_6$, из выражений (XX) и (XXI) получаем

$$\frac{d(CH_3COCH_3)}{dt} = 2J_0 + k_9(C_3H_8)\sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}; \qquad (XXII)$$

$$\frac{d(HBr)}{dt} = 2J_0\left[2 + \frac{k_2(Br_2)}{k_4(O_2)}\right] + \left[1 + \alpha + \frac{k_2(Br_2)}{k_4(O_2)}\right] k_9(C_3H_8)\sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}. \qquad (XXIII)$$

В работе [24] показано, что при $T = 200°$ длина цепи равна $\nu = \frac{1}{2J_0}$

$\frac{d(CH_3COCH_3)}{dt} = 37$, поэтому в выражениях (XXII) и (XXIII) можно пренебречь скоростью зарождения по сравнению с W_9.

Тогда получаем

$$\frac{d(CH_3COCH_3)}{dt} = k_9(C_3H_8)\sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}, \qquad (XXIV)$$

$$\frac{d(HBr)}{dt} = \left[1 + \alpha + \frac{k_2(Br_2)}{k_4(O_2)}\right] k_9(C_3H_8)\sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}. \qquad (XXV)$$

На рисунке 6 представлена экспериментальная зависимость скорости образования ацетона от концентрации C_3H_8 (замена части C_3H_8 на N_2). В интервале $(C_3H_8) = 20 - 60\%$ выход ацетона зависит от концентрации C_3H_8 по линейному закону в согласии с выражением (XXIV).

Из сравнения отношения

$$\frac{d(HBr)}{d(CH_3COCH_3)} = 1 + \alpha + \frac{k_2(Br_2)}{k_4(O_2)} \qquad (XXVI)$$

с графиком рисунка 5 получаем значение $\alpha = 0{,}6 - 0{,}8$ [доля распавшейся по уравнению (17) HOBr] и

$$\frac{k_2}{k_4} \cong 5 - 10, \qquad (T \cong 200^\circ).$$

Условия ингибирования реакции образования HBr в присутствии O_2, вытекающие из механизма IV, можно записать в следующем виде:

$$\frac{\left(\frac{d(HBr)}{dt}\right)_{O_2}}{\left(\frac{d(HBr)}{dt}\right)_{\text{без } O_2}} = \frac{\left[1 + \alpha + \frac{k_2(Br_2)}{k_4(O_2)}\right] k_9(C_3H_8)\sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}}{k_1(C_3H_8)\sqrt{\frac{J_0}{k_{12}(M)}}} \ll 1. \quad \text{(XXVII)}$$

В наших опытах $T = 200°$, $P_{O_2} = P_{C_3H_8} = 150$ *мм* рт. ст., $P_{Br_2} = 10 - 15$ *мм* рт. ст., $E_9 = E_{CH_3COCH_3} = 7{,}8$ ккал

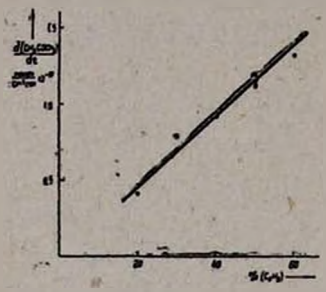


Рис. 6. Зависимость скорости образования ацетона от давления C_3H_8 (замена части C_3H_8 на N_2).

$$\frac{k_2(Br_2)}{k_4(O_2)} = (5 - 10)\frac{(Br_2)}{(O_2)} \leqslant 1,$$

$$1 + \alpha + \frac{k_2(Br_2)}{k_4(O_2)} \leqslant 3,$$

$$k_{12}(M) = \frac{10^{-32} \cdot 300 \cdot 10^{19}}{473}(10 \cdot 0{,}48 + 3{,}2 \cdot 0{,}48 + 20 \cdot 0{,}04) =$$

$$= 4{,}5 \cdot 10^{-13} \frac{см^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}. \qquad (6)$$

Подставляя эти величины в выражение (XXVII), получаем

$$\frac{3f_9 \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{-7800}{RT}} \sqrt{k_{12}(M)}}{0{,}85 \cdot 10^{-10}\, e^{\frac{-10200}{RT}} \sqrt{k_{10}}} \ll 1$$

или $\frac{f_9}{\sqrt{k_{12}}} < 10^6$ молек$^{1/2}$ · сек$^{1/2}$ · $см^{-3/2}$. [f_9 — стерический множитель константы k_9]. Величину отношения $\frac{f_9}{\sqrt{k_{10}}}$ можно рассчитать из выражения (XXIV), приняв для наших условий

$$\frac{d(CH_3COCH_3)}{dt} \cong 10^{15} \frac{\text{молек}}{см^3 \cdot \text{сек}}.$$

Рассчет приводит к значению отношения $\frac{f_9}{\sqrt{k_{10}}} \cong 10^3$ молек$^{1/2}$ · сек$^{1/2}$ · $см^{-3/2}$. Если $f = 10^{-2} - 10^{-3}$, то $k_{10} = 10^{-10} - 10^{-12} \frac{см^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$. Оцененные таким образом значения константы скорости реакции

квадратичного обрыва цепей много больше, чем значение $k_{\text{обрыва}} = 2 \cdot 10^{-16} \frac{см^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$, полученное в работе [10] и несколько превышает найденную Портером с сотрудниками [25] константу скорости рекомбинации радикалов ClO, которая при комнатной температуре равна $1{,}4 \cdot 10^{-13} \frac{см^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$.

Выражения (XXIV)—(XXV) получены из механизма IV в результате ряда упрощающих предположений и применимы на начальной стадии реакции и при достаточно высоких температурах (длинные цепи). Для описания всего процесса, в частности для объяснения наблюдающегося в ходе реакции падения давления, необходимо рассматривать более сложный механизм.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 4 IX 1965

ԲՐՈՄԱՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ԲՐՈՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

III. Պրոպանի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը Br_2-ի ներկայությամբ

Ա. Ի. Պոոոյկովա, Վ. Վ. Վոեվոդսկի և Ա. Բ. Նալբանդյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Բրոմի հավելուրդներով ֆոտոզգայունացված պրոպանի օքսիդացման ռեակցիան ուսումնասիրվել է 160—240°C ջերմաստիճանային տիրույթում։ Ռեակցիայի սկզբնական շրջանում, երբ HBr-ը ներկա է աննշան քանակով, ացետոնը հանդիսանում է ռեակցիայի հիմնական պրոդուկտը։

Այս փաստը, ինչպես նաև գտնված մի շարք կինետիկական օրինաչափությունները և ռեակցիայի պրոդուկտներում CH_3OH-ի բացակայությունը ցույց են տալիս, որ ացետոնի առաջացումը չի կարելի բացատրել միայն հետևյալ ռեակցիաների ընթացակով՝

$$C_3H_7O_2 + HBr \begin{cases} \rightarrow [C_3H_7O_2H] + Br \\ \rightarrow CH_3COCH_3 + OH + HBr \end{cases} \quad (6)$$

$$C_3H_7O_2 + C_3H_8 \longrightarrow C_3H_7O_2H + C_3H_7. \quad (7)$$

$$C_3H_7O_2H \xrightarrow[Br_2]{(HBr)} CH_3COCH_3 + H_2O. \quad (16)$$

Քննարկվում են հետևյալ հնարավոր ռեակցիան՝

$$C_3H_7O_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3COCH_3 + HBr + BrO \quad (8)$$

ացետոնի և HBr-ի առաջացման մեխանիզմը (մեխանիզմ 4), որը համապատասխանում է փորձնական տվյալներին։

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. B. Kistiakovsky, E. R. Von Artstdahlen,* J. Chem. Phys. **12**, 469 (1944); *G. B. Kistiakovsky, H. C. Andersen,* J. Chem. Phys. **10**, 305 (1942), **11**, 6 (1943), **12**, 479 (1944); *E. Hormats, E. R. Von Artstdahlen,* J. Chem. Phys. **19**, 778 (1951).
2. *G. C. Fettis, A. F. Trotman-Dickenson,* J. Am. Chem. Soc. **81**, 5260 (1959), J. Chem. Soc. **1961**, 3037; *G. C. Fettis, J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson,* J. Chem. Soc. **1960**, 4177.
3. *G. Chiltz, F. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens, G. Verbeke,* Chem. Rev. **63**, 355 (1963).
4. *M. J. Christie, J. S. Frost,* Trans. Faraday Soc. **61**, 468 (1965); *G. R. Mc Millan,* J. Chem. Phys. **63**, 1527 (1959).
5. *K. E. Russel, J. Simons,* Proc. Roy. Soc. **217**, 276 (1953); *E. Rabinowitch, W. C. Wood,* J. Chem. Phys. **4**, 497 (1936); *M. J. Christie, R. G. Norrish, G. Porter,* Proc. Roy. Soc. A **216**, 152 (1953).
6. *E. Rabinowitch, W. C. Wood,* Trans. Faraday Soc. **32**, 907 (1936); *W. G. Giwens, J. R. Willard,* J. Am. Chem. Soc. **81**, 4773 (1959).
7. *A. Shepp,* J. Chem. Phys. **24**, 939 (1956); *K. O. Kutschke,* J. Chem. Phys. **26**, 1020 (1957); *R. Gomer, G. B. Kistiakovsky,* J. Chem. Phys. **19**, 85 (1951); *J. Calvert,* J. Chem. Phys. **69**, 1029 (1965).
8. *Н. Н. Семенов,* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Москва, АН СССР, 1958, стр. 143.
9. *Г. Б. Сергеев, В. Я. Штерн,* ДАН СССР **91**, 1357 (1953).
10. *Р. А. Калиненко, В. В. Воеводский,* ЖФХ **30**, 537 (1956).
11. *F. F. Rust, W. E. Vaughan,* Ind. a. Eng. Chem. **41**, 2595 (1949); *P. I. Navrocky, J. H. Raby, F. F. Rust, W. E. Vaughan,* Ind. a. Eng. Chem. **41**, 2604 (1949).
12. *А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян,* Арм. хим. ж. **19**, 89 (1966).
13. *З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль,* ДАН СССР **83**, 717 (1952), **87**, 241, 437, 807 (1952), **89**, 1049 (1953).
14. *А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян,* Арм. хим. ж. **19**, 83 (1966).
15. *А. И. Поройкова, А. Б. Налбандян,* Кинетика и катализ (в печати).
16. *A. M. Tarr, E. Whottle,* Trans. Faraday Soc. **60**, 2039 (1964).
17. *З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль,* ДАН СССР **100**, 115 (1955).
18. *S. Benson,* J. Am. Chem. Soc. **87**, 972 (1965).
19. *А. И. Поройкова, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР **163** (1965).
20. *Ю. Д. Норшков,* Зав. лаб. **1**, 29 (1961), *Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Норшков, Е. С. Смирнов,* Нефтехимия **2**, 897 (1962).
21. *З. К. Майзус,* Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1951.
22. *В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич,* Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник, Москва, 1962, стр. 92.
23. *P. S. Nangia, S. Benson,* J. Am. Chem. Soc. **86**, 2773 (1964).
24. *А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР (в печати).
25. *T. J. Lipscomb, R. G. Norrish, G. Porter* Nature **174**, 785 (1954).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

УДК 541.127

К теории неизотермических процессов. I.

А. М. Маркевич

Рассмотрена динамика изменения концентрации продуктов обратимой эндотермической реакции, протекающей в неизотермических условиях.

Путем сопоставления термодинамических и кинетических характеристик системы установлена связь между этими величинами и скоростью изменения температуры. Сформулирован критический режим, определяющий условия задержки реакции.

Развитие химической технологии и разработка новых технологических процессов зачастую сталкиваются с необходимостью проведения реакций при высоких температурах и малых временах пребывания реагентов в реакционной зоне, когда имеют место высокие скорости нагревания или охлаждения химически активных смесей. Особенности протекания химических реакций в такого рода неизотермических условиях изучены далеко недостаточно. В лабораторной практике при исследовании химических реакций, протекающих при повышенных температурах, обычно принимается, что в процессе предварительного нагревания исходных веществ реакция практически не имеет места, и начало реакции связывается с моментом достижения системой заданной температуры T_1. При относительно малых временах нагревания такое допущение вполне законно. Если же период нагревания оказывается достаточно продолжительным и к моменту достижения T_1 некоторая доля исходных веществ успевает вступить в реакцию, то такой режим нагревания не позволяет считать, что изучение реакции при T_1 начато в свежей смеси.

Очевидно, что для реакций автокаталитического типа, например, для реакций окисления углеводородов, увеличение продолжительности нагревания повлечет за собой сокращение периода индукции. В реакциях горения различные приемы подогрева исходной смеси могут привести к различной продолжительности задержки воспламенения, поскольку закон повышения температуры от T_0 до температуры воспламенения определяет степень предварительной химической подготовки смеси и, соответственно, концентрацию активных промежуточных продуктов, играющих большую роль в процессах воспламенения.

Следовательно, условия нагревания исходной смеси и, прежде всего, скорость повышения температуры могут оказать влияние на кинетику процесса. Естественно, что эти условия будут зависеть от величины коэффициента теплопередачи, теплоемкости системы,

константы скорости реакции, концентрации компонентов, величины самой температуры T_1 и др.

Не менее существенны явления, возникающие в процессе понижения температуры реагирующей системы. Известно, что при обычном горении углеводородов и, в частности, низшего их представителя — метана, продуктами реакции являются вода и двуокись углерода. Если же пламя метано-кислородной смеси резко охладить и тем самым прервать реакцию горения, то в этом случае продукты реакции содержат новые вещества — ацетилен, водород, окись углерода. Именно этот прием интенсивного охлаждения метано-кислородного пламени водой положен в основу нового промышленного процесса производства ацетилена и синтез-газа [1].

Различные приемы принудительного охлаждения реагирующей системы, приводящие к замораживанию реакции, получили название закалки. Оказывается, что роль закалки не ограничивается только областью горения и высоких температур. Этот прием является эффективным и при более мягких условиях ведения реакции. Э. А. Блюмберг и Н. М. Эмануэль [2] и Д. Н. Кнорре и Н. М. Эмануэль [3] обратили внимание на кинетические особенности реакции окисления ацетальдегида кислородом, заключающиеся в том, что температура вспышки такой смеси снижается примерно на 100° (с 240 до 140°С), если реакция окисления будет на некоторое время прервана путем закалки, что достигается быстрым охлаждением реакционного сосуда. Этими авторами было показано, что наблюденный эффект связан с существованием двух форм гидроперекисей, и что путем закалки удается получить преимущественное накопление одной из этих форм.

Явления, связанные с изменением температуры реагирующей системы, наиболее полно рассмотрены применительно к реакции синтеза окиси азота. Этому вопросу в значительной степени посвящена монография Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого [4], где найдены кинетические закономерности реакции и показана роль закалки, т.е. режима охлаждения, который определяет содержание окиси азота в продуктах горения. В наших работах совместно с Ю. Н. Рябининым и И. И. Тамм [5] установлен критический режим закалки окислов азота, что позволило количественно рассмотреть большое число литературных данных и сопоставить их между собой.

В настоящей работе сделана попытка на примере наиболее простого типа реакции—обратимой равновесной реакции — рассмотреть особенности протекания такого процесса в неизотермических условиях, когда роль кинетических затруднений в становлении термодинамического равновесия становится особенно заметной, и привлечь тем самым внимание к изучению различных химических реакций в таких мало изученных условиях.

Рассмотрим простейшую обратимую реакцию

$$A \rightleftarrows B + Q, \qquad (1)$$

константа равновесия которой определяется как

$$k = \frac{[B]}{[A]} = k_0 e^{\frac{Q}{RT}}, \tag{2}$$

где $[A]$ и $[B]$ — равновесные концентрации исходного и конечного вещества, Q — теплота реакции. Равновесная концентрация продукта реакции $[B]$ согласно (2) выразится как

$$[B] = [A]\, k_0 e^{\frac{Q}{RT}}. \tag{3}$$

Если наблюдать реакцию или, иначе говоря, процесс установления равновесия при постоянной температуре, то именно эта величина $[B]$ определяет тот предел, который в ходе всего процесса остается постоянным. Если же реакция протекает в условиях меняющейся температуры, когда $T = f(t)$, то одновременно меняется также величина предельной (равновесной) концентрации, скорость изменения которой $[W]$ может быть найдена путем дифференцирования (3) по времени

$$W = \frac{d[B]}{dt} = k_0 e^{\frac{Q}{RT}} \frac{d[A]}{dt} - \frac{k_0 Q [A]}{RT^2} \varphi e^{-\frac{Q}{RT}}, \tag{4}$$

где $\varphi = \frac{dT}{dt}$ есть скорость изменения температуры, характеризующая степень неизотермичности процесса.

Преобразуя и учитывая, что

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}, \tag{5}$$

выражение (4) приводится к виду

$$W = -\frac{k_0 NQ}{RT^2} \varphi e^{-\frac{Q}{RT}}, \tag{6}$$

где зависимость от концентрации компонентов учитывает множитель

$$N = \frac{[A]^2}{[A] + [B]}.$$

Если функция $[W]$ представляет скорость изменения равновесной концентрации продукта реакции и для любого момента времени именно $[B]$ является предельным значением B, то истинная концентрация B в каждый момент времени определяется скоростью накопления этого продукта, т. е. разностью между скоростями его образования w_1 и расходования w_2, т. е. $W = w_1 - w_2$. Температурные зависимости w_1 и w_2 могут быть выражены экспоненциальными функциями, причем разность энергий активации E_1 и E_2 равна теплоте реакции Q. Если w_2 мало по сравнению с w_1, то W с известным приближением также может быть выражено экспоненциальной функцией. Примем, что

$$W = Le^{-\frac{E_1}{RT}}, \tag{7}$$

где L — множитель, зависящий от природы и концентраций реагирующих веществ.

В зависимости от соотношения скоростей $[W]$ и W возможны два крайних случая:

1. Если в некотором интервале $t_1 - t_2$ сохраняется условие

$$W < [W], \tag{8}$$

то внутри этого интервала разность $[B] - B$ всегда растет, т. е.

$$([B] - B)_{t_1} < ([B] - B)_{t_2}. \tag{9}$$

Другими словами, до тех пор, пока скорость химической реакции остается меньше скорости изменения равновесной концентрации, истинная концентрация B никогда не достигнет равновесной величины $[B]$.

2. Если же в интервале $t_1 - t_2$ имеет место обратное неравенство, т. е.

$$W > [W], \tag{10}$$

то разность $[B] - B$ со временем уменьшается

$$([B] - B)_{t_1} > ([B] - B)_{t_2}, \tag{11}$$

т. е. истинная концентрация B приближается к равновесной величине $[B]$.

Если же в условиях опыта достигается такая температура, при которой знак неравенства (8) или (10) меняется на обратный, то при этом в некоторый момент времени должно строго выполняться равенство:

$$W = [W]. \tag{12}$$

Назовем этот момент времени t_k и отвечающую ему температуру T_k критическими. Пользуясь выражениями (6) и (7), равенство (12) может быть записано в виде:

$$Le^{-\frac{E_1}{RT_k}} = -\frac{k_0 NQ}{RT_k^2}\varphi_k e^{\frac{Q}{RT_k}}, \tag{13}$$

откуда

$$\varphi_k = -\frac{LR}{k_0 NQ} T_k^2 e^{-\frac{Q+E_1}{RT_k}}. \tag{14}$$

Рассмотрим эндотермическую реакцию.

Положив $Q = -Q$, после логарифмирования приходим к виду, более удобному для графической интерпретации

$$\ln \varphi_k = \ln \frac{LR}{k_0 NQ} + 2\ln T_k + \frac{Q - E_1}{RT_k}, \tag{15}$$

где $Q - E < 0$. Для небольшого интервала температур, когда L и N меняются незначительно, первый член в правой части выражения (15) можно рассматривать как постоянную величину.

График выражения (15) в координатах $\ln \varphi_k - T_k$ представлен на рисунке 1 (кривая 1). Всякая точка на плоскости в этих координатах характеризует скорость изменения температуры при данной температуре системы и, соответственно, всякая кривая описывает некий закон изменения температуры. Однако, только кривая I удовлетворяет выражению (15) и отвечает сохранению критического режима во всем диапазоне температур. Таким образом, эта кривая разделяет плоскость на две части: область, расположенную выше кривой, где для всякой точки сохраняется справедливость неравенства (8) и область, расположенную ниже кривой, где каждая точка отвечает неравенству (10). По определению Я. Б. Зельдовича [4], это — области малой и большой подвижности реакции.

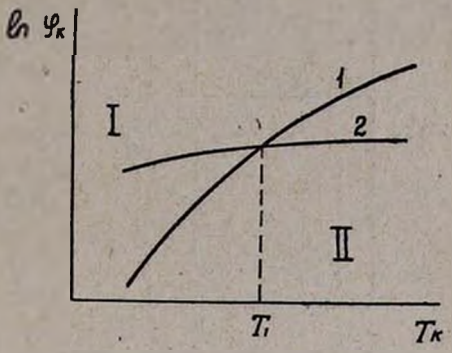


Рис. 1. Области малой (I) и большой (II) подвижности реакции. *1* — критический режим изменения температуры; *2* — изменение температуры в реальном опыте.

Следовательно, только такое изменение температуры реагирующей смеси отвечает критическому режиму, когда в каждый момент времени выполняется уравнение (15). В действительности, в реальном опыте изменение температуры подчиняется другим законам, связанным с режимом тепловыделения и теплопередачи и определяется всей суммой данных конкретных условий. Примем, что такому реальному изменению температуры отвечает некоторая кривая 2 и рассмотрим состояние реагирующей системы в ходе такого процесса.

Рассмотрим вначале процессы, связанные с повышением температуры. Если, как это имеет место на рисунке 1, кривая 2 пересекает кривую 1, то в процессе повышения температуры реагирующая система переходит из области малой в область большой подвижности реакции, и в точке пересечения выполняется равенство (12). В соответствии со сказанным выше этот процесс можно представить следующей схемой. Пусть кривые 1 и 2 (рисунок 2, верхний график) изображают температурную зависимость скорости химической реакции W и скорости изменения равновесной концентрации $[W]$ при некотором режиме повышения температуры и, соответственно, являются графиками функций (7) и (6). Точка пересечения этих кривых отвечает критической температуре T_k. В области малой подвижности, левее T_k, где скорость химической реакции мала, мгновенная концентрация B будет отставать от равновесного значения $[B]$. При дальнейшем

повышении температуры и переходе системы в область большой подвижности, правее T_k, мгновенная концентрация B будет приближаться к $[B]$. Это наглядно представлено на нижнем графике рисунка 2. Таким образом, если в некотором интервале рост температуры не отвечает условию критического режима (14) и осуществляется быстрее, то в этом интервале реакция мало подвижна и текущая концентрация продукта реакции будет отставать от равновесной величины.

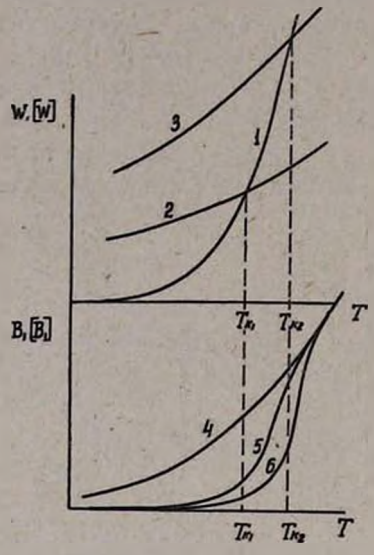


Рис. 2. Переход системы через критический режим при нагревании. *1* — скорость накопления $\frac{dB}{dt} = W$; *2* — скорость изменения равновесной концентрации $\frac{d[B]}{dt} = [W]$; *3* — то же при вдвое большем φ; *4* — равновесная концентрация $[B]$; *5* — мгновенная концентрация B для режима нагревания 2; *6* — то же для режима нагревания 3.

С увеличением скорости процесса подобный эффект будет проявляться сильнее и, соответственно, кривая 5 будет сдвигаться вправо. На том же рисунке кривая 3 изображает ту же функцию $[W]$, что и кривая 2, только при вдвое большей скорости обогрева ($\varphi_3 = 2\varphi_2$). Соответствующее изменение концентрации B в динамике повышения температуры представлено кривой 6.

Рассмотрим теперь явления, связанные с понижением температуры. Если реагирующая система находится в области большой подвижности реакции и с понижением температуры переходит в область малой подвижности реакции, то мгновенное значение концентрации B остается всегда больше равновесной величины $[B]$, стремясь к ней сверху. В момент перехода из области большой подвижности в область малой подвижности скорость реакции становится малой по сравнению со скоростью $\frac{d[B]}{dt}$, и концентрация B может значительно превысить равновесную величину. Этот процесс иллюстрирует схема, представленная на рисунке 3. Очевидно, что повышение скорости охлаждения приведет к увеличению B в охлажденных продуктах реакции (см. кривые 3 и 6). Существенно обратить внимание на то обстоятельство, что максимальный эффект закалки достигается лишь в том случае, когда удается осуществить наибольшие скорости охлаждения именно при наиболее высоких температурах.

Очевидно, что рассмотренные выше явления могут наблюдаться только при неизотермическом режиме реакции, и их природа как в случае повышения, так и понижения температуры одинакова и связана с тем, что скорость реакции при определенных режимах процесса

оказывается недостаточной и не обеспечивает поддержание концентрации продукта на уровне равновесной величины. Поэтому термин „закалка" реакции, который принят, кстати говоря, только для процессов, связанных с охлаждением, и никак не относится к режимам нагрева, недостаточно отражает именно природу явления, для характеристики которой правильнее было бы ввести термин „задержка реакции". В дальнейшем мы будем пользоваться именно этой терминологией.

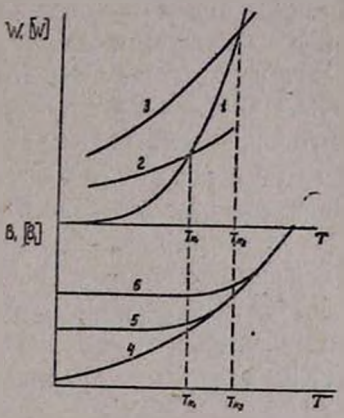


Рис. 3. Переход системы через критический режим при охлаждении. *1* — скорость накопления $\frac{dB}{dt} = W$; *2* — скорость изменения равновесной концентрации $\frac{d[B]}{dt} = [W]$; *3* — то же при вдвое большем φ; *4* — равновесная концентрация $[B]$; *5* — мгновенная концентрация B для режима охлаждения 2; *6* — то же для режима охлаждения 3.

Схемы рисунков 2 и 3 предполагают, что максимальная температура $T_{\text{макс.}} \gg T_k$, так что в процессе нагревания или охлаждения система переходит из одной области подвижности реакции в другую и, что явления, связанные с задержкой реакции, осуществляются именно на границе, или точнее говоря, в пограничной зоне между этими областями. Поэтому, если режим изменения температуры сохраняется постоянным, то величина максимальной температуры не может повлиять на масштаб явлений, связанных с задержкой реакции. Если же $T_{\text{макс.}} \sim T_k$ или меньше T_k, то возможны различные промежуточные состояния, снижающие эффект задержки вплоть до нуля.

Выше, для определения критического режима реакции мы воспользовались сопоставлением скорости изменения равновесной концентрации одного из продуктов реакции $[W]$ со скоростью химической реакции W. Такой прием позволил достаточно наглядно представить физическую картину всего процесса, определить критические условия и найти связывающую их зависимость. В то же время прием сопоставления скоростей процессов неизбежно приводит к необходимости учета зависимости этих величин от концентрации компонентов. Именно поэтому в выражении (15) появляется член, содержащий L, N, который учитывает эту зависимость и соответственно для различных L, N, если интерпретировать выражение (15) графически, имеется семейство кривых, аналогичных кривой I рисунка 1. Следовательно, критические значения, найденные по выражению (15), пригодны только для данных условий и меняются с изменением соотношения и концентрации компонентов. Так, например, для реакции образования окиси азота в пламенах, как это показано расчетом [5], критические значения φ_k и T_k меняются с изменением

давления исходной смеси. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

Представление о критическом режиме реакции оказалось полезным при рассмотрении реакции синтеза окиси азота. Пользуясь этим методом, удалось рассмотреть и объяснить количественно большое число экспериментальных данных многих авторов [5], изучавших реакцию в самых различных условиях — в стеклянных колбах при $P_0 \sim 100$ *мм* рт. ст., в бомбах, когда P_0 достигало 72—125 атм и в адиабатической установке при давлениях в несколько тысяч *кг/см*^{2}. Во всех этих работах исследовались смеси различного состава и применялось разнообразное горючее.

В настоящей работе мы воспользуемся этой реакцией для сопоставления расчетных значений выхода окиси азота, найденных Зельдовичем, Садовниковым и Франк-Каменецким [4], с нашими данными, полученными с помощью зависимостей, определяющих критический режим задержки реакции.

В соответствии с теорией Зельдовича, Садовникова и Франк-Каменецкого, подвижность реакции, а следовательно и выход NO, определяется безразмерным критерием подвижности реакции $k(t_0)\tau_2 NO_m$, где $k(t_0)$ — константа скорости распада NO при максимальной температуре, когда установилась равновесная максимальная концентрация NO_m и τ_2 — характеристическое время реакции, определяемое как $\tau_2 = \dfrac{R}{129000 a_2}$, где коэффициент a_2 характеризует интенсивность охлаждения системы, подчиняющейся закону $\varphi = a_2 T^2$.

Результаты расчета для трех различных условий опыта, отвечающих скоростям охлаждения $9 \cdot 10^4$, $9 \cdot 10^5$ и $9 \cdot 10^6$ $\dfrac{\text{град.}}{\text{сек}}$ при $T_{\text{макс.}} = 3000°K$, представлены в таблице 1. Расчет проведен для воздуха $\left(P_{N_2} = 3{,}5 \cdot 10^{-2} \dfrac{\text{моль}}{\text{литр}};\ P_{O_2} = 9{,}4 \cdot 10^{-3} \dfrac{\text{моль}}{\text{литр}}\right)$.

Таблица 1

Сопоставление расчетных значений выхода NO, найденных различными методами

$k(t_0)\tau_2 NO_m$	Выход NO	В %% к NO_m
	По Зельдовичу, Садовникову и Франк-Каменецкому	Данные наших расчетов
10	48	47
1	74	70
0,1	94	около 100

Эти условия опыта отвечают величине критерия подвижности, равной 10,1 и 0,1, т. е. именно тем значениям, для которых Зельдовичем, Садовниковым и Франк-Каменецким приведены числовые значения выхода NO.

Очевидно, что данные таблицы 1 иллюстрируют вполне хорошую сопоставимость найденных нами значений с расчетными данными Зельдовича, Садовникова и Франк-Каменецкого [4].

Рассмотрим в качестве примера обратимую реакцию диссоциации водорода. Пусть механизм реакции отвечает схеме

$$2(H_2) \xrightarrow{w_1} 2(H) + (H_2), \tag{17}$$

$$2(H) + (H_2) \xrightarrow{w_2} 2(H_2), \tag{18}$$

где (H_2) и (H) — концентрации молекул и атомов водорода. Скорости этих процессов описываются выражениями

$$w_1 = k_1 (H_2)^2 e^{-\frac{E_1}{RT}}, \tag{19}$$

$$w_2 = k_2 (H)^2 (H_2) e^{-\frac{E_2}{RT}}, \tag{20}$$

где E_1 и E_2 — энергии активации. Из условия равновесия $w_1 = w_2$ определим равновесную концентрацию атомов

$$[H] = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}(H)}\, e^{\frac{E_2 - E_1}{2RT}}. \tag{21}$$

Дифференцируя последнее выражение, находим скорость изменения равновесной концентрации атомов

$$\frac{d[H]}{dt} = \frac{E_1 - E_2}{2RT^2} \varphi \sqrt{\frac{k_1}{k_2}(H_2)}\, e^{\frac{E_2 - E_1}{2RT}}. \tag{22}$$

Поскольку скорость накопления атомов водорода $\frac{d(H)}{dt}$ определяется как разность скоростей их образования и гибели, то соответственно имеем

$$\frac{d(H)}{dt} = k_1 (H_2)^2 e^{-\frac{E_1}{RT}} - k_2 (H)^2 (H_2) e^{-\frac{E_2}{RT}}. \tag{23}$$

Приравнивая затем (22) и (23), после преобразования приходим к уравнению критического режима

$$\varphi_k = \frac{2RT_k^2}{E_1 - E_2}\left[\sqrt{k_1 k_2 (H_2)^3}\, e^{\frac{E_1 - E_2}{2RT_k}} - \sqrt{\frac{k_2^3}{k_1}(H_2)(H)^2}\, e^{-\frac{3E_2 - E_1}{2RT_k}}\right]. \tag{24}$$

Зададимся целью найти условия, при которых концентрация атомов водорода становится вдвое больше равновесного значения. Полагая $(H) = 2[H]$ и подставляя значение (H) в (24), приходим к выражению

$$\varphi_k = -\frac{6RT_k^2}{E_1 - E_2}\sqrt{k_1 k_2 (H_2)^3}\; e^{-\frac{E_1 - E_2}{2RT_k}}, \qquad (25)$$

где знак минус указывает на необходимость ведения процесса в сторону понижения температуры. Примем следующие значения величин, входящих в последнее уравнение: энергию активации реакции (17) примем равной энергии разрыва связи молекулы водорода $E_1 = 103{,}2$ ккал и E_2 для реакции (18) примем равной 3 ккал. В действительности вероятно, что E_2 много меньше. Положим $k_1 = 10^{-10}\ \frac{см^3}{молекул \cdot см}$, $_2k = 10^{-32}\ \frac{см^6}{молекул \cdot сек.}$ и $(H_2) = 10^{19}\ \frac{молекул}{см^3}$. Результаты расчета в координатах $\lg \varphi_k - T_k$ представлены на рисунке 4. Здесь же нанесена равновесная концентрация атомов водорода.

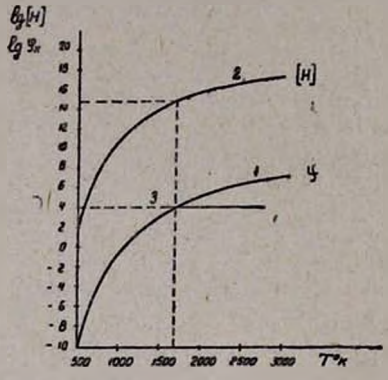


Рис. 4. Режим задержки реакции $H_2 \rightleftarrows 2H$. *1* — критический режим изменения температуры. Рассчитано по (25); *2* — равновесная концентрация атомов водорода. Рассчитано по (21); *3* — закон охлаждения системы, принятый равным $10^4\ \frac{град.}{сек.}$.

Эти данные позволяют найти критическую концентрацию и определить концентрацию атомов водорода при T_k для различных режимов охлаждения. На рисунке принят закон понижения температуры $10^4\ \frac{град}{сек.}$ (см. кривую 3). Не трудно видеть, что задержка реакции наступает при $T = 1700°K$, т. е. в момент, когда равновесная концентрация атомов водорода $[H] = 8 \cdot 10^{14}\ \frac{частиц}{см^3}$. Поскольку выражение (25) было найдено, исходя из условия $(H) = 2[H]$, то истинная концентрация атомов составит вдвое большую величину, т. е. $(H) = 2 \times 8.10^{14} = 1.6 \cdot 10^{15}\ \frac{частиц}{см^3}$. Естественно, что при $T > 1700°K$ концентрация атомов близка к равновесной, а при $T < 1700°K$ она превышает равновесную величину, оставаясь $\leqslant 1{,}6 \cdot 10^{15}\ \frac{частиц}{см^3}$.

Следует обратить внимание на то, что приведенный расчет является только схематическим; в частности не учтены другие процессы, приводящие к уничтожению атомов — например, рекомбинация атомов или химическая реакция на поверхности твердого тела. Тем не менее, найденные значения могут в некоторой мере характеризовать режим работы горелки для атомного водорода. Если считать, что скорость охлаждения для газов в условиях такой горелки может

быть оценена равной $10^4 \frac{\text{град}}{\text{сек}}$ (что по порядку величины соответствует скорости охлаждения в пламенных горелках), то полученные выше данные о температуре закалки и концентрации (H) прямо характеризуют работу такой водородной горелки.

Обычно понятие закалки реакции всегда связывается с различными приемами интенсивного охлаждения реагирующей системы, что приводит к появлению в продуктах реакции сверхравновесных концентраций одного или нескольких компонентов. В действительности, для осуществления закалки, или в новой терминологии, задержки реакции, вовсе не требуется применения каких-либо специальных мер интенсификации охлаждения, поскольку всякий закон понижения температуры, если только он не отвечает выражению (15), неизбежно приводит к подобной задержке. При этом, конечно, имеется в виду, что начальная и конечная температуры системы лежат в различных областях подвижности реакции. Изменение скорости процесса меняет только температуру T_k, при которой осуществляется задержка реакции, и соответственно этой величине, в продуктах реакции устанавливается то или иное соотношение компонентов. Таким образом, явления, связанные с задержкой реакции, имеют место не при каких-то особых условиях, а осуществляются достаточно широко. Масштаб достигаемого эффекта в каждом отдельном случае определяется условиями опыта, в первую очередь, скоростями процессов.

Очевидно также, что задержка реакции может быть осуществлена не только путем изменения температуры системы, но что аналогичные явления должны наблюдаться также при изменении всяких других параметров, влияющих на скорость реакции, в частности при изменении концентрации реагирующих веществ.

Явления, связанные с кинетическими затруднениями установления термодинамического равновесия, не ограничиваются только кругом чисто химических процессов, но наблюдаются также при таких физических явлениях, как изменение агрегатного состояния вещества, при растворении и т. п. Известно, что при определенных условиях возможно понизить температуру жидкости (например, воды) ниже ее температуры замерзания, или повысить выше температуры кипения. Природа и глубина таких явлений переохлаждения или перенагревания, равно как и природа процессов, позволяющих получать пересыщенные растворы — например, растворы газов в жидкостях, определяются соотношением скоростей различных процессов, во многом подобных тем, которые были рассмотрены выше, при анализе химически активной системы, находящейся в неизотермических условиях.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 14 IV 1965

ՈՉԻԶՈԹԵՐՄԻԿ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ԹԵՈՐԻԱՅԻ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ։ I.

Ա. Մ. Մարկևիչ

Ամփոփում

Բարձր ջերմաստիճաններում քիմիական ռեակցիաները իրագործելու և ուսումնասիրելու համար անհրաժեշտություն է զգացվում հետազոտել Նրանց կինետիկական առանձնահատկությունները ոչիզոթերմիկ պայմաններում։

Ներկա աշխատության մեջ քննարկված է ոչ իզոթերմիկ պայմաններում ընթացող հակադարձելի էնդոթերմիկ ռեակցիայի պրոդուկտների կոնցենտրացիաների փոփոխվելու դինամիկան։ Սիստեմի թերմոդինամիկական և կինետիկական բնութագրությունները համեմատելու միջոցով հաստատված է այդ մեծությունների և ջերմաստիճանի փոփոխվելու արագության միջև եղած կապը։ Ցույց է տրված, որ ջերմության փոփոխվելու ռեժիմը կարող է էապես ազդել ռեակցիան ընթանալու կինետիկայի վրա։ Ձևակերպված է ռեակցիայի դանդաղեցման պայմանները որոշող կրիտիկական ռեժիմը։ Որպես օրինակ քննարկված է ջրածնի դիսոցման հակադարձելի ռեակցիան։

ЛИТЕРАТУРА

1. „IV Международный нефтяной конгрес" Т. 5. Химическая переработка нефти и газа, стр. 69, Изд. Государственного Научно-Технического Издательства нефтяной и горно-топливной литературы, 1956.
2. *Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль*, ДАН, 57, 361 (1947).
3. *Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль*, ЖФХ 26, 425 (1952).
4. *Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий*, „Окисление азота при горении". АН СССР, 1947.
5. *А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин*, ЖФХ 33, 559, 764 (1954).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

УДК 541.127+542.924+547.582.3

Скорость распада перекиси бензоила в присутствии триэтаноламина в смешанных растворителях

Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян и О. А. Чалтыкян

Установлено, что механизм реакции перекись бензоила—триэтаноламин не меняется при замене бензола и винилацетата их смесями с этанолом, а также при замене бензола смесью бензол-пиридин. Скорость реакции в этаноле больше, чем в бензоле и винилацетате. Действие этанола сильно зависит от природы второго компонента растворителя.

В литературе имеется очень мало работ [1], посвященных реакциям, протекающим в смешанных растворителях. Вопрос этот кроме теоретического, представляет и практический интерес, так как во многих случаях полимеризационные процессы ведутся в присутствии разбавителей. С этой точки зрения интересно было исследовать влияние смеси растворителей на кинетику реакции ПБ-триэтаноламина (А).

Нами было показано [2], что скорость реакции ПБ-диэтиламин в смешанных растворителях можно выразить уравнением (1)

$$W_{\text{экс.}} = k_1 (S_1)(P)(A) + k_2 (S_2)(P)(A) \qquad (1)$$

или

$$\frac{W_{\text{экс.}}}{(P)(A)} = k_{\text{экс.}} = k_1 (S_1) + k_2 (S_2),$$

откуда

$$\frac{k_{\text{экс.}}}{(S_1)} = k_1 + k_2 \frac{(S_2)}{(S_1)}. \qquad (2)$$

где (S_1) и (S_2) — молярные концентрации компонентов смешанного растворителя.

Экспериментальная часть

Опыты ставились в атмосфере воздуха при постоянной температуре с применением следующих пар растворителей; бензол-этанол; винилацетат-этанол, пиридин-бензол, пиридин-стирол. Методика работы и очистка реагентов описана нами ранее [3].

1) *Определение скорости реакции ПБ + А в смеси бензол-этанол.* Условия опыта: $(\text{ПБ})_0 = 0{,}01$ м/л, $(\text{А})_0 = 0{,}1$ м/л и $T = 40 \pm 0{,}05°C$. Во всех опытах брался избыток А. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

(C_6H_6) м/л	0	2,75	4,14	5,50	8,30	11,02
$(Et\,OH)$ м/л	16,75	12,55	10,50	8,40	4,30	0
$k_{эксп.}$ $(м/л)^{-1/2}$ мин$^{-1}$	*	0,286	0,250	0,228	0,185	0,110

* Ввиду того, что ПБ не растворяется в чистом этаноле, определение скорости в нем оказалось невозможным.

Для всех значений отношения $(C_6H_6)/(Et\,OH)$ кинетические данные удовлетворяют уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = k_{эксп.}(P-x)^{3/2}(A), \qquad (3)$$

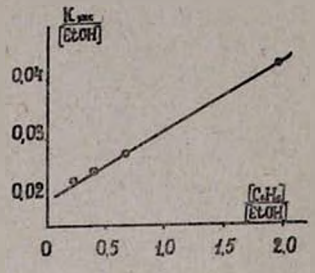


Рис. 1.

то есть тому же уравнению для реакций в чистом бензоле, винилацетате, пиридине и диоксане [3].

Рисунок 1 в координатах $k_{эксп.}/(Et\,OH) - (C_6H_6)/(Et OH)$ показывает, что к паре бензол-этанол применимо уравнение (2). Графически определенная константа скорости реакции ПБ + А в чистом этаноле оказалась равной 0,335 $(м/л)^{-1/2}$ мин$^{-1}$, а константа скорости в чистом бензоле 0,126 $(м/л)^{-1/2}$ мин$^{-1}$ вместо 0,110 (3), полученной при ведении реакции в одном бензоле.

Определена также константа скорости в условиях: T = 50°C и отношении- $(C_6H_6)/(Et OH) = 0.654$. Оказалось, что $k_{50°} = 0{,}560$ $(м/л)^{-1/2}\cdot$мин$^{-1}$. Пользуясь значениями констант скорости реакции, определенными при 40° и 50°C, нами оценена эффективная энергия активации реакции ПБ + А в смеси бензол-этанол: $k = 7{,}26\cdot10^{11}$ exp $(-17900/RT)$ $(м/л)^{-1/2}$ мин$^{-1}$.

2) *Определение скорости реакции ПБ + А в смеси винилацетат-этанол.* Независимо от значений отношения $(BA)/(Et\,OH)$ кинетические данные удовлетворяют дифференциальному уравнению (3). Полученные данные приведены в таблице 2.

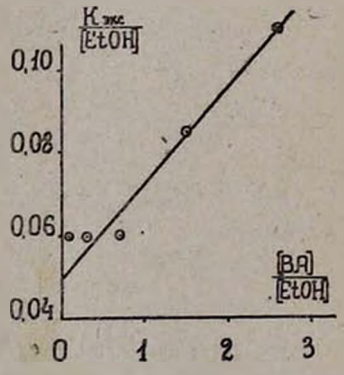


Рис. 2.

Определенная из рисунка 2 константа скорости реакции ПБ + А в чистом этаноле равна 0,825 $(м/л)^{-1/2}$ мин$^{-1}$ (из смеси бензол-этанол было найдено 0,335 $(м/л)^{-1/2}$ мин$^{-1}$.

Таблица 2

(ВА) м/л	0	2,17	3,54	5,42	7,05	8,68	10,70
(*Et* OH) м/л	16,50	13,20	10,72	8,25	4,71	3,30	0
$\overline{k}_{эксп.}$	*	0,820	0,631	0,503	0,407	0,361	0,149

* Ввиду того, что ПБ не растворяется в чистом этаноле, определение скорости реакции в нем оказалось невозможным.

Определена также температурная зависимость константы скорости ПБ + А в смеси винилацетат-этанол при молярном отношении 0,657. Данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

T°C	25	35	42	50
$\overline{k}\cdot 10^3$ $(м/л)^{-1/2}$ мин$^{-1}$	4,955	13,93	26,03	50,36

Приведенные в таблице 3 данные удовлетворяют уравнению Аррениуса:

$$k = 5{,}62\cdot 10^{10} \exp\,(-17760/RT)\ (м/л)^{-1/2}\ мин^{-1}.$$

3) *Определение скорости реакции ПБ + А в смеси бензол-пиридин.* Кинетические данные удовлетворяют уравнению (3). Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

$(ПБ)_0 = 0{,}01$ м/л, $(А)_0 = 0{,}1$ м/л и $T = 40°C$

(C_6H_5N) м/л	0	2,40	3,00	4,20	6,01	7,80	9,62	12,02
(C_5H_6) м/л	11,0	8,80	8,25	7,15	5,50	3,85	2,20	0
$\overline{k}_{эксп.}$	0,11	0,495	0,600	0,650	0,883	1,07	1,25	1,60

Из рисунка 3 следует, что уравнение (2) применимо и к смеси пиридин-бензол. Интересно отметить, что графически определенные константы скорости в пиридине и бензоле с большой точностью совпадают со значениями, полученными прямым определением.

В смеси эфир-пиридин скорость реакции также описывается уравнением (3), а в смеси пиридин-стирол реакция ПБ + А протекает очень медленно так, что кинетический анализ не возможен.

Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные данные показывают, что порядок реакции ПБ + А по компонентам не меняется при замене винилацетата и бензола их смесями с этанолом, а также смесью пиридина с бензолом. Это указывает на то, что механизм реакции не меняется при замене указанных чистых растворителей их смесями.

Применимсоть уравнения (2) к реакции ПБ + триэтаноламин, протекающей по радикально-цепному механизму [3] говорит о том, что и в данном случае порядок реакции по растворителю первый. При помощи уравнения (2) становится возможным определение константы скорости реакции в таком растворителе, где один из реагентов не растворяется.

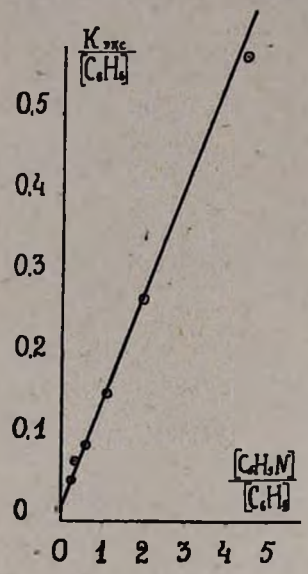


Рис. 3.

При исследовании влияния растворителей на скорость реакций ПБ + диэтиламин [2] и ПБ + триэтаноламин [3] мы предполагали, что по мере усиления основности растворителя скорость указанных реакций увеличивается. Как известно, этанол обладает основностью в большей мере, чем бензол. Действительно, константа скорости реакции ПБ + А в этаноле больше, чем в бензоле. Выше было отмечено, что величина константы скорости в этаноле, рассчитанная из смеси винилацетат-этанол, значительно больше [0,826 $(м/л)^{-1/2}$ $мин^{-1}$], чем величина, рассчитанная из данных для смеси бензол-этанол (0,33 $(м/л)^{-1/2}$ $мин^{-1}$). Это можно объяснить тем, что вследствие большей ассоциации молекул в бензольном растворе его эффективная концентрация при одинаковых условиях в бензоле меньше, чем в винилацетате (полярность бензола значительно меньше, чем полярность винилацетата).

Ереванский государственный университет Поступило 19 XII 1964

ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆԸ ԽԱՌԸ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ

Ա. Մ. Սոգոմոնյան, Ն. Մ. Բեյլերյան և Հ. Հ. Չալթիկյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Խառը լուծիչներում ԲՊ-ամինաստիրոներ ռեակցիաների ուսումնասիրությունն ունի տեսական և գործնական նշանակություն, քանի որ շատ հաճախ պոլիմերացումը կատարվում է նոսրացնող նյութերի ներկայությամբ։ Վինիլացետատի լաքային պոլիմերացման համար որպես նոսրացնող նյութ օգտագործվում է մեթանոլը։ Այս նկատառումով սպիրտներից առաջին հերթին ուսումնասիրել ենք էթիլային սպիրտի ազդեցությունը ԲՊ-տրիէթանոլամին ռեակցիայի արագության վրա։

Նախկինում ԲՊ-դիէթիլամին ռեակցիայի օրինակի վրա ցույց էր տրված, որ լուծիչի կոնցենտրացիան մտնում է ռեակցիայի արագության արտահայ-

տոլյան մեջ առաջին կարգով։ Այս դեպքի համար պարզվեց, որ չնայած ԲՊ-դիէթիլամին ռեակցիայի ոչ ռադիկալային և ԲՊ-տրիէթանոլամին ռեակցիայի ռադիկալային բնույթին, այս վերջին դեպքի համար նույնպես ստացվում է, որ ռեակցիայի արագությունը կախված է լուծիչի կոնցենտրացիայից առաջին աստիճանով։

Փորձերը կատարելով բենզոլ-էթանոլ, վինիլացետատ-էթանոլ և բենզոլ-պիրիդին խառնուրդներում, պարզված է, որ վերոհիշյալ մակրոկինետիկական օրենքը չի փոխվում համեմատած մաքուր բենզոլում, վինիլացետատում և պիրիդինում ստացված օրենքի հետ։

Փորձնական արդյունքների էքստրապոլյացիայով պարզված է, որ ռեակցիայի արագությունն ավելի մեծ է մաքուր էթանոլում, քան մաքուր բենզոլում և վինիլացետատում։ Էթանոլի ազդեցությունը խիստ կախված է լուծիչի մյուս բաղադրիչների բնույթից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ch. Walling, N. Indictor,* J. Am. Chem. Soc. 80, 5814 (1958).
2. *Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, О. А. Чалтыкян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 21 (1964).
3. *Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян,* ДАН АрмССР, 34, 201 (1962).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

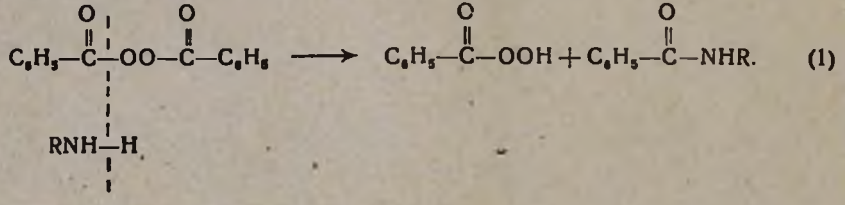
УДК 541.127+542.924+547.582.3

Кинетика реакции перекиси бензоила с бензиламином в бензольных растворах

Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян и О. А. Чалтыкян

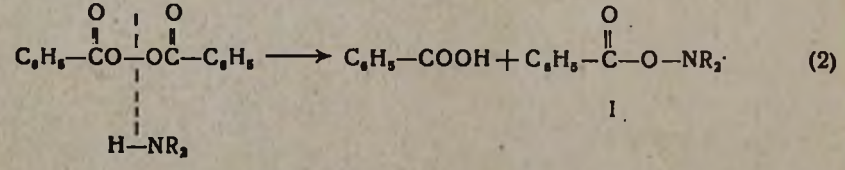
Установлено, что при йодометрическом определении скорости реакции перекиси бензоила с бензиламином в бензоле имеется начальный замедленный период расходования перекисей. Скорость расходования перекиси после замедленного периода описывается общим уравнением второго порядка. Бензойная кислота при концентрациях $>1\cdot10^{-3}$ м/л влияет на скорость расходования перекиси, а пиридин не влияет. Предполагается, что в присутствии бензиламина перекись бензоила в большей степени распадается несимметрично с образованием пербензойной кислоты.

Известно, что в присутствии фенилгидразина [1], аммиака в ацетоновом растворе [2], гидроксиламина, гидразина и бензиламина [3, 4] перекись бензоила (ПБ) распадается с образованием соответствующего амида бензойной кислоты. Предполагался несимметричный распад перекиси бензоила по перекисной связи в присутствии вышеуказанных азотсодержащих соединений.



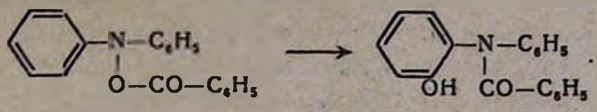
(1)

Гамбарян [5], изучая химизм реакции перекись бензоила—дифениламин, изолировал и идентифицировал бензойную кислоту и N-бензоил-*о*-оксидифениламин как стабильные конечные продукты реакции. Он предполагал симметричный распад ПБ:



(2)

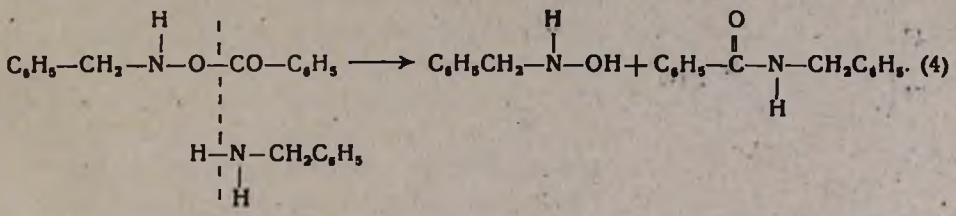
Образование N-бензоил-*о*-оксидифениламина он объяснял изомеризацией I-го



(3)

Гамбаряном установлено также [6], что конечными продуктами реакций ПБ с диизобутил- и диэтиламинами, а также с пиперидином являются бензойная кислота (вернее, соль бензойной кислоты с соответствующим амином) и соответствующие производные гидроксиламина. Он представлял химизм этих реакций по механизму (2) (т. е. симметричный распад ПБ).

Могло возникнуть сомнение, что ПБ в присутствии вторичных аминов в действительности распадается симметрично, а в присутствии соединений, содержащих группу $-NH_2$, распад не симметричен. Для этой цели Гамбаряном, Чалтыкяном и Бабаян [7] изучен химизм реакции ПБ + бензиламин. Ими найдены следующие продукты: $(C_6H_5CH_2NH_3)OCOC_6H_5$, $C_6H_5CO-N(H)-C_6H_5$ и $C_6H_5COOHNCH_2C_6H_5$ (20%). Авторы работы [7] предполагают реакцию (2), а образование бензилбензамида объясняют аминолизом N-бензил-*о*-бензоилгидроксиламина



(4)

Гамбаряном и сотрудниками не объяснена причина малого выхода производного гидроксиламина, а сторонниками несимметричного распада ПБ не доказано наличие пербензойной кислоты. Решению этого спорного вопроса могло бы способствовать изучение кинетики ПБ + бензиламин.

Экспериментальная часть

Для кинетических работ применялись чистые реагенты. Чистота ПБ 99,6% по йодометрическому анализу. Бензиламин марки „ч" перегонялся три раза под остаточным давлением 3—4 *мм* рт. ст. в атмосфере азота, седержащего $5 \cdot 10^{-3}$% кислорода. Чистота по данным элементарного анализа на C, H и N 99,8%. Перед каждым опытом применялся свежеперегнанный бензиламин.

Определением скорости расходования перекиси в присутствии бензиламина в атмосфере воздуха и чистого азота установлено отсутствие влияния кислорода. Стирол и винилацетат также не влияют на скорость расходования перекиси в бензоле. Эти два мономера не полимеризуются в присутствии системы ПБ + бензиламин.

Определение порядка скорости расходования перекиси по перекиси и по бензиламину. Опыты проводились при 20°С, при большом избытке бензиламина (А) против ПБ. В таблице 1 приведен расход раствора тиосульфата во времени.

Таблица 1

Условия опыта: $(ПБ)_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/л, $(A)_0 = 0{,}20$ м/л

Время в минутах	0	5	10	20	30	40	50
V_t (объем израсходованного раствора тиосульфата в *мл*)	2,90	2,35	1,80	1,05	0,65	0,30	0,17

На основании данных таблицы 1 построен график в координатах $\lg W_t - 1 + \lg V_t$ (см. рис. 1), где W_t — текущая скорость расхода и V_t — текущий расход раствора тиосульфата. Из этого графика видно, что тангенс угла наклона прямой равен $0{,}90 \cong 1$. Кроме того, время половины расхода раствора тиосульфата постоянно и равно 11 минутам. Из этих данных следует, что порядок скорости расхода перекиси (при большом избытке амина) равен единице до глубины реакции в ~90%.

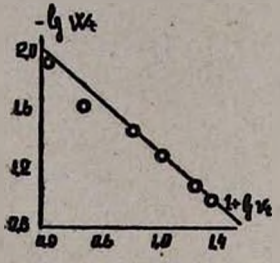


Рис. 1.

На рисунке 2а приведены кинетические кривые расхода перекиси при различных начальных концентрациях бензиламина $(A)_0$.

Из рисунка 2а видно, что кинетические кривые имеют период индукции и что с уменьшением $(A)_0$ период индукции возрастает, а скорость расхода перекиси падает пропорционально концентрации бензиламина (см. также рисунок 2б, построенный на основании кинетических данных в координатах уравнения первого порядка относительно расхода перекиси). Из рисунка 3 видно, что порядок расхода перекиси по амину также первый.

Из приведенных данных следует, что скорость расходования перекиси при реакции ПБ-бензиламин при большом избытке последнего после периода индукции описывается уравнением:

$$-\frac{d(P-x)}{dt} = k(A)_0(P-x) = k'(P-x), \qquad (5)$$

где $k' = k(A)_0$ мин$^{-1}$, а $k_{20°} = 0{,}276 \ \frac{\text{литр}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$.

Влияние бензойной кислоты на скорость расходования перекиси. Возникает вопрос: чем вызван индукционный период расхода перекиси? Если предположить, что под действием бензиламина ПБ преимущественно распадается несимметрично, вследствие чего должна образоваться пербензойная кислота (ПБК), то мы действительно

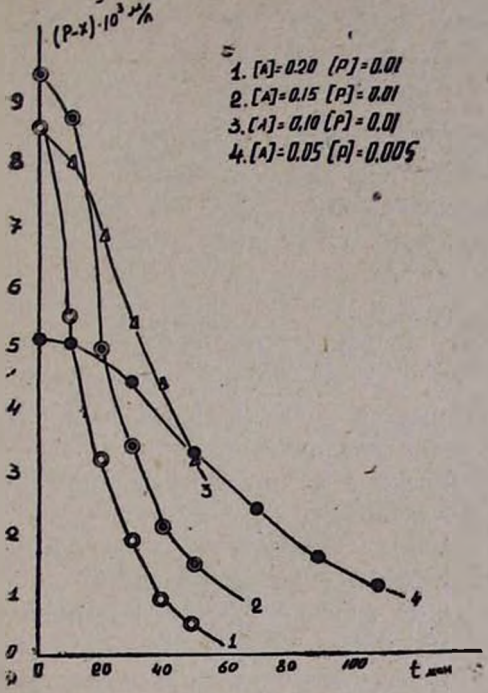


Рис. 2а.

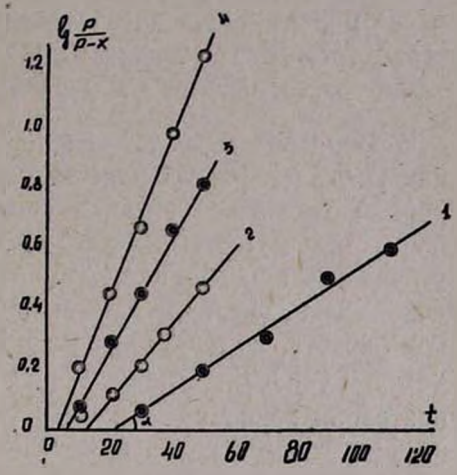


Рис. 2б.

1. [A]=0.05 [P]=0.005
2. [A]=0,1 [P]=0.01
3. [A]=0,15 [P]=0.01
4. [A]=0.20 [P]=0.01

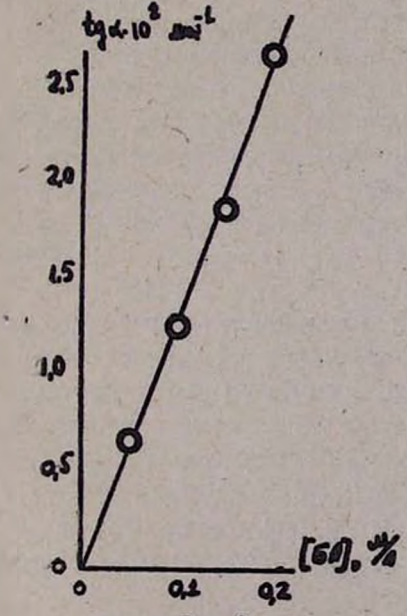


Рис. 3.

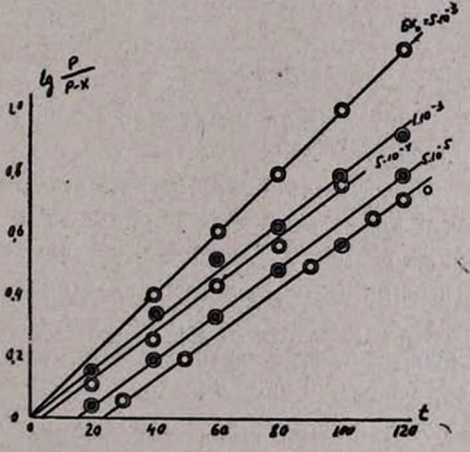


Рис . 4.

должны были наблюдать отсутствие расхода перекиси (йодометрически определяется сумма перекисей):

$$-\frac{d(\text{тиосульфат})}{dt} = -\frac{d(\text{ПБ})}{dt} + \frac{d(\text{ПБК})}{dt}. \qquad (6)$$

Один из продуктов реакции ускоряет либо несимметричный распад ПБ, либо распад пербензойной кислоты или обе реакции. В последнем случае прибавление к реакционной смеси раствора, содержащего смесь конечных, стабильных продуктов реакции должно было уменьшить период индукции, что, действительно, нами было наблюдено. Ввиду того, что одним из продуктов реакции является бензойная кислота, в первую очередь было проверено влияние бензойной кислоты (БК). Как видно из рисунка 4, с увеличением начальной концентрации БК период индукции уменьшается, и при $(БК)_0 > 1 \cdot 10^{-3}$ м/л несколько увеличивается также и скорость расхода йодметрически определенной перекиси.

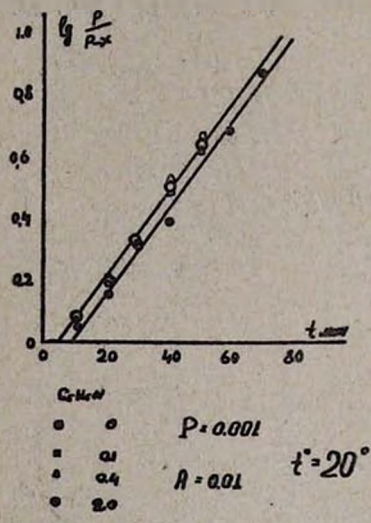


Рис. 5.

Влияние пиридина на скорость расходования перекиси. Нашими предыдущими работами [8] было установлено, что при реакциях ПБ с другими аминами, вызывающими симметричный распад ПБ, кислоты замедляют, а пиридин (основание), не вступая в реакцию с перекисью, ускоряет указанные реакции. Поскольку при реакции бензиламина с ПБ поведение кислоты (БК) оказалось иным, то необходимо было проверить также и поведение пиридина при реакции ПБ + бензиламин. Из рисунка 5 видно, что наличие в реакционном растворе пиридина несколько укорачивает период индукции, не влияя на скорость расходования перекиси.

Наблюденное нами влияние пиридина можно было бы трактовать следующим образом: поскольку пиридин уменьшает период индукции, то можно было бы допустить, что увеличивается вероятность симметричного распада ПБ. Однако, в этом случае мы должны были наблюдать заметное увеличение скорости распада перекиси [8]. Но этого не наблюдается; пиридин либо вообще не вызывает симметричный распад перекиси, либо его влияние незначительно. Возможно также, что пиридин ускоряет распад образовавшейся пербензойной кислоты.

Из всего вышеизложенного можно заключить следующее. В присутствии бензиламина реакционный центр в молекуле ПБ смещается: последняя распадается преимущественно несимметрично относительно

перекисной связи. Продукт реакции—бензойная кислота влияет на ход реакции. Нам пока неизвестен механизм действия БК. Она ускоряет или реакцию несимметричного распада БК, или распад образовавшейся пербензойной кислоты, или же обе реакции. Следует, однако, учитывать и то, что БК играет одновременно и отрицательную роль, связывая часть амина в соль.

Ереванский государственный университет Поступило 2 XI 1965

ԲԵՆԶՈԼԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. Ռեյլեյան, Ֆ. Հ. Կարապետյան և Հ. Հ. Ջալթիկյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Բենզոիլի պերօքսիդի և բենզիլամինի միջև ընթացող ռեակցիայի մեխանիզմի մասին գրականության մեջ գոյություն ունի հակասական կարծիք։ Ըստ մի շարք հետազոտողների, բենզիլամինի ներկայությամբ բենզոիլի պերօքսիդը ենթարկվում է ոչ սիմետրիկ ճեղքման և որպես վերջնական պրոդուկտ առաջանում է բենզիլբենզամիդ։ Ղամբարյանի կարծիքով բենզիլամինն առաջ է բերում բենզոիլի պերօքսիդի սիմետրիկ ճեղքում, որի հետևանքով գոյանում է հիդրօքսիլամինի համապատասխան ածանցյալը, իսկ բենզիլբենզամիդը գոյանում է առաջինի ամինոլիզի հետևանքով։

Նպատակ ունենալով կողմնորոշվել այս երկընտրանքի մեջ, սկսել ենք սիստեմատիկորեն ուսումնասիրել բենզիլամինների և բենզոիլի պերօքսիդի միջև ընթացող ռեակցիաների կինետիկան։

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ բենզոլային լուծույթում բենզոիլի պերօքսիդ—բենզիլամին ռեակցիան ընթանում է ինդուկցիոն պերիոդով։ Այս վերջինի ավարտից հետո ռեակցիան ընթանում է դումարային երկրորդ կարգով, առաջինն՝ ըստ առանձին բաղադրիչների։

Այն հանգամանքը, որ այլ ամինների և բենզոիլի պերօքսիդի միջև ընթացող ռեակցիաների արագությունն զգալիորեն մեծանում է պիրիդինի ներկայությամբ, իսկ թթուները դանդաղեցնում են այն, իսկ բենզիլամինի դեպքում՝ ընդհակառակը, պիրիդինը չի ազդում արագության վրա և թթուն մեծացնում է արագությունը, ասում է այն մասին, որ գոյություն ունի սկզբունքային տարբերություն բենզոիլի պերօքսիդի ու բենզիլամինների և այլ ամինների հետ տեղի ունեցող փոխներգործության մեխանիզմի միջև։

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Vanino, E. Thiele*, Ber. 29, 1725 (1896).
2. *H. Gelissen, P. Hermans*, Ber. 59, 3036 (1926).
3. *J. de Paolini*, Cazz. chim. Ital. 60, 859 (1930); [C. A. 25, 1501 (1931)].

4. *J. de Paolini, Gibat*, Cazz. chim. ital. 62, 104 (1932); [C. A. 27, 2420 (1933)].
5. *S. Gambarian*, Ber. 42, 4009 (1909).
6. *S. Gambarian*, Ber. 58, 4775 (1925).
7. *С. Гамбарян, О. Чалтыкян, А. Бабаян*, Изв. института наук АрмССР 265 (1931).
8. *О. Чалтыкян, Н. Бейлерян, Э. Саруханян*, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 21 (1964); *Б. Согомонян, О. Чалтыкян, Н. Бейлерян*, ДАН АрмССР 34, № 5, 201 (1962).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

УДК 542.943+546.11+546.21+546.221.1

Изучение поведения атомов водорода и кислорода и продуктов реакции методом ЭПР в разреженном пламени сероводорода

Г. А. Сачян и А. Б. Налбандян

Изучены разреженные пламена сероводорода методом ЭПР. Установлена зависимость изменения концентрации атомов водорода и кислорода, а также продуктов реакции (SO_2 и H_2O) от состава реагирующей смеси. Показано, что при отсутствии полного выгорания появляется новый продукт. Рассмотрено влияние добавок *н*-бутана на нижний предел воспламенения сероводорода.

С применением ЭПР для изучения механизма химических реакций в газовой фазе [1—3] становится возможным более подробное изучение некоторых цепных разветвленных реакций. Окисление сероводорода относится к реакциям, протекающим по цепному разветвленному механизму. Изучение этого процесса Фаркасом [4], Томсоном и Келандом [5] показало, что реакция протекает медленно в широком интервале давлений и температур и только в определенных условиях переходит во взрыв. Шантаровичем и Яковлевым [6] показано наличие полуострова воспламенения для смесей $H_2S + O_2$. В пламени сероводорода методом оптической спектроскопии обнаружены следующие промежуточные соединения — SO, OH, S_2 [7].

Медленное окисление сероводорода широко исследовалось Эмануэлем [8]. Им установлен ряд закономерностей протекания процесса в этих условиях. Открыто образование больших концентраций радикалов SO в медленной реакции. При изучении окисления сероводорода в квазиадиабатических и квазиизотермических условиях методом флешфотолиза [9] в спектре реагирующей смеси были обнаружены SH, OH, S_2O_2 и SO_2. Радикал SO в этих условиях не был обнаружен. Масс-спектрометрическое [10] исследование медленного окисления сероводорода показало наличие S_2O, причем все закономерности, наблюденные для поведения частиц SO [8], были установлены для поведения S_2O. Было показано также, что в начале медленной реакции накапливается молекулярный водород, который расходуется во время воспламенения.

Является очень важным исследование реакции окисления сероводорода методом ЭПР, позволяющим регистрировать свободные атомы и радикалы и изучать их роль в процессе. Ранее, нами методом ЭПР были обнаружены в пламени сероводорода атомы водорода, кислорода и двухатомные радикалы OH и SO [5, 7]. Замечено, что

SO возникает в начале пламени, концентрация его постепенно уменьшается вдоль зоны пламени и становится равной нулю в конце зоны. Напротив, концентрация радикалов OH в начале зоны пламени очень мала, она возрастает вдоль нее и достигает максимального значения в конце пламени.

Для окисления сероводорода в литературе приводится ряд механизмов, в частности [11]. Однако, атомам водорода во всех схемах уделяется малая роль, либо они вообще не рассматриваются. В наших работах [2, 3] показано, что атомы водорода присутствуют в больших концентрациях и, следовательно, должны играть серьезную роль в механизме процесса.

В настоящей работе сделана попытка найти зависимость между концентрациями атомов водорода и кислорода и продуктами реакции.

Методика эксперимента

Исследования проводились на ЭПР-2 Института Химической Физики АН СССР. При этом использовался цилиндрический резонатор с типом волны H_{011}. Сероводород получался из сернистого железа и тщательно очищался от примесей. Кислород осушался от влаги при температуре сухого льда, а сероводород при температуре —60, —70°C. Опыты проводились на вакуумной струевой установке. Для получения пламени внутри резонатора использовалась кварцевая трубка с внутренним диаметром 8 *мм* и длиной 60 *мм*. Обогрев осуществлялся платиновыми проволочками, расположенными перпендикулярно электрическому составляющему полю СВЧ [12]. Температура измерялась термопарой, расположенной между кожухом и стенкой реактора. Реактор предварительно обрабатывался плавиковой кислотой, а затем тетраборатом калия.

Сероводород и кислород смешивались до реактора. Температура в реакторе была относительно высокой —600°, т. к. лишь при этом удается получить пламя в широком интервале изменения соотношения сероводород/кислород.

Продукты реакции вымораживались в стеклянных ловушках, погруженных в жидкий азот. Для разделения продукты размораживались в известный объем и их количество определялось по давлению. Размораживание производилось для H_2S при температуре —90°, для SO_2 при температуре —30°, остаток (вода) размораживался при комнатной температуре.

Опыты проводились при давлениях реагирующей смеси 5 и 10 *мм* рт. ст. При давлениях в 5 *мм* рт. ст. реагирующая смесь подавалась со скоростью 20 $см^3$/мин, а при давлениях в 10 *мм* — со скоростью 40 $см^3$/мин. Образующаяся в процессе горения сера оседала на холодных стенках кварцевой трубки после выхода из реактора.

Результаты опытов и их обсуждение

На рисунке представлены результаты опытов при давлении реагирующей смеси 5 *мм* рт. ст. На оси ординат отложены концентрации продуктов реакции и атомов H и O, а на оси абсцисс — состав реагирующей смеси. Из рисунка видно, что при всех изученных соотношениях $\alpha = \frac{[H_2S]}{[H_2S] + [O_2]}$ концентрация атомарного водорода больше концентрации атомарного кислорода. С увеличением содержания сероводорода в реагирующей смеси концентрация атомарного кислорода растет и достигает максимального значения при $\alpha = 0{,}2$, затем монотонно уменьшается. При $\alpha > 0{,}45$ концентрация атомов O становится ниже чувствительности прибора.

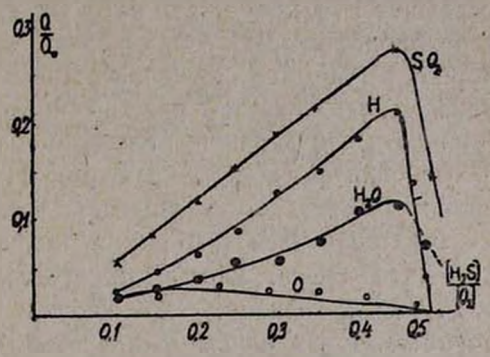


Рис. Зависимость концентрации SO_2, H_2O, H, O от состава реагирующей смеси при давлении исходной смеси 5 *мм*. рт. ст. На оси ординат отложены отношения полученного продукта Q к количеству реагирующей смеси Q_0. Максимальная концентрация атомов водорода $\sim 10^{15}$ частиц/*см*^{3}, атомов кислорода $\sim 10^{14}$ частиц/*см*^{3}.

Концентрация атомарного водорода растет с $\alpha = 0{,}1$ до $\alpha = 0{,}45$, затем резко падает.

Количество образовавшегося SO_2 сначала растет до $\alpha = 0{,}45$, а затем начинает резко падать. Аналогично SO_2 изменяется концентрация второго продукта реакции — H_2O. Вплоть до $\alpha = 0{,}45$ в продуктах реакции сероводород не обнаруживается. Интересно отметить, что цвет пламени изменяется с изменением состава реагирующей смеси. Так, при $\alpha > 0{,}4$ цвет пламени синий $\left($окраска усиливается с уменьшением соотношения $\frac{[H_2S]}{[O_2]}\right)$, при α близких к 0,4—0,45 фиолетовый, а при $\alpha > 0{,}45$ пламя становится беловатым. Интересным является также тот факт, что при переходе цвета пламени от фиолетового к белому происходит резкое уменьшение концентраций атомов водорода и кислорода. В этих условиях в продуктах реакции появляется новое вещество красновато-желтого (рыжего) цвета, которое при удалении жидкого азота меняет окраску в лимонно-желтый цвет. Это вещество наблюдалось Кондратьевым при окислении CS_2 [13]. Автор полагает, что им является радикал SO.

В наших опытах с широким реактором, который заполнял весь объем резонатора, в пламени зарегистрирован спектр SO (3) при $\alpha < 0{,}4$. При этом в продуктах реакции снова обнаруживается отмечен-

ное выше вещество красновато-желтого цвета и невыгоревший сероводород.

При соотношениях $\frac{[H_2S]}{[H_2S]+[O_2]}$ от 0,45 до 0,5 в продуктах реакции обнаруживается вместе с красновато-желтым продуктом невыгоревший H_2S, количество которого увеличивается с обогащением смеси сероводородом. Для установления роли атомарных водорода и кислорода в процессе окисления сероводорода рассматривалось влияние добавок *н*-бутана на нижний предел воспламенения сероводорода. Известно, что добавки углеводородов смещают нижний предел воспламенения из-за реакций атомов H и O с этими веществами [14]. В наших опытах на статической установке к исходной смеси состава $\alpha = 0{,}4$ добавлялся *н*-бутан в количествах 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 3% от общей смеси. Опыты проводились в сбласти температур 450—500°. Воспламенения производились в сосуде диаметром 30 *мм*, обработанном плавиковой кислотой. Было установлено,что с повышением содержания *н*-бутана предел воспламенения повышается. При исследовании 3% *н*-бутана в реагирующей смеси воспламенение не имеет места.

Следует отметить, что с увеличением содержания добавленного *н*-бутана цвет пламени переходит от фиолетового к беловатому и уже при добавках 2% *н*-бутана пламя имеет беловатый цвет.

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 27 XII 1965

ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՌԵԶՈՆԱՆՍԻ ՄԵԹՈԴՈՎ ԾԾՄԲԱԶՐԱԾՆԻ ՆՈՍՐԱՑՐԱԾ ԲՈՑՈՒՄ ԱՏՈՄԱՅԻՆ ՋՐԱԾՆԻ ՈՒ ԹԹՎԱԾՆԻ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԻ ՎԱՐՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. Սաչյան և Ա. Բ. Նալբանդյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Այս ռեակցիան տարբեր մեթոդներով ուսումնասիրվել է բազմաթիվ անգամ և առաջարկվել են ռեակցիայի բազմաթիվ մեխանիզմներ։ Այդ բոլոր մեխանիզմներում ատոմային ջրածնին շատ փոքր դեր էր վերագրվում, կամ անտեսվում էր նրա դերը։ Էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսի մեթոդով կատարված մեր նախորդ աշխատանքներում հայտնաբերել ենք ատոմային ջրածնի, ատոմային թթվածնի և SO ու OH ռադիկալների մեծ կոնցենտրացիաներ, որոնց առկայությունը բոցում խոսում է նրանց էական դերի մասին։

Այս աշխատանքում ուսումնասիրել ենք ռեակցիայում ատոմային ջրածնի, ատոմային թթվածնի և գոյացող պրոդուկտների վարքը տարբեր

H_2S/O_2 հարաբերությունների դեպքում $T=600°C$ և $P=5$ և 10 մմ պայմաններում։ Նկատել ենք, որ ատոմային ջրածնի կոնցենտրացիան միշտ մեծ է ատոմային թթվածնի կոնցենտրացիայից։ Վերջինիս առավելագույն կոնցենտրացիան հավասար է $\sim H_2S/O_2=0{,}2$, իսկ ատոմային ջրածնինը՝ $\sim H_2S/O_2=0{,}46$։ $H_2S>0{,}45$ արժեքից հետո այդ մասնիկների կոնցենտրացիաները շատ արագ դառնում են աննկատելի։ Ռեակցիալի պրոդուկտներն ավելանում են $H_2S/O_2=0{,}1$-ից մինչև իրենց առավելագույն արժեքը, որը տեղի է ունենում, երբ $H_2S/O_2\approx 0{,}45$, որից հետո շատ արագ նվազում են։ $H_2S/O_2>0{,}45$ դեպքում առաջանում է մի նոր պրոդուկտ, որն, ըստ երևույթին, առաջանում է ռեակցիալի ընթացքում գոյացող SO-ից։

Ցույց է տրված, որ N_2-բուտանը ուժեղ ազդում է ծծմբաջրածնի բոցի ներքին սահմանի վրա։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. Д. Цветков, В. Н. Панфилов, В. В. Воеводский,* Кинетика и катализ **1**, 333 (1960); *В. В. Азатян, В. Н. Панфилов, А. Б. Налбандян,* Кинетика и катализ **2**, 295 (1961); *В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, Б. В. Ожерельев,* ДАН СССР, **141**, 129 (1961); *В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон, В. Н. Кондратьев, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР **164**, 1142 (1964); *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Э. Н. Саркисян,* ДАН СССР, **158**, 179 (1964).
2. *Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян,* Из. АН СССР, сер. хим. 1964, 1341.
3. *Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян, Г. А. Сачян,* ДАН СССР, **163**, 927 (1965).
4. *L. Farkas,* Z. Elektrochem. **37**, 670 (1931).
5. *H. Thompson, N. Kelland,* J. Chem. Soc. 1931, 1809.
6. *В. Яковлев, П. Шантарович,* Acta physicochimica URSS **6**, 71 (1937).
7. *F. Walday,* Proc. Roy. Soc. (London) A **132**, 320 (1931).
8. *Н. М. Эмануэль,* ЖФХ **14**, 863 (1940); **19**, 15 (1945).
9. *R. G. W. Norisch, A. P. Zeelenberg,* Proc. Roy. Soc. A **240**, 293 (1957).
10. *D. G. H. Marsden,* Canad. J. chem. **41**, 2607 (1963).
11. *Н. Н. Семенов,* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1958.
12. *А. М. Чайкин,* Приборы и техника эксперимента **6**, 178 (1963).
13. *В. Н. Кондратьев,* ЖФХ **9**, 1260 (1939).
14. *А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский,* Механизм окисления и горения водорода, АН СССР, Ленинград—Москва, 1949.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

УДК 542.943+547.532

Фотохимическое окисление бензола в паровой фазе при комнатной температуре

Г. Л. Григорян, А. А. Манташян и А. Б. Налбандян

Впервые изучено фотохимическое окисление бензола в паровой фазе при комнатной температуре. В качестве продуктов окисления обнаружены фенол и органическая перекись.

Изучена кинетика накопления фенола. Показано, что при определенных временах контакта (в зависимости от условий опыта) наблюдается торможение накопления фенола. Изучена кинетика накопления фенола при различных интенсивностях света и при добавлении фенола к исходной смеси. Установлено влияние состава реагирующей смеси на кинетику накопления фенола. Изучен фотораспад фенола и получены количественные характеристики.

Количественно рассмотрена кинетика накопления фенола и на основании экспериментальных данных показано, что торможение накопления фенола связано с конкуренцией фотохимических реакций образования и распада его.

Окисление углеводородов на протяжении многих лет является предметом кинетических исследований. В результате мы располагаем определенными сведениями о механизме окисления парафиновых углеводородов [1, 2], что позволяет в отдельных случаях управлять процессом. Менее определенны наши сведения о механизме окисления ароматических углеводородов и, в частности, о механизме окисления первого представителя этого ряда—бензола [2].

По детальному механизму окисления бензола работ мало [3, 4], и на их основании невозможно получить полное представление о конкретном механизме процесса. Между тем, изучение детального механизма позволит установить общие и отличительные черты процессов окисления парафиновых и ароматических углеводородов, а следовательно, и установить связь между реакционной способностью и строением углеводородов, поможет выяснить природу интересных явлений, наблюдающихся при изучении феноменологии процесса окисления бензола [5, 6, 7, 8]. Наконец, знание детального механизма процесса необходимо и для установления возможных путей превращения бензола в ценные кислородсодержащие продукты, в частности, в фенол.

Нам представляются интересными исследования при низких температурах, когда процесс не осложнен и число элементарных актов минимально. Настоящая работа посвящена фотохимическому окислению бензола в паровой фазе.

Методика эксперимента

Исследования проводились на вакуумной фотохимической установке, схема которой приведена на рисунке 1. Установка позволяла работать как в струевых, так и в статических условиях. Реактором служил кварцевый цилиндрический сосуд (1), диаметром 38 *мм*, длиной

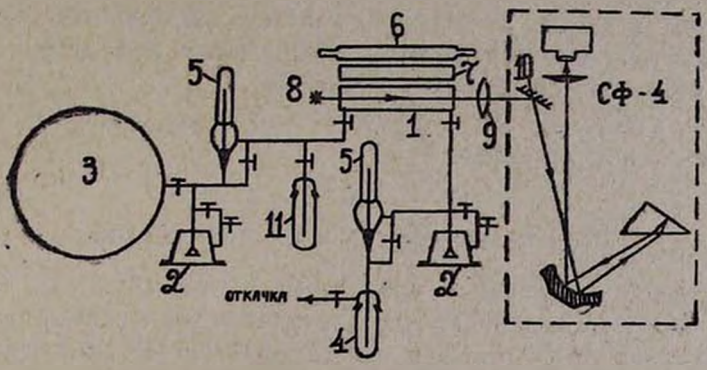


Рис. 1. Схема установки: *1* — реактор, *2* — мембранные манометры, *3* — объем для реакционной смеси, *4* — ловушка для накопления продуктов реакции, *5* — стеклянные вентили, *6* — источник света (ПРК-7) для инициирования реакции, *7* — оптический фильтр, *8* — источник света спектрофотометра, *9* — кварцевый конденсор, *10* — зеркало спектрофотометра, *11* — ловушка для подачи бензола.

150 *мм*, выполненный из оптического кварца. При работе в статических условиях реакционная смесь готовилась непосредственно в реакторе. В зависимости от условий опыта давление паров бензола было разное (в пределах упругости пара). К парам бензола добавлялся кислород. Парциальные давления реагентов и общее давление смеси измерялись стеклянным мембранным манометром (2) (ртутных манометров на установке не было с целью исключения сенсибилизации фотохимической реакции парами ртути). При проведении опытов в струевых условиях реакционная смесь заранее готовилась в стеклянных емкостях (3), откуда смесь поступала в реактор и откачивалась, проходя через ловушку (4), погруженную в жидкий азот. Струя регулировалась стеклянными вентилями (5). Для инициирования реакции источником света служила кварцевая ртутная лампа ПРК-7 (6).

В специальных опытах между источником света и реактором помещались оптические фильтры (7).

Источник света (8) спектрофотометра СФ-4 ставился до реактора и освещал его с торца. После прохождения через реактор свет с помощью кварцевой линзы (9) фокусировался на зеркало (10) спектрофотометра.

За накоплением продуктов реакции следили спектрофотометрически непосредственно в зоне реакции. Известно, что молекула фенола в газовой смеси в ультрафиолетовой области спектра имеет ха-

рактерные полосы поглощения при $\lambda = 268$, и 275 $m\mu$. Поскольку молекула бензола имеет спектр поглощения при $\lambda = 268$ $m\mu$, то за накоплением фенола в зоне реакции следили по полосе при 275 $m\mu$. Для определения абсолютных количеств образовавшегося фенола производилась специальная градуировка.

Анализы на продукты проводились и другими способами. С этой целью продукты реакции вымораживались в ловушку (4), а затем извлекались на анализ. Перекиси определялись йодометрически, фенол—по методике, описанной в работе [9].

После каждого опыта реактор тщательно очищался и промывался плавиковой кислотой.

Результаты опытов и их обсуждение

Как известно, главными продуктами фотохимического окисления парафиновых углеводородов от комнатной температуры вплоть до 150°С являются соответствующие гидроперекиси [10]. В наших опытах при облучении бензоло-кислородной смеси ультрафиолетовым светом при комнатной температуре бензол с заметной скоростью окисляется в фенол и в органическую перекись. Строение последней пока не установлено и кинетика ее накопления в настоящей работе не изучалась. Из литературных данных [11] известно, что при облучении бензола ультрафиолетовым светом последний переходит в желтое вещество—фульвен. В наших опытах желтое вещество также образовывалось и оседало на поверхности реакционного сосуда. Известно также, что при радиационном и фотохимическом окислении бензола в водных растворах наряду с другими продуктами образуется мукондиальдегид, выход которого зависит от pH среды [12]. Согласно приведенным в работе [12] данным, мукондиальдегид имеет характерное поглощение при длине волны $\lambda = 390$ $m\mu$. В наших опытах в спектре реагирующей смеси поглощений при данной длине волны не наблюдалось.

Таким образом, единственным продуктом, по выходу которого следили за кинетикой процесса, является фенол. На рисунке 2 представлена кинетика накопления фенола. При малых временах контакта (до $t_k = 4 \div 5$ мин.) наблюдается линейная зависимость между выходом фенола и временем контакта. При дальнейшем увеличении времени контакта наблюдается загиб на кинетической кривой и при временах контакта $t_k = 10 \div 12$ мин. скорость накопления становится равной нулю. При дальнейшем облучении реагирующей смеси текущая концентрация фенола остается постоянной в течение долгого времени.

Наблюденная кинетическая зависимость является несколько необычной. Для установления причин торможения накопления фенола и установления механизма его образования подробно исследовалась кинетика накопления фенола в различных условиях.

Следует отметить, что область поглощения света молекулой бензола в паровой фазе в ультрафиолетовой области лежит между $\lambda = 230$ $m\mu$ и $\lambda = 270$ $m\mu$ [13]. Нами специальными опытами с помощью фильтров, задерживающих более длинные волны [14], было показано, что реакция окисления бензола в фенол протекает при длинах волн $\lambda < 270$ $m\mu$.

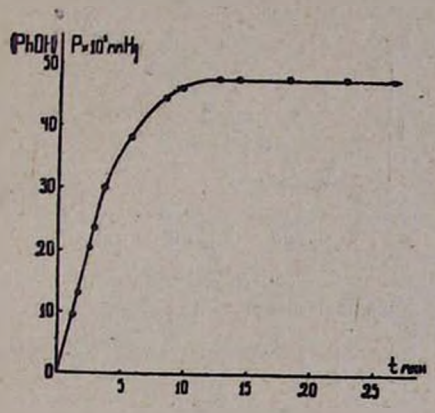


Рис. 2. Кинетика накопления фенола. Начальное давление паров бензола = 80 *мм* Hg, давление кислорода = 40 *мм* Hg.

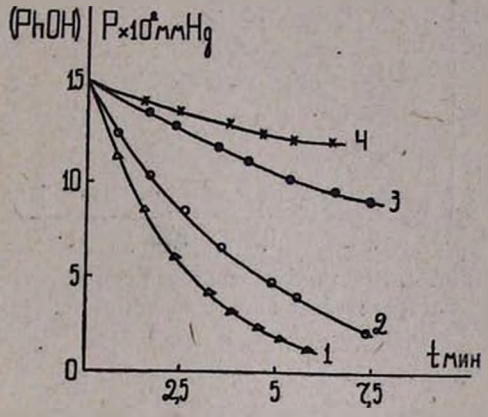


Рис. 3. Кинетика фотораспада фенола при различных интенсивностях света. Кривая *1* — полная интенсивность (I); *2* — 0,562 I; *3* — 0,24 I; *4* — 0,14 I.

Известно, что молекула фенола также поглощает свет в данной области длин волн [13], что может привести к ее распаду. В связи с этим специально исследовался фотораспад фенола в паровой фазе в условиях нашего эксперимента. Оказалось, что фенол действительно распадается фотохимически. На рисунке 3 представлена кинетика фотораспада фенола при различных интенсивностях света. Зависимость скорости фотораспада фенола от интенсивности света приведена на рисунке 4. Как видно из рисунка, скорость фотораспада фенола зависит от интенсивности света линейно. Трансформация кинетических данных рисунка 3 в координатах кинетического уравнения первого порядка по фенолу приведена на рисунке 5. Таким образом, из экспериментальных данных следует, что фотораспад фенола подчиняется кинетическому уравнению вида

$$-\frac{d(Ph\,OH)}{dt} = k(Ph\,OH)(I), \qquad (1)$$

где $(Ph\,OH)$ — концентрация фенола,

k — константа скорости фотораспада,

(I) — интенсивность облучающего света.

Отдельно изучалась кинетика накопления фенола в реагирующей смеси при различных интенсивностях облучающего света. Данные представлены на рисунке 6. На рисунке 7 дана зависимость скоростей накопления фенола, рассчитанных по линейным участкам кинетических

кривых рисунка 6, от интенсивности света. Как видно, скорость накопления фенола линейно зависит от интенсивности света. Из данных

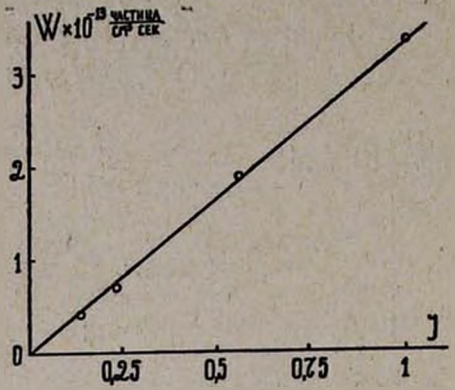


Рис. 4. Зависимость скорости фотораспада фенола от интенсивности света.

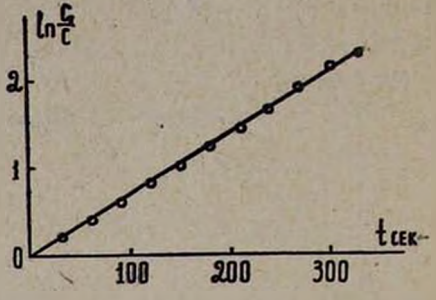


Рис. 5. Трансформация кинетических данных рисунка 3 по фотораспаду фенола в координатах $\ln\frac{c_0}{c}$ против t.

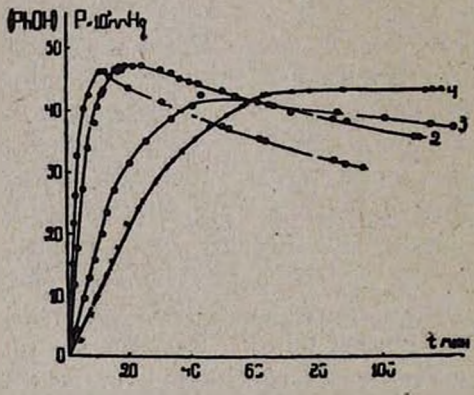


Рис. 6. Кинетика накопления фенола в реагирующей смеси при различных интенсивностях света. Кривая *1* — полная интенсивность (I); *2* — 0,62 I; *3* — 0,24 I; *4* — 0,14 I. Начальное давление паров бензола и кислорода = 40 *мм* Hg.

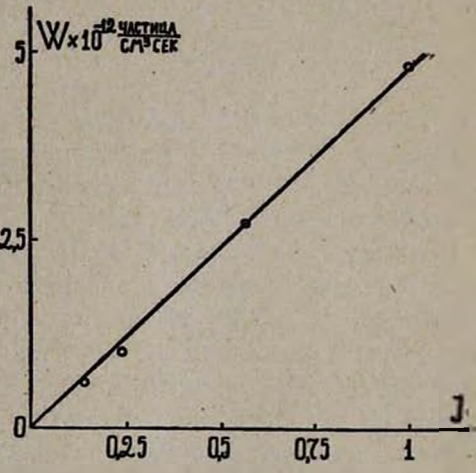


Рис. 7. Зависимость скорости накопления фенола от интенсивности света.

рисунка 6 следует также, что при больших интенсивностях света кинетическая кривая проходит через максимум, т. е. предельная концентрация фенола не остается постоянной, а падает; кроме того, с увеличением интенсивности сокращается время достижения максимальной концентрации.

Рассматривая полученные экспериментальные данные, можно предположить, что по ходу реакции фенол образуется и распадается фотохимически, наблюдаемое же торможение накопления является следствием равенства скорости образования и распада фенола. В этом предположении скорость накопления фенола в общем виде опишется кинетическим уравнением вида

$$\frac{d(Ph\,OH)}{dt} = k_1 (I_1)^{n_1} (Ph\,H)^m (O_2)^q - k_2 (I_2)^{n_2} (Ph\,OH)^s , \qquad (2)$$

где $(Ph\,H)$ — текущая концентрация бензола,

(O_2) — текущая концентрация кислорода,

k_1 и k_2 — эффективные константы скорости образования и распада фенола соответственно.

Первый член уравнения (2) представляет общую скорость фотохимического образования фенола, второй — скорость фотораспада фенола. Из данных по фотораспаду следует, что n_2 и s в уравнении (2) равны 1. Введем обозначения

$$k_1 (I_1)^{n_1} (Ph\,H)^m (O_2)^q = A \quad \text{и} \quad k_2 (I_2) = B,$$

тогда уравнение (2) перепишется в виде:

$$\frac{d(Ph\,OH)}{dt} = A - B\,(Ph\,OH). \qquad (3)$$

Интегрирование уравнения (3) при граничных условиях $t = 0$, $(Ph\,OH) = 0$ приводит к выражению

$$t = \frac{1}{B} \ln \frac{1}{1 - \frac{B}{A}(Ph\,OH)}. \qquad (4)$$

Обозначим максимальную концентрацию фенола через $[Ph\,OH]$. Тогда $\frac{d[Ph\,OH]}{dt} = 0$, т. е. левая часть уравнения (2) равна нулю и при достижении предельных концентраций справедливо выражение

$$k_1 (I_1)^{n_1} (Ph\,H)^m (O_2)^q = k_2 (I_2)\,[Ph\,OH], \qquad (5)$$

откуда следует, что

$$\frac{B}{A} = \frac{1}{[Ph\,OH]}, \qquad (6)$$

Подставляя выражение (6) в уравнение (4) получим

$$t = \frac{1}{B} \ln \frac{1}{1 - \frac{(Ph\,OH)}{[Ph\,OH]}}. \qquad (7)$$

Из полученного уравнения следует, что построение зависимости $\ln \frac{1}{1-\frac{(Ph\,OH)}{[Ph\,OH]}}$ против t на основании кинетических данных должно давать прямую. Действительно, трансформация кинетических данных рисунка 2 в указанных координатах дает хорошую прямую (рис. 8).

Необходимо отметить, что на начальных стадиях процесса, когда текущая концентрация фенола мала (на линейных участках кинетических кривых), фотораспад фенола протекает с незначительной скоростью. Приведенная на рисунке 8 прямая построена по данным того

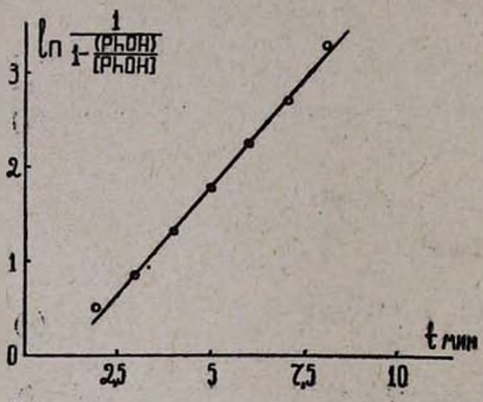


Рис. 8. Трансформация кинетических данных рисунка 2 в координатах $\ln \frac{1}{1-\frac{(Ph\,OH)}{[Ph\,OH]}}$ против t.

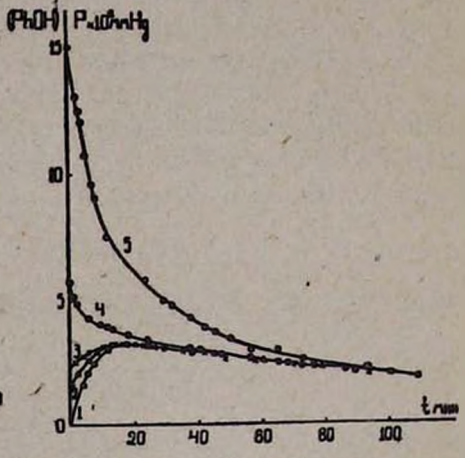


Рис. 9. Влияние добавок фенола различных концентраций к исходной смеси на кинетику накопления фенола. Кривая *1* — исходная смесь (давление паров бензола 60 *мм* Hg, давление кислорода = =40 *мм* Hg). *2, 3, 4, 5* — кинетические кривые накопления фенола при добавлении к исходной реагирующей смеси различных количеств фенола,

участка кинетической кривой, в котором фотораспад фенола уже заметно конкурирует с его образованием, т. е. после 2 минуты. Отклонения от прямой могут быть из-за того, что величина A, входящая в значение предельной концентрации фенола, в определенной мере изменяется по ходу процесса, из-за изменения концентрации бензола.

Согласно уравнению (7) из наклона прямой на рисунке 8 можно вычислить величину B. Определенная таким образом величина B оказалась равной $7{,}9 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$. Эта же величина, вычисленная из данных по фотораспаду фенола (рис. 5), оказалась равной $7 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$.

С целью более убедительного доказательства справедливости выдвинутой гипотезы изучалось влияние добавок фенола на кинетику его накопления. Данные приведены на рисунке 9. Кривая (1) представляет кинетику накопления фенола при облучении чистой смеси. При

добавлении фенола к исходной смеси в количествах, ниже предельной концентрации, в результате реакции достигается прежняя предельная концентрация (кривые 2 и 3). При значениях концентрации добавленного фенола больших, чем предельное значение, концентрация фенола стремится к прежнему предельному значению (кривые 4 и 5). Специально исследовались бедные бензолом и кислородом смеси, кинетические кривые которых проходят через максимум. Данные, представленные на рисунке 10, получены при постоянном давлении бензола $P = 50$ *мм* Hg. Кривая (1) представляет собой кинетику накопления фенола, когда начальное давление кислорода составляло всего 2 *мм* Hg. В результате расхода кислорода кинетическая кривая проходит через максимум и на 32 минуте выход фенола доходит до нулевого значения. Добавление кислорода к прореагировавшей смеси после 32 минуты приводит к появлению фенола (кривая 2). Как это

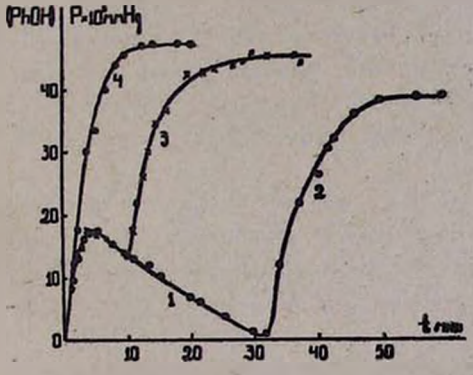


Рис. 10. Влияние добавок кислорода на кинетику накопления фенола. Кривая *1*— давление паров бензола = 50 *мм* Hg, давление кислорода 2 *мм* Hg. Кривые *2, 3, 4* — добавлен кислород к исходной смеси (до 40 *мм* Hg) по ходу реакции, после 10, 32 минуты и сначала процесса соответственно.

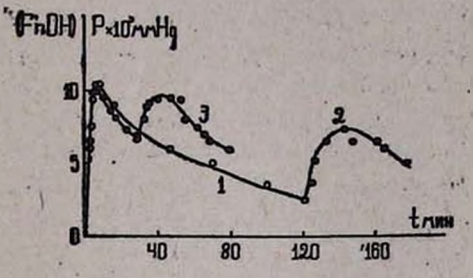


Рис. 11. Влияние добавок паров бензола на кинетику накопления фенола. Кривая *1*— давление паров бензола 3 *мм* Hg, давление кислорода 40 *мм* Hg. Кривые *2, 3* — добавлены пары бензола к исходной смеси до исходного значения после 30 и 122 минуты соответственно.

видно из кривых (3) и (4), добавки одинаковых количеств кислорода на любой стадии процесса приводят к одному и тому же предельному значению выхода фенола. Аналогичные данные для бедных бензолом смесей приведены на рисунке 11. Из этих данных видно, что добавление бензола после максимума на кинетической кривой также приводит к возрастанию выхода, т. е. выход фенола растет, если дополнить израсходованный бензол. Таким образом совокупность полученных экспериментальных данных может быть объяснена конкуренцией процессов образования и дальнейшего фотораспада фенола.

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 20 XII 1965

ԲԵՆԶՈԼԻ ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ, ՍԵՆՅԱԿԻ ՋԵՐՄԱԱՏԻՃԱՆՈՒՄ

Գ. Լ. Գրիգորյան, Ա. Հ. Մանթաշյան և Ա. Բ. Նալբանդյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Վակուում-շիթային սպեկտրոմետրի օգնությամբ ուսումնասիրվել է բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը գազային ֆազում, սենյակի ջերմաստիճանում։ Հաստատվել է, որ ռեակցիա առաջացնում են ալիքի $\lambda > 270$ մկմ երկարություն ունեցող լուսային քվանտները։ Որպես օքսիդացման հիմնական պրոդուկտներ ռեակցիայի ընթացքում հայտնաբերվել են ֆենոլ և օրգանական պերօքսիդ։ Մանրամասն հետազոտվել է ֆենոլի կուտակման կինետիկան։ Ռեակցիայի ընթացքում գոլացած ֆենոլի քանակը կարճատև կոնտակտի տիրույթում աճում է ուղղագծորեն։ Կոնտակտի տևողության մեծացմանը զուգընթաց տեղի է ունենում շեղում ուղիղ գծից և որոշ ժամանակից հետո հասնում է հաստատուն արժեքի։ Ռեակցիոն խառնուրդում ինչպես բենզոլի, այնպես էլ թթվածնի փոքր կոնցենտրացիաների գնալքում դիտվում է գոլացած ֆենոլի քանակի անկում՝ հաստատուն արժեքին հասնելուց հետո։

Այդ անկումն ավելի կտրուկ է, որքան փոքր է բաղադրիչի կոնցենտրացիան և մեծ՝ հարուցող ճառագայթների ինտենսիվությունը։ Երբ խառնուրդին ավելացվում է (կինետիկական կորի ցանկացած մասում) այն բաղադրիչից, որով աղքատ է տվյալ խառնուրդը, կուտակվող ֆենոլի քանակը նորից մեծանում է,

Ուսումնասիրվել է ֆենոլի առաջացման կինետիկան հարուցող ճառագայթների տարբեր ինտենսիվությունների ներքո և ռեակցիոն խառնուրդին ֆենոլի քանակներ ավելացնելիս։ Առանձին ուսումնասիրվել է ֆենոլի ֆոտոքայքայումը նույն ճառագայթների ազդեցության ներքո (ռեակցիան ըստ ֆենոլի կոնցենտրացիայի և ճառագայթների ինտենսիվության առաջին կարգի է)։ Կատարված էքսպերիմենտները և հաշված տվյալները ցույց են տալիս, որ ռեակցիայի ընթացքում ֆենոլի կուտակման կորի վերը նկարագրած տեսքը ֆենոլի առաջացման և ֆոտոքայքայման ռեակցիաների մրցակցության արդյունք է։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. Н. Семенов*, „О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности", Изд. АН СССР, Москва, 1958 г.
2. *В. Я. Штерн*, „Механизм окисления углеводородов в газовой фазе". Изд. АН СССР, Москва, 1960 г.
3. *И. И. Иоффе*, Сборник „Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности". Изд. АН СССР, 1955 г., стр. 232.
4. *R. G. Norlsch, G. W. Taylor*, Proc. Roy. Soc. A 234, 160 (1956).
5. *S. H. Burgoyne, T. L. Tang, D. M. Newitt*, Proc. Roy. Soc. A 174, 379 (1940).
6. *R. N. Pease*, Egutlibrium and Kinetics of Gas. Reactions. Princeton (1942).
7. *S. H. Burgoyne*, Proc. Roy. Soc. A 174, 394 (1940).

8. *J. Amiel*, C. r., 196, 1122, 1899 (1933); 197, 984 (1933); Ann. Chim. (II) 7, 70 (1937).
9. *И. И. Иоффе, Н. А. Соколова*, ЖПХ, 18, 273 (1945).
10. *А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 60, 607 (1948). 64, 413 (1949). *J. A. Gray*, J. Chem. Soc. 1952, 3150. *Н. В. Фок*, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ, АН СССР. *А. А. Манташян*, Кандидатская диссертация, Москва, Институт Нефтехимического синтеза АН СССР.
11. *H. J. F. Angus, J. McDonald Blair* and *D. Bryce-Smith*, J. Chem. Soc.. 1960, 2003.
12. *J. Loeff* and *G. Stein*, J. Chem. Soc. 1963, 2623.
13. *Е. И. Гилем, Е. Ф. Штерн*, „Электронные спектры поглощения органических соединений", ИЛ, 1957, Москва.
14. *А. Мейер* и *Э. Зейтц*, „Ультрафиолетовое излучение". ИЛ. Москва, 1952.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

УДК 546.11+547.233

Взаимодействие атомарного водорода с диметил- и триметиламинами

К. Т. Оганесян и А. Б. Налбандян

Исследовано влияние добавок диметил- и триметиламинов на горение стехиометрической смеси водорода с кислородом. Установлено, что триметиламин является лучшим ингибитором, чем диметиламин. На основании экспериментальных данных получены следующие значения эффективных констант скорости реакции H+амин:

(а) $K_{H+(CH_3)_2NH} = (0{,}27 \pm 0{,}10)\cdot 10^{-10}\, e^{-\frac{10800\pm 700}{RT}}\ \frac{см^3}{мол\cdot сек}$,

(б) $K_{H+(CH_3)_3N} = (1{,}22 \pm 0{,}45)\cdot 10^{-10}\, e^{-\frac{11800\pm 700}{RT}}\ \frac{см^3}{мол\cdot сек}$.

Из сравнения констант скорости следует, что при переходе от диметиламина к триметиламину имеет место рост предэкспоненциального множителя и энергии активации. Малая E для случая $H+(CH_3)_2NH$ по сравнению с таковой для триметиламина, вероятно, обусловлена наличием слабой связи N—H. Необходимы дальнейшие исследования для раздельного определения констант скорости отрыва водородных атомов из групп CH_3 и NH в диметиламине при атаке их атомарным водородом.

Исследованию кинетики и механизма реакций атома водорода с аминами посвящено очень мало работ, причем, в подавляющем большинстве эксперименты проводились при сравнительно низких температурах [1].

Однако, такие важные процессы, как горение и окисление идут обычно при температурах в несколько сот градусов. Поэтому, существенно находить кинетические параметры и, в первую очередь, константы скорости элементарных актов взаимодействия атомов H, O и других радикалов с различными веществами в условиях реально протекающих процессов. Кроме того, представляет интерес получить сравнительные данные о характере влияния замещения атомов водорода в аминах на некоторые функциональные группы с точки зрения установления их реакционной способности.

В этом отношении исключение составляют реакции метильного радикала, относительно которых имеется ряд подробных исследований, в том числе с первичными, вторичными и третичными аминами [2]. В настоящей работе приводятся результаты определения отсутствующих в литературе констант скорости элементарных реакций атома H с аминами методом нижнего предела воспламенения.

Методика проведения эксперимента описана в работах [3—5]. Температура опытов варьировалась в интервале 590—690°С. Реактором служил кварцевый сосуд ($d = 80$ *мм*, $l = 195$ *мм*), покрытый окисью магния, что обеспечивает гетерогенный обрыв цепи в диффузионной области [3—4]. Общепринятый механизм окисления водорода [6] вблизи нижнего предела воспламенения следует дополнить элементарным актом взаимодействия атомов H с молекулой диметил- и триметиламина, так как в исследованиях была использована стехиометрическая смесь $2H_2 + O_2$, содержащая различные добавки аминов, являющихся ингибиторами окисления водорода.

Механизм горения смеси $2H_2 + O_2 + X\,\%\ (CH_3)_2NH$ может быть представлен следующими элементарными реакциями:

$$OH + H_2 = H_2O + H, \tag{1}$$

$$H + O_2 = OH + O\ , \tag{2}$$

$$O + H_2 = OH + H, \tag{3}$$

$$H + Ст \longrightarrow \text{обрыв}, \tag{4}$$

$$H + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>NH - \left[\begin{matrix} \xrightarrow{k'} H_2 + \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\dot{N} \\ \xrightarrow{k''} H_2 + \begin{matrix} \dot{CH_2} \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>NH \end{matrix}\right. . \tag{5}$$

В результате реакции (5), которая может идти по двум направлениям с константами скорости k' и k'', образуется молекулярный водород и одна из активных частиц, ведущих цепь—атом H, заменяется на менее реакционноспособный радикал. Такой процесс следует рассматривать как гомогенный обрыв цепей.

В случае триметиламина имеет место отрыв атомов водорода только из метильных групп, идущий по схеме:

$$H + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 - \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>N = H_2 + \begin{matrix} \dot{CH_2} \\ CH_3 - \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>N \quad [7]$$

Из условия горения на пределе для смеси $2H_2 + O_2$, содержащей добавки амина, имеем:

$$(O_2) = \frac{k_4}{2k_2}\left[1 + \frac{k_5\ (\text{амин})}{k_4}\right], \tag{I}$$

где k_i — константы скорости, (O_2) и (амин) — концентрации кислорода и амина.

Согласно уравнению (I) при введении в смесь водорода с кислородом какого-либо амина должно иметь место повышение первого предела воспламенения по сравнению с неингибированной реакцией. Действительно, на рисунках 1 и 2 представлены кривые, относящиеся

к смесям с различным содержанием аминов, которые оказываются тем выше над кривой первого предела стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$, чем больше их концентрация.

Уравнение (I) можно переписать в следующей форме [3]:

$$P \cdot P_{O_2} = \frac{(k_4^0)^{\text{амин}} \cdot T^{2,5}}{2 \cdot 0{,}97 \cdot 10^{19} k_2} \left[1 + \frac{0{,}97 \cdot 10^{19} k_3 \cdot P \; P_{\text{амин}}}{(k_4^0)^{\text{амин}} \cdot T^{2,5}} \right], \qquad \text{(II)}$$

где P, P_{O_2} и $P_{\text{амин}}$ — общее и парциальные давления кислорода и амина, $(k_4^0)^{\text{амин}}$ — постоянная при данных условиях величина. При заданной температуре, согласно (II), между $P \cdot P_{O_2}$ и $P \cdot P_{\text{амин}}$ должна быть прямолинейная зависимость. Данные на рисунках 3 и 4 подтверждают выполнение этой зависимости. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на соответствующие прямые линии.

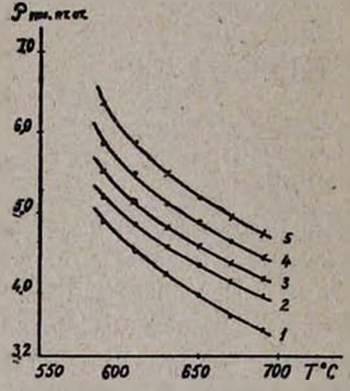


Рис. 1. Зависимость первого предела воспламенения от температуры для смесей $2H_2 + O_2 +$ $+ X\ \%$ $(CH_3)_2NH$. Значения X в %: *1* — 00; *2* — 1,25; *3* — 2,5; *4* — 3,75; *5* — 5,0.

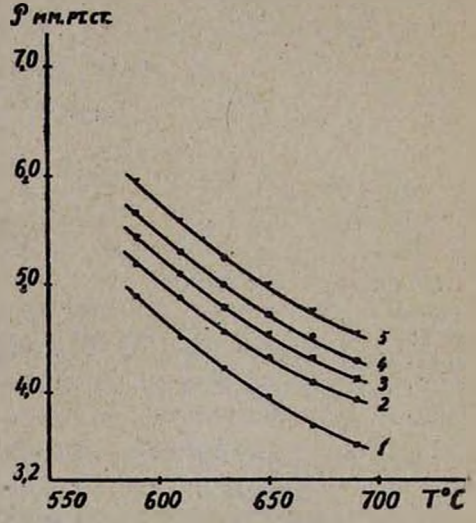


Рис. 2. Зависимость первого предела воспламенения от температуры для смесей $2H_2 + O_2 + X\ \%$ $(CH_3)_3N$. Значения X в %: *1* — 0,0; *2* — 0,5; *3* — 1,0; *4* — 1,5; *5* — 2,0.

Необходимые для расчета коэффициенты диффузии определялись по известному методу [8]. Из-за отсутствия данных о поперечниках сечения для указанных выше аминов, учитывая близость молекулярных весов, были использованы характеристики углеводородов пропана и бутана. Ввиду изменения коэффициента диффузии от состава смеси, величины $(k_4^0)^{\text{амин}}$ рассчитывались, исходя из среднего содержания амина в смесях.

В расчетах использованы:

$$(k_4^0)^{(CH_3)_2NH} = 0{,}082 \; \frac{\text{м.м}}{\text{сек} \cdot \text{град}^{3/2}}; \qquad (k_4^0)^{(CH_3)_3N} = 0{,}085 \; \frac{\text{м.м}}{\text{сек} \cdot \text{град}^{3/2}}.$$

Определив тангенс угла наклона прямых, равный $\frac{k_5}{2k_2}$, и отрезки, отсекаемые ими на оси ординат „a" $= \frac{(k_4^0)^{\text{амин}} \cdot T^{2,5}}{2 \cdot 0{,}07 \cdot 10^{19} k_2}$, нетрудно получить выражение:

$$\lg \frac{\operatorname{tg}\alpha \cdot T^{2,5}}{d} = \lg \frac{k_5^0 \cdot 0{,}97 \cdot 10^{19}}{(k_4^0)^{\text{амин}}} - \frac{E_5}{4{,}57\,T}, \qquad \text{(III)}$$

являющееся уравнением прямой линии в координатах $\lg \frac{\operatorname{tg}\alpha \cdot T^{2,5}}{d}$, $\frac{1}{T}$. Из наклона прямой легко определить E_5, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат $-k_5^0$.

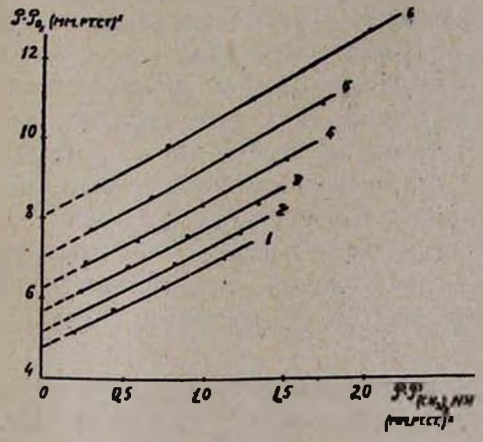


Рис. 3. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{(CH_3)_2NH}$ при различных температурах в °С: *1* —690; *2* — 670; *3* — 650; *4* — 630; *5* — 610; *6* — 590.

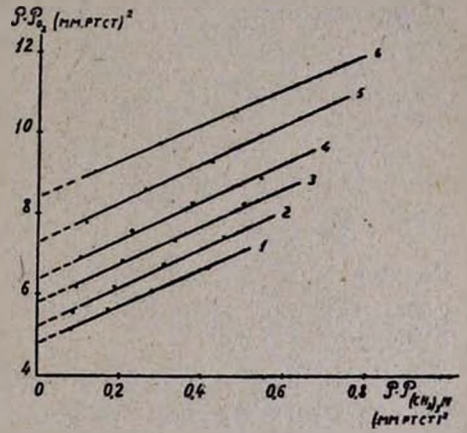


Рис. 4. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{(CH_3)_3N}$ при различных температурах в °С: *1*—690; *2* — 670; *3*—650; *4* — 630; *5* — 610; *6* — 590;

Соответствующие графики, построенные по уравнению III, представлены на рисунке 5. Значениями эффективных констант скорости, полученных из данных, представленных на рисунке 5, являются:

$$k_{H+(CH_3)_2NH} = (0{,}27 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-10}\, e^{-\frac{10600 \pm 700}{RT}} \ \frac{см^3}{сек},$$

$$k_{H+(CH_3)_3N} = (1{,}21 \pm 0{,}45) \cdot 10^{-10}\, e^{-\frac{11800 \pm 700}{RT}} \ \frac{см^3}{сек},$$

Если верны экспериментально найденные значения первых пределов и предложенный механизм, то должно быть соответствие между отрезками „a", отсекаемыми на оси ординат, и произведением $P \cdot P_{O_2}$ для „чистой" водород-кислородной смеси при данной температуре, когда концентрация амина в смеси равна нулю. Цифры, приведенные в

таблице, свидетельствуют о небольшом расхождении величин $P \cdot P_{O_2}$ и „a". В качестве примера взяты отрезки „a" для диметиламина.

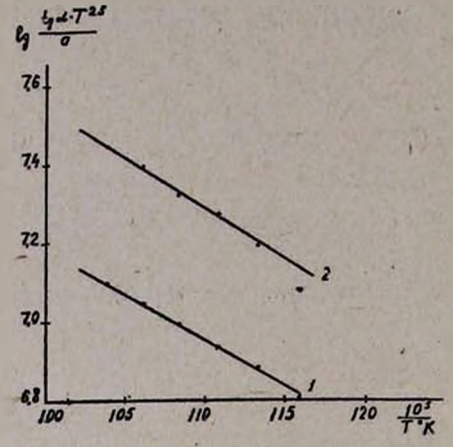


Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{\operatorname{tg}\alpha \cdot T^{2,5}}{a}$ от $\frac{1}{T}$

для смесей:

1 — $2H_2 + O_2 + X\ \%\ (CH_3)_2NH$

2 — $2H_2 + O_2 + X\ \%\ (CH_3)_3N$.

T°C	$P \cdot P_{O_2}$ мм²	a, мм⁻¹
670	4,60	4,96
650	5,30	5,53
630	6,00	6,14
610	6,80	7,01

Из сравнения полученных констант скорости видно, что при переходе от диметиламина к триметиламину имеет место рост как энергии активации, так и предэкспоненциального множителя. Однако, увеличение энергии активации перекрывается более быстрым ростом предэкспонента, и поэтому в целом скорость реакции H + триметиламин оказывается больше, чем скорость процесса H + диметиламин. Значит, как ингибитор горения водорода, триметиламин более эффективен, чем диметиламин.

По нашим данным затруднительно оценить характер изменения прочности связей или влияние замещения атома H на группу CH_3, потому что для этого требуется раздельное определение констант скорости k^{I} и k^{II} и их температурной зависимости.

В литературе нет достаточно надежных значений прочности связей C—H и N—H в простых аминах. Так например, исходя из теплот образования алкиламинорадикалов, полученных Дайбелером, Франклиным и Ризом [9] методом электронного удара, Мортимер [10] приводит вычисленные энергии связей N—H в аммиаке, метиламине и диметиламине, равные соответственно 107, 105 и 107 ккал/моль. С другой стороны, Керр, Секар и Тротман-Диккенсон [11] получают для этой же связи в диметиламине величину, равную 86,1 ккал/моль, т. е. данные сильно различаются. Меньшая энергия активации в случае реакции атома H с диметиламином, по сравнению с $E_{H+(CH_3)_2N}$ вероятно, обусловлена наличием слабой связи N—H в $(CH_3)_2NH$ или же упрочнением связи углерод-водород при замене водорода в диметиламине на метильную группу. Ввиду того, что опыты проводились при высоких температурах, атомарный водород мог реагировать с водородами групп CH_3 и N—H. Необходимо провести более тщательные

исследования этих элементарных реакций с использованием дейтероаминов, чтобы сделать более определенные выводы о месте атаки.

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 28 XII 1965

ԱՏՈՄԱՅԻՆ ՋՐԱԾՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼ- ԵՎ ՏՐԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Կ. Տ. Հովհաննիսյան և Ա. Ռ. Նալբանդյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլ- և տրիմեթիլամինների առկայության ներգործությունը ջրածնի և թթվածնի ատեխիոմետրիական խառնուրդի այրման վրա։ Ցույց է տրված, որ տրիմեթիլամինը ավելի լավ ինհիբիտոր է, քան դիմեթիլամինը։ Փորձնական տվյալների հիման վրա ստացված են H + + ամին ռեակցիայի արագության էֆեկտիվ հաստատունների հետևյալ արժեքները.

$$(ա)\qquad K_{H+(CH_3)_2NH} = (0{,}27 \pm 0{,}10)\cdot 10^{-10}\, e^{-\frac{10600+700}{RT}} \quad \frac{սմ^3}{մոլեկ\cdot վրկ.},$$

$$(բ)\qquad K_{H+(CH_3)_3N} = (1{,}22 \pm 0{,}45)\cdot 10^{-10}\, e^{-\frac{11800+700}{RT}} \quad \frac{սմ^3}{մոլեկ\cdot վրկ.},$$

Արագության հաստատունների համեմատումից երևում է, որ դիմեթիլամինից տրիմեթիլամինին անցնելիս մեծանում է ակտիվացման էներգիան և նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչը։

$H + (CH_3)_2NH$ *ռեակցիայի դեպքում* $H + (CH_3)_3N$ *ռեակցիայի համեմատությամբ ակտիվացման ավելի փոքր էներգիան, հավանաբար, պայմանավորված է* N—H *թույլ կապի առկայությամբ։* CH_3 *և* NH *խմբերից ջրածնային ատոմների պոկման արագության հաստատունների որոշման համար անհրաժեշտ են հետագա ուսումնասիրություններ։*

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. J. Emeleys, L. J. Lolley* J. Chem. Soc. 1935, 929. *H. J. Emeleys, H. S. Taylor,* J. Am. Chem. Soc. 53, 3370 (1931). *O. C. Wetmore,* J. Chem. Phys. 12, 61 (1944). *C. H. Bamford,* J. Chem. Soc. 1939, 17; *Z. M. George, A. N. Wright, C. A. Winkler,* Can. J. Chem. 36, 593 (1958). *A. N. Wright, J. W. S. Jamieson, C. A. Winkler,* J. Phys. Chem. 26, 513 (1958).
2. *R. K. Brluton,* Can. J. Chem. 38, 631 (1960); *P. Gray, A. Lones, I. C. I. Thynne,* Trans. Far. Soc. 61, 474 (1965); *A. F. Trotman-Dickenson. E. V. R. Steacle,* J. Chem. Phys. 19, 169 (1951).
3. *В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян,* Кинетика и катализ 2, 340 (1961).
4. *В. В. Азатян,* Диссертация ИХФ АН СССР, 1963.

5. *К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян,* ДАН АрмССР 30, 159 (1965).
6. *А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский,* „Механизм окисления и горения водорода", АН СССР 1948. *B. Lewis, G. von Elbe,* „Combustion Flames and Explosion of Gases" New York, 1951. *Н. Н. Семенов,* „О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности". АН СССР 1958.
7. *Н. Н. Семенов,* „Цепные реакции". М—Л 1934.
8. *С. Чемпен, Г. Коулинг,* „Металлическая теория неоднородных газов". М. 1960; *Дж. Гиршфельдер,* „Молекулярная теория газов и жидкостей". Москва, 1961.
9. *V. H. Dibeler, J. L. Franklin, R. M. Reese,* J. Am. Chem. Soc. 81, 68 (1959).
10. *К. Мортимер,* „Теплоты реакций и прочность связей" Москва, 1964.
11. *J. A. Kerr, R. G. Sekhar, A. F. Trotman—Dickenson,* J. Chem. Soc. 1963, 3217.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Ն. Ն. Սեմյոնով (ծննդյան 70-ամյակի առթիվ) 77

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Ա. Ի. Գորոյկովա, Վ. Վ. Վոեվոդսկի, Ա. Բ. Նալբանդյան — *Բրոմաջրածնի և բրոմի ներկայությամբ պրոպանի օքսիդացման մեխանիզմի առանձնահատկությունները։ I. Պրոպիլի և իզոպրոպիլի հիդրոպերօքսիդների փոխազդեցությունը բրոմջրածնի և բրոմի հետ գազային փազում* 83

Ա. Ի. Գորոյկովա, Վ. Վ. Վոեվոդսկի, Ա. Բ. Նալբանդյան — *Բրոմաջրածնի և բրոմի ներկայությամբ պրոպանի օքսիդացման մեխանիզմի առանձնահատկությունները։ II. Բրոմաջրածնի հետ RO_2 փոխներգործության արագության հաստատունի մեծության գնահատումը* 89

Ա. Ի. Գորոյկովա, Վ. Վ. Վոեվոդսկի, Ա. Բ. Նալբանդյան — *Բրոմջրածնի և բրոմի ներկայությամբ պրոպանի օքսիդացման մեխանիզմի առանձնահատկությունները։ III. Պրոպանի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը Br_2-ի ներկայությամբ* 96

Ա. Մ. Մարկևիչ — *Ոչիզոթերմիկ պրոցեսների թեորիայի հարցի շուրջը I.* 111

Բ. Մ Սողոմոնյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Հ. Հ. Չալթիկյան — *Տրիէթանոլամինի ներկայությամբ բենզոիլի պերօքսիդի քայքայման արագությունը խառը լուծիչներում* 123

Ն. Մ. Բեյլերյան, Ֆ. Հ. Կարապետյան, Հ. Հ. Չալթիկյան — *Բենզոլային լուծույթներում բենզոիլի պերօքսիդի և բենզիլամինի միջև ընթացող ռեակցիայի կինետիկան* 128

Գ. Ա. Սաչյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — *Էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսի մեթոդով ծծմբաջրածնի նոսրացրած բոցում ատոմային ջրածնի ու թթվածնի և ռեակցիայի պրոդուկտների վարքի ուսումնասիրությունը* 135

Գ. Լ. Գրիգորյան Ա. Հ. Մանթաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — *Բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը գազային փազում, սենյակի ջերմաստիճանում* 140

Կ. Տ. Հովհաննիսյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — *Ատոմային ջրածնի փոխազդեցությունը դիմեթիլ- և տրիմեթիլամինների հետ* 150

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Н. Н. Семенов (к 70-летию со дня рождения) 77

Общая и физическая химия

А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян — Особенности механизма окисления пропана в присутствии бромистого водорода и брома. I. Взаимодействие гидроперекисей пропила и изопропила с бромистым водородом и бромом в газовой фазе 83

А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян — Особенности механизма окисления пропана в присутствии бромистого водорода и брома. II. Оценка величины константы скорости взаимодействия радикала RO_2 с бромистым водородом 89

А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян — Особенности механизма окисления пропана в присутствии бромистого водорода и брома. III. Фотохимическое окисление пропана в присутствии Br_2 96

А. М. Маркевич — К теории неизотермических процессов. I. 111

Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян — Скорость распада перекиси бензоила в присутствии триэтаноламина в смешанных растворителях 123

Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян — Кинетика реакции перекиси бензоила с бензиламином в бензольных растворах 128

Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян — Изучение поведения атомов водорода и кислорода и продуктов реакции методом ЭПР в разреженном пламени окисления сероводорода 135

Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян — Фотохимическое окисление бензола в паровой фазе при комнатой температуре 140

К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян — Взаимодействие атомарного водорода с диметил- и триметиламинами 150