

К. И. ИВАНОВ, В. К. САВИНОВА и Е. Г. МИХАЙЛОВА

**О МЕХАНИЗМЕ УСКОРЕНИЯ И ЗАМЕДЛЕНИЯ АВТООКИСЛЕНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДОВ****II. Влияние ускорителей и замедлителей автоокисления на образование органических перекисей***(Представлено академиком С. С. Наметкиным 22 VII 1939)*

Установленное нами отсутствие определенного направления и скольконибудь значительной активности в воздействии ингибиторов автоокисления углеводородов на реакцию теплового разложения гидро- и оксиметилперекисей тетрагидронафта в органических растворителях, а также некоторые другие наблюдавшиеся нами факты, как например, одинаковое в ряде случаев влияние на этот процесс анти- и продетонаторов (сообщение I) привели к мысли исследовать действие всех этих веществ на более раннюю стадию окислительного процесса—на реакцию первоначального образования перекисей при автоокислении углеводородов.

С этой целью было испытано влияние этих веществ, а также нафтенатов Fe и Mn, на скорость образования той же гидроперекиси тетрагидронафта при низкотемпературном окислении тетралина молекулярным кислородом. Реакция эта [кинетика и механизм ее были недавно исследованы С. Медведевым и А. Подъяпольской <sup>(1)</sup>] протекает при низких температурах лишь до стадии образования гидроперекиси  $C_{10}H_{11}-OO-H$  <sup>(2)</sup>.

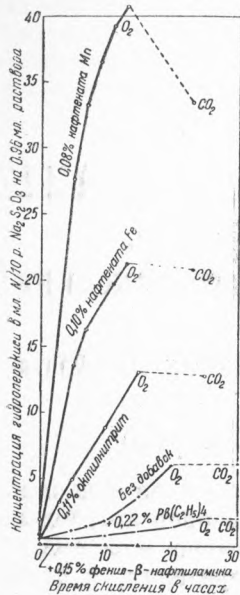
Таким образом, в этих условиях можно рассчитывать проследить влияние катализаторов автоокисления именно на реакцию первоначального образования перекиси, не осложненную в значительной мере, как это обычно бывает, одновременным ее распадом.

Прибор, в котором проводилось окисление тетралина, представлял собой цилиндрический сосуд (диаметром 20 мм и длиной 325 мм) с пришлифованным к нему вверху мощным обратным холодильником; снизу впаяна трубка для подвода окисляющего газа. На основании предварительных опытов окисления в этом приборе чистого тетралина, мы установились на следующих условиях процесса, обеспечивающих достаточную скорость образования гидроперекиси и удовлетворительную сходимость результатов: барботирование 20 г углеводорода при 70° чистым сухим кислородом со скоростью 250 мл в 1 мин.

Приборы, содержащие по 20 г раствора испытуемых катализаторов в чистом перегнанном тетралине ( $d_4^{15}=0.972$ ;  $n_D^{19}=1.5418$ ) помещались в водяную баню, в которой поддерживалась температура  $70\pm 0.5^\circ$ , и через них пропусклся ток сухого  $O_2$ . Через определенные промежутки времени

отбирались пробы по 0.96 мл, в которых определялось содержание гидроперекиси иодометрическим методом. Каждая серия опытов с катализаторами сопровождалась для сравнения окислением применявшегося образца чистого тетралина (в отсутствие катализаторов).

На фиг. 1 приведены кривые, выражающие зависимость скорости образования гидроперекиси от присутствия некоторых из испытанных катализаторов; на оси абсцисс отложена продолжительность окисления тетралина в часах, а на оси ординат нарастание концентрации гидроперекиси, выраженное в миллилитрах 0.1 N раствора тиосульфата на 1 мл (точнее на 0.96 мл) раствора.



Фиг. 1. Влияние некоторых положительных и отрицательных катализаторов автоокисления углеводородов, а также анти- и протеконаторов на скорость образования гидроперекиси C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>—OO—H при окислении тетралина (70°)

Чтобы проверить, имеет ли место одновременно с образованием гидроперекиси частичное разложение ее при температуре опыта (70°), нагрев после окончания окисления некоторое время продолжался, но при этом барботирующий кислород заменялся углекислым газом. Определение по прошествии некоторого времени активного кислорода в реакционной смеси (пунктирные продолжения кривых на фиг. 1) показывает, что при окислении тетралина в отсутствие добавок, а также в присутствии замедлителей образования гидроперекиси, разложение последней не происходит. Ускорители же ее образования—октилнитрит и особенно нафтенаты Fe и Mn—вызывают некоторое разложение появившейся гидроперекиси; таким образом, абсолютное их влияние на скорость образования должно быть в этих случаях еще более эффективным, чем это показывают кривые.

Наглядное сравнение влияния всех испытанных веществ на образование C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>—OO—H при автоокислении тетралина дает фиг. 2; она построена по тому же принципу, что и приведенные в I сообщении сравнительные диаграммы, объединяющие данные исследования действия катализаторов на распад перекисей.

Полученные результаты показывают следующее.

1. Ингибиторы жидкофазного автоокисления углеводородов (гидрохинон, резорцин, α-нафтол, фенил-р-аминофенол, фенил-β-нафтиламин и α-нафтиламин) чрезвычайно сильно замедляют первоначальное образование гидроперекиси тетрагидронафтила при окислении тетралина, практически полностью прекращая появление ее в пределах изученной нами продолжительности окисления.

2. Считающиеся положительными катализаторами автоокисления углеводородов нафтенаты Fe и Mn являются исключительно активными ускорителями образования гидроперекиси. В присутствии, например, 0.08% нафтената Mn перекись образуется в количестве, в 14 раз большем, чем при окислении чистого тетралина в течение того же времени (13 час.).

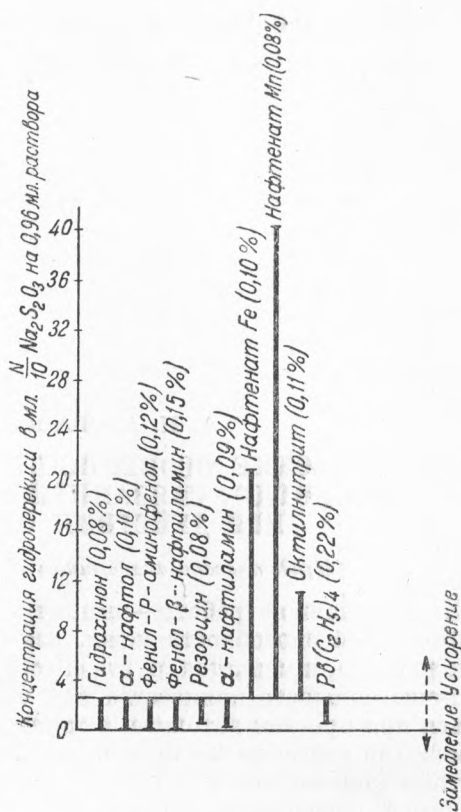
3. Тетраэтилсвинец значительно тормозит, а октилнитрит активно ускоряет образование C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>—OO—H при окислении тетралина.

4. Сопоставление этих данных с результатами исследования воздействия тех же веществ на распад той же гидроперекиси C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>—OO—H, а также оксиметилперекиси C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>—OO—CH<sub>2</sub>OH в органических растворителях, приведенными в I сообщении, позволяет констатировать:

а) отсутствие параллелизма между известным из литературы направлением (а также активностью) действия испытанных катализаторов на окисляемость углеводородов и характером влияния их на скорость распада исследованных (в том числе образующихся при автоокислении) перекисей;

б) наличие полного параллелизма между направлением действия этих же веществ на общую скорость окислительного процесса и характером влияния их на скорость реакции образования перекисей при автоокислении.

Отсюда может быть сделан вывод, что механизм действия ускорителей и замедлителей автоокисления углеводородов на окислительный процесс (во всяком случае, когда последний протекает при относительно низких температурах в жидкой фазе), заключается не во влиянии их на реакцию распада промежуточно образующихся перекисей согласно распространенным представлениям, в частности развитым Мурё, Ямада и др., а в основном на реакцию первоначального возникновения этих перекисей в процессе автоокисления.



Фиг. 2. Сравнение влияния положительных и отрицательных катализаторов автоокисления углеводородов, а также антипродетонаторов на образование гидроперекиси  $C_{10}H_{11}-OO-H$  при окислении тетралина кислородом при  $70^\circ$  (в течение около 13 час.)

Всесоюзный теплотехнический институт  
Москва

Поступило  
23 VII 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- С. Медведев, Acta Physicochimica URSS, 9, № 3-4, 395 (1938).
- Н. Носк и W. Susemihl, Ber. 66, 61 (1933).

БИБЛИОТЕКА  
ПЕРИОДИКА