

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 30 XII 1946)

Изучению кинетики окисления ацетальдегида посвящено несколько исследований. Наибольшей известностью пользуются работы Боденштейна (1,2), в которых, наряду с формальной картиной протекания реакции, приводятся также данные по анализу продуктов превращения и дается схема процесса. Если исследовать ход реакции по изменению давления, то получаемые при этом кинетические кривые имеют своеобразную форму — давление сначала падает, а затем, пройдя через минимум, начинает возрастать. Падение давления наблюдается во всех случаях, рост — в зависимости от состояния поверхности реакционного сосуда и температуры, при которой проводится реакция. Боденштейн объяснил падение давления образованием, в качестве главного продукта реакции, гидроперекиси ацетила ( $\text{CH}_3\text{COOOH}$ ) и, частично, уксусной кислоты, а рост давления — распадом гидроперекиси на уксусную кислоту,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , воду, предельные и непредельные углеводороды. Считая реакцию, связанную с расходом гидроперекиси ацетила, побочной, мешающей реакцией, Боденштейн и другие авторы (3, 4) ограничились детальным исследованием лишь первой стадии превращения.

Нам представлялось существенным рассмотреть процесс окисления ацетальдегида в целом.

В стеклянном сосуде, промытом хромовой смесью и водой, мы получили при температурах выше  $150^\circ\text{C}$  реакцию, сопровождающуюся падением и ростом давления и протекающую с достаточной скоростью. На рис. 1 кривая 1 воспроизводит кинетическую кривую процесса, снятую по изменению давления, для смеси  $\text{CH}_3\text{CHO} + 0,75\text{O}_2$  при начальном давлении  $P_0 = 100$  мм Hg и  $T = 170^\circ\text{C}$ .

Имея в виду удобство дальнейшего описания реакции, мы вводим обозначения:  $\Delta P_m^-$  — максимальная глубина падения давления,  $\Delta P_m^+$  — максимальный прирост давления над минимумом,  $t_m$  — время достижения минимума давления. В данном случае  $\Delta P_m^- = 23,4$  мм Hg;  $\Delta P_m^+ = 14,1$  мм Hg;  $t_m = 160$  сек.

Состав реагирующей смеси в каждый данный момент превращения устанавливался с помощью химического анализа части смеси, выпускаемой в холодный объем („закалка“). Для этого смесь, выпущенная из реакционного сосуда, медленно просасывалась через ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, а затем в ловушку, отнятую от установки, добавлялась вода, и раствор подвергался анализу на перекиси, кислоту и альдегид обычными методами. Были установлены соотношения, позволяющие по данным анализа вычислить парциальные давления соответствующих компонент смеси в реакционном сосуде. Для определения количества кислорода, а также газовых продуктов реакции:

$\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , предельных углеводородов использован газоанализатор типа Орс с микробюреткой.

На рис. 1 приведены результаты анализов: кривая 2 — изменение концентрации ацетальдегида, 3 — кислорода, 4 — гидроперекиси ацетилла, 5 — уксусной кислоты.

Таким образом, изменение концентрации перекиси описывается кривой с максимумом, типичной для концентрации промежуточного

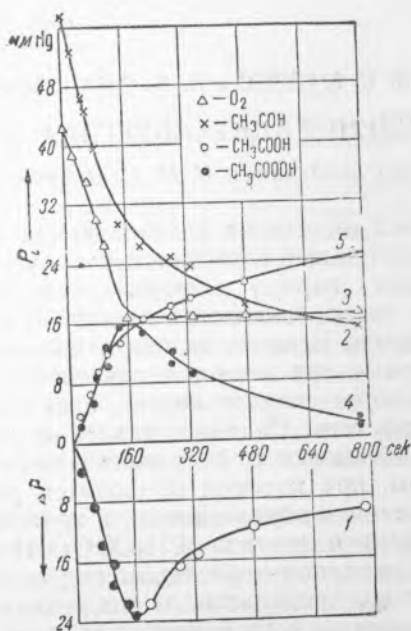


Рис. 1

продукта. Так обстоит дело, если рассматривается весь ход реакции а не только первая ее фаза.

Количество уксусной кислоты все время растет. Количество ацетальдегида плавно убывает. Концентрация кислорода меняется до точки минимума давления, а затем остается неизменной во весь период роста давления.

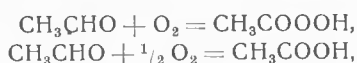
Во всех точках ветви  $\Delta P^-$  нам не удалось обнаружить никаких газовых продуктов реакции, и только в точке  $\Delta P_m^-$  мы нашли небольшие количества  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Зато по ветви  $\Delta P^+$  количество газовых продуктов все время растет, причем в точке  $\Delta P_m^+$  определяется, кроме значительных количеств  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , также этан и, повидимому, образуется вода.

Из данных газового анализа следует, что реакция, связанная с образованием газов, начинает идти сколько-нибудь заметно лишь вблизи точки минимума.

Весьма правдоподобно, что сама формула кинетической кривой, снятой по давлению, отражает конкуренцию двух реакций, сопровождающихся противоположными по закону изменениями давления.

Нельзя не обратить внимания на соотношения, которые имеют место между изменением давления в ходе реакции и количествами получающихся продуктов превращения. В первой стадии превращения, связанной с падением давления, образуются главным образом

перекись и кислота. Поскольку имеют место стехиометрические соотношения:



в каждой точке на ветви  $\Delta P^-$  должно быть выдержано равенство:

$$\Delta P^- = P_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \frac{1}{2}P_{\text{CH}_3\text{COOH}}.$$

В данном случае это равенство выдерживается весьма хорошо — точки вдоль ветви  $\Delta P^-$  на рисунке получены как сумма парциальной упругости перекиси и половины упругости паров уксусной кислоты. Однако мы не склонны придавать этому соответствию решающего значения, так как и в данных предыдущих авторов и среди наших собственных опытов всегда можно было найти примеры отклонений в обе стороны. Тем не менее, этот вопрос также заслуживает специального обсуждения, так как несоответствия между изменением давления и составом продуктов, определяемым аналитически, в зависимости от условий опыта могут принимать столь резко выраженный характер, что требуют новых предположений относительно механизма процесса.

Существенно, что практически во всех случаях на всей ветви  $\Delta P^-$ , включая точку  $\Delta P_m^-$ , сумма количеств альдегида, кислоты и перекиси дает величину, близкую к 100% (причем всегда с превышением, но не больше 5—10%).

Из рассмотрения картины распределения компонент в реагирующей смеси вытекает одно важное следствие. На ветви роста давления реагируют только два компонента — перекись и альдегид, причем в результате этого взаимодействия образуются, кроме уксусной кислоты, продукты глубокого окисления — CO, CO<sub>2</sub>, предельные углеводороды и, повидимому, вода. В ходе этого взаимодействия кислород не принимает участия. Таким образом, мы имеем здесь дело с отчетливо выраженной стадией окисления перекисью.

Видно, что одна молекула перекиси окисляет одну молекулу альдегида (на ветви  $\Delta P^+$  расходуется 13,8 мм Hg перекиси и 13,5 мм Hg альдегида).

Перекись и альдегид, вступающие в реакцию на ветви  $\Delta P^+$ , образуют уксусную кислоту и газовые продукты. Разность между давлением в реакционном сосуде и суммой перекиси, альдегида, кислоты и кислорода дает в каждой точке количество газовых продуктов. Эти газовые продукты вместе с образовавшейся на  $\Delta P^+$  кислотой компенсируют исчезновение перекиси и альдегида и обуславливают наблюдающийся рост давления. Можно, пользуясь данными анализа, рассчитать величину прироста давления и сопоставить ее с наблюдаемой. Точки на ветви  $\Delta P^+$  найдены именно таким способом из данных анализа, считая, что  $\Delta P^+$  пропорционально количеству газовых продуктов.

Обращает также внимание тот факт, что реакция заканчивается, не израсходовав исходных веществ (в точке  $\Delta P_m^+$  остается 27% непрореагировавшего альдегида и 39% кислорода, считая от начальных). Еще больший интерес представляет факт прекращения реакции при больших концентрациях исходных веществ в тех случаях, когда реакция идет только с падением давления (ср., например, данные Пиза (4), где 40—50% альдегида остается незатронутыми реакцией). Эти обстоятельства, почему-то не отмеченные никем из прежних авторов, повидимому, указывают на наличие в механизме реакции окисления альдегида каких-то предельных явлений.

Таким образом, в реакции окисления ацетальдегида мы получаем новый отчетливый пример, подтверждающий перекисную теорию процессов медленного окисления, данную акад. А. Н. Бахом.

Этот пример представляет тем больший интерес, что температура, при которой мы наблюдаем явление, есть средняя между биологическими температурами и теми, с которыми приходится иметь дело, например, при окислении насыщенных углеводов. Реакция окисления ацетальдегида, протекающая в весьма широком интервале температур (начиная от комнатной), является удобным объектом, на котором можно выяснить переходные ступени, связывающие механизм классических окислительных процессов, идущих при низких температурах, и цепной механизм реакций окисления при средних и высоких температурах. Интерес к установлению этой связи был, как известно, неоднократно подчеркнут как самим А. Н. Бахом<sup>(5)</sup>, так и недавно А. И. Опариным и Д. М. Михлиным<sup>(6)</sup>.

Лаборатория кинетики промежуточных  
веществ Института химической физики  
Академии Наук СССР

Поступило  
30 XII 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> M. Bodenstein, Sitzungsber. Preuss. Akad., 3, 73 (1931). <sup>2</sup> M. Bodenstein, Rec. Trav. Chim. Pays.-Bas., 59, 480 (1940). <sup>3</sup> W. H. Hatcher, E. W. Steacie and F. Howland, Can. J. Res., 7, 149 (1932). <sup>4</sup> R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 55, 2753 (1933). <sup>5</sup> А. Н. Бах, Успехи химии, 3, 177 (1934). <sup>6</sup> А. И. Опарин и Д. М. Михлин, Тр. совещ., посвящен. 50-летию перекисной теории медленного окисления и роли А. Н. Баха в развитии отечественной биохимии, М.—Л., 1946.