

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. НАЛБАНДЯН

**ФОТОХИМИЧЕСКОЕ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ РТУТЬЮ
ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНА**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 24 III 1949)

Как и в случае исследования промежуточных продуктов фотохимической, сенсibilизированной ртутью реакции окисления метана (1), продукты неполного окисления этана изучались на струевой установке.

Реагирующая смесь, содержащая 10% этана и 90% кислорода, предварительно при 80° насыщалась парами ртути и затем пропусклась через кварцевый реакционный сосуд, изготовленный в виде гребенки, состоящей из четырех одинаковых трубок диаметром 4,5 мм. Реакционный сосуд помещался в электрическую печь, имеющую продольную щель. Облучение смеси осуществлялось через эту щель светом кварцевой ртутной лампы.

Продукты реакции определялись путем химического и газового анализа. Анализом было установлено, что в исследованном интервале объемной скорости струи реагирующего газа (1—45 см³/мин.) основными углеродсодержащими продуктами реакции являются окись и двуокись углерода и альдегиды. Полученная зависимость выхода этих продуктов от скорости V струи изображена на рис. 1. Данные относятся к 100 см³ пропущенного этана. Опыты проводились при 310° и при давлении смеси $p = 50$ мм рт. ст.

При исследованной минимальной скорости струи $V = 0,61$ см³/мин. было обнаружено 8,1 см³ альдегидов, 29 см³ окиси углерода и 12,3 см³ двуокиси углерода. По мере увеличения скорости струи выход окиси и двуокиси углерода резко уменьшается, и при $V = 13$ см³/мин. эти вещества в продуктах окисления уже не обнаруживаются. Из рис. 1 видно, что с увеличением скорости струи выход альдегидов вначале, немного растет, а затем начинает плавно спадать, доходя до величины 1 объемного % от пропущенного этана при скорости струи $V = 42$ см³/мин.

Большой интерес представляло выяснение индивидуальной природы альдегидов и количественное определение каждого из них в отдель-

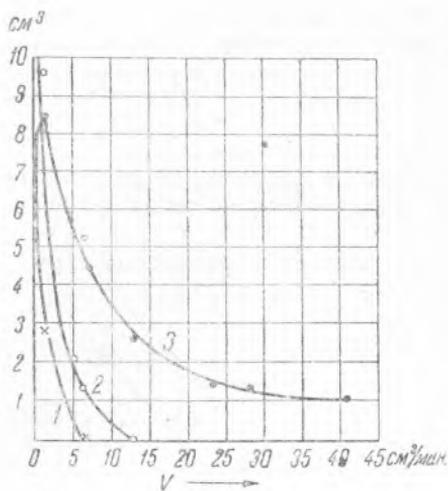


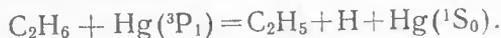
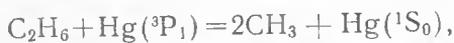
Рис. 1. Зависимость выхода двуокиси углерода (1), окиси углерода (2) и альдегидов (3) от объемной скорости струи

сти в зависимости от скорости струи. С этой целью альдегиды, полученные при различных скоростях струи, были подвергнуты полярографическому анализу, результаты которого приведены в табл. 1.

Таблица 1
Количественное определение альдегидов методом полярографического анализа конденсата (пропущено 22 см³ этана)

Объемная скорость V в см ³ /мин.	Количество образовавшегося формальдегида [Ф] в см ³	Количество образовавшегося ацетальдегида [А] в см ³	Отношение формальдегида к ацетальдегиду [Ф]/[А]
1,84	2	0,35	5,56
7,35	1,02	0,22	4,67
42	0,24	0,05	4,80

Как видно из табл. 1, промежуточными продуктами окисления этана являются формальдегид и ацетальдегид. Отношение между этими веществами при изменении скорости струи более чем в 20 раз остается постоянным — равным примерно 5. Одновременное появление двух различных альдегидов, отношение между которыми не зависит от объемной скорости струи, указывает на то, что и формальдегид, и ацетальдегид получаются в результате одинаковых реакций отличных по своей природе начальных активных центров с кислородом. Такими начальными центрами являются как метильные, так и этильные радикалы, образующиеся в результате столкновения возбужденных атомов ртути с этаном:



Судя по полученным результатам, расщепление этана на два метильных радикала происходит легче, чем на этильный радикал и атом водорода. Воспользуемся полученным постоянным отношением между альдегидами и рассчитаем, учитывая размеры реакционного сосуда и ширину зоны освещения, по данным рис. 1

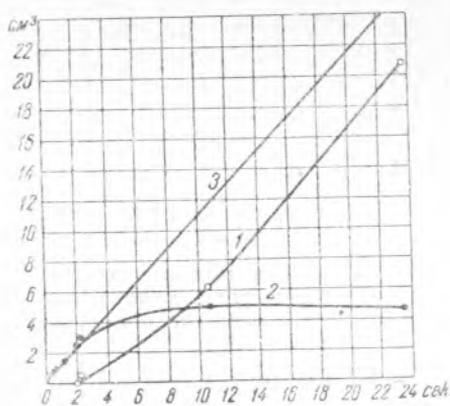


Рис. 2. Выход окиси и двуокиси углерода (1) и альдегидов (2) и количество израсходованного этана (3) в зависимости от времени пребывания смеси в зоне освещения

зависимость выхода альдегидов, окиси и двуокиси углерода от времени t пребывания реагирующей смеси в зоне освещения. Результаты такого подсчета изображены на рис. 2. Кривая 1 представляет выход полусуммы окиси и двуокиси углерода в зависимости от t , кривая 2 — выход альдегидов, рассчитанный на молекулу, содержащую 2 атома углерода. Прямая 3, построенная по нескольким начальным точкам, изображает количество израсходованного в реакции этана. Из рис. 2 видно, что при t , равном от 0,35 до 2 сек., окисленный этан почти целиком превращается в альдегиды. По мере увеличения t альдегиды, обнаруживаемые в продуктах реакции, перестают расти по линейному закону, зато начинают появляться окись и дву-

414

окись углерода, полусумма которых в точности равна убыли альдегидов. Анализ полученных данных с очевидностью показывает, что окись и двуокись углерода являются производными продуктами, образующимися при дальнейшем окислении и распаде альдегидов.

Для того чтобы выяснить природу исследуемой реакции (является ли реакция цепной или нет), были проведены специальные опыты по определению выхода альдегидов в зависимости от температуры при сохранении остальных параметров (давление, время пребывания в зоне освещения, интенсивность света, количество пропущенной смеси и др.) постоянными. Время пребывания было выбрано таким, при котором в продуктах реакции при 310° окись и двуокись углерода не обнаруживаются. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость выхода альдегидов от температуры при $t = 0,82$ сек. (рассчитана на 238 см³ пропущенного этана)

Т в °С	Выход альдегидов в см ³
25	0,08
190	1,26
310	3,80

Из этих данных следует, что при повышении температуры от 25 до 310° выход альдегидов растет примерно в 50 раз, что является однозначным указанием на цепной характер фотохимического окисления этана.

Изучение влияния интенсивности света на выход альдегидов при $V = 40$ см³/мин. показало, что количество образующихся альдегидов при постоянном времени освещения пропорционально корню квадратному от интенсивности света (рис. 3). Отсюда следует, что гибель носителей цепей происходит в объеме в результате рекомбинации последних.

Был проведен также ряд опытов по выяснению роли перекисей при фотохимическом окислении этана. Известно, что при термическом окислении этана перекисям, обнаруживаемым в продуктах реакции, многими исследователями приписывается значительная роль как носителям цепей.

Проведенный нами химический и полярографический анализ продуктов фотохимического окисления этана, полученных при различных скоростях струи, показал наличие значительных количеств перекисей. Путем сравнительных аналитических опытов было однозначно доказано, что полученные перекиси являются преимущественно органическими перекисями. Дальнейшие исследования по определению абсолютного количества альдегидов и перекисей и соотношения между ними были проведены в значительном интервале объемной скорости струи (от 9 до 210 см³/мин.). Эти опыты показали, что абсолютные количества альдегидов и перекисей, рассчитанных на одно и то же количество пропущен-

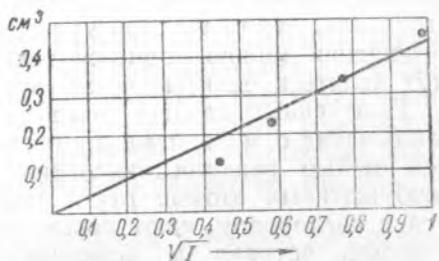


Рис. 3. Зависимость выхода альдегидов от интенсивности света. Время освещения 15 мин.

ного этана, уменьшаются с увеличением скорости V струи. Однако уменьшение альдегидов и перекисей в зависимости от V происходит по различным закономерностям. В то время как альдегиды уменьшаются по экспоненциальному закону, перекиси уменьшаются почти по линейному закону. Так например, если при увеличении V от 9 до 210 см³/мин. количество альдегидов уменьшается в 40 с лишним раз, то количество перекисей в том же интервале уменьшается менее чем в 2 раза.

Данные по абсолютному выходу альдегидов и перекисей, полученных при $T = 310^\circ$, в зависимости от объемной скорости струи представлены в табл. 3.

Таблица 3

Выход альдегидов и перекисей
в зависимости от скорости струи
(пропущено 651 см³ этана)

Скорость струи V в см ³ /мин.	Число образовавшихся молекул альдегидов [А]	Число образовавшихся молекул перекисей [П]	Отношение [П]/[А]
9	$8,4 \cdot 10^{20}$	$4,9 \cdot 10^{18}$	0,0058
102	$7,4 \cdot 10^{19}$	$3,1 \cdot 10^{18}$	0,042
210	$1,8 \cdot 10^{19}$	$2,9 \cdot 10^{18}$	0,158

Из табл. 3 видно, что отношение между перекисями и альдегидами в зависимости от V (4-й столбец) резко увеличивается. В то время как при $V = 9$ см³/мин. количество образовавшегося альдегида в 170 раз больше перекисей, при $V = 210$ см³/мин. это отношение падает до 6. Судя по закономерностям изменения альдегидов и перекисей в зависимости от V , следует ожидать, что при еще большем увеличении скорости струи или, что то же, при уменьшении времени пребывания смеси в зоне освещения можно добиться таких условий, при которых перекиси будут являться единственными продуктами реакции.

Полученные данные позволяют уже теперь сделать определенные заключения о механизме протекания фотохимической, сенсibilизированной ртутью реакции окисления этана. Образующиеся под действием возбужденных атомов ртути свободные органические радикалы, реагируя с кислородом, дают новые радикалы типа перекисных радикалов, которые, вступая в реакцию с этаном, приводят к образованию органических перекисей и регенерации активного центра — носителя цепи. Органические перекиси, распадаясь, в свою очередь дают альдегиды. Последние при больших временах пребывания смеси в зоне освещения окисляются, либо распадаются на окись и двуокись углерода.

Для построения детального механизма реакции необходима идентификация перекисей. Работа в этом направлении продолжается.

Поступило
23 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Налбандян, ДАН, 60, 607 (1948).