

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. И. АВРАМЕНКО и Р. В. ЛОРЕНЦО

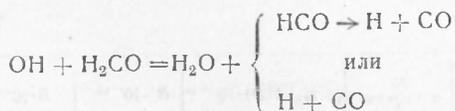
РЕАКЦИИ СВОБОДНОГО ГИДРОКСИЛА С АЛЬДЕГИДАМИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 6 VIII 1949)

Альдегиды, наряду с другими веществами, являются промежуточными продуктами медленного окисления, а в некоторых условиях и быстрого окисления (горения) углеводов. Поэтому выяснение роли элементарных реакций альдегидов с гидроксилом для механизма горения углеводов является существенно важной задачей, поскольку всякая сложная химическая реакция состоит из ряда элементарных реакций и поскольку реакции гидроксила, как это показал В. Н. Кондратьев (^{1,2}), являются ведущими в процессах горения.

Л. И. Авраменко (³) был разработан спектроскопический метод определения констант скоростей реакций гидроксила с другими молекулами. Этот метод был потом усовершенствован и применен авторами (⁴) для определения констант скоростей реакции гидроксила с рядом молекул, а именно H_2CO , C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2 . Настоящая работа проведена на основе вышеупомянутого метода и на установке, описанной ранее (³).

В табл. 1 приведены результаты измерений константы скорости реакции:



Константа скорости K_{H_2CO} определялась по формуле, приведенной в (⁴). Величины в таблице (w — скорость струи, (H_2CO) — средняя концентрация формальдегида, B' — концентрация гидроксила в струе без горючего, B — концентрация гидроксила в присутствии горючего и константа скорости реакции K_{H_2CO}) определялись методом, также описанным ранее (^{3,4}).

Формальдегид получался нагреванием параформальдегида каждый раз непосредственно перед опытом, причем во избежание полимеризации газ многократно перемораживался жидким воздухом. Концентрация (H_2CO) определялась по расходу газа. Расход газа определялся падением давления в калиброванной колбе. Из табл. 1 видно, что реакция не имеет температурного хода в интервале от 100 до 250°.

Отсутствие температурного хода этой реакции можно объяснить только тем, что энергия активации этого процесса действительно мала и не превышает 1000 кал., так как нашим методом можно определять энергию с точностью ± 500 кал. Наличие в этом случае три-молекулярной реакции чрезвычайно маловероятно.

Таблица 1

T в °K	P в мм	w в см/сек.	$(\text{НСОН}) \cdot 10^{-14}$	$B' \cdot 10^{-14}$	$B \cdot 10^{-14}$	$K_{\text{НСОН}} \cdot 10^{14}$
346	2,4	439	3,5	5,35	1,57	11,7
350	2	590	3,5	2,19	0,625	10,5
355	2,8	623	2,39	5,12	2,56	8,5
359	2,6	654	2,4	5,14	2,25	11,5
376	2,9	800	2,04	6,14	4,52	5,55
377	2,9	870	1,66	7,74	6,76	3,6
382	3	675	1,97	5,2	2,6	12,51
389	3,4	915	2,76	6,59	3,63	10,8
393	3	821	2,72	8,17	3,93	13
397	3,2	995	3,8	7,90	3,62	11,5
403	3	810	1,81	7,55	4,93	10
411	3,2	1035	1,89	4,02	2,68	9,6
417	3,2	1100	1,18	8,05	6,05	12,5
417	3,2	1030	1,25	8,05	6,39	9,5
417	3,2	858	1,76	5,37	3,02	8,35
417	3,2	960	4,12	9,74	2,7	22,8
420	3,2	1130	1,32	8,65	7,32	7
425	3,2	1020	1,48	8,06	6,71	6,5
430	3,2	960	5	8,85	4,43	8,45
431	3,2	995	5,5	8,85	3,76	10
473	3,6	1100	6,2	6,04	3,2	7,7
475	3,2	1100	1,4	4,65	3,57	11
475	3,2	1020	1,72	2,5	1,075	15
489	3,25	1040	4,69	1,8	0,72	11

В табл. 2 приведены результаты измерений константы скорости реакции:

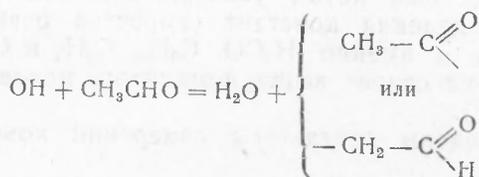


Таблица 2

T в °K	P в мм	w в см/сек.	$(\text{CH}_3\text{CHO}) \cdot 10^{-11}$	$B' \cdot 10^{-14}$	$B \cdot 10^{-14}$	$K_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot 10^{14}$
326	1,6	258	0,975	3,85	1,98	9,2
339	2,6	300	1,21	2,86	1,27	11,4
351	2,4	550	0,501	3,2	2,56	9,6
357	2,6	569	1,09	4,48	3,2	8
368	3	672	0,5	4,22	2,27	40
373	2,9	748	0,465	3,87	2,58	28
382	3	770	0,675	6,2	3,92	26
385	3,35	750	0,725	6,58	3,29	40
393	3,65	763	0,315	7,6	5,62	42
405	4,15	803	0,271	5,07	3,72	48
439	3,1	1100	0,675	5,48	3,09	46
453	3	926	0,474	7,58	3,8	86
457	2,95	937	0,292	4,34	2,94	62
473	3,6	970	0,248	6,4	4,27	96
482	3,3	1055	0,369	6,76	4,28	84
482	3,3	836	0,312	2,5	1,43	76,5

Уксусный альдегид получался деполимеризацией паральдегида и хранился в ампулах. Все величины, приводимые в табл. 2, определялись так же, как и для реакции с формальдегидом.

Построив график, откладывая на оси ординат $\lg \frac{K_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{\sqrt{T}}$ и на оси абсцисс $1/T$, получим прямую, из наклона которой получим энергию активации $E = 4000$ кал/моль.

Из абсолютных значений констант при известной энергии активации получается предэкспоненциальный множитель, а следовательно, и константы:

$$K_{\text{НСОН}} = 10^{-14} \sqrt{T} e^{-500/RT} \text{ сек.}^{-1} \text{ см}^3;$$

$$K_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 2,5 \cdot 10^{-12} \sqrt{T} e^{-4000/RT} \text{ сек.}^{-1} \text{ см}^3.$$

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
6 VIII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Кондратьев, ЖФХ, 20, 345 (1946). ² В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, изд. АН СССР, 1944.
³ Л. И. Авраменко, ЖФХ, 21, 1135 (1947). ⁴ Л. И. Авраменко и Р. В. Лоренцо, ДАН, 67, № 5 (1949).