

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Б. НЕЙМАН и Г. И. ФЕКЛИСОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
АЦЕТАЛЬДЕГИДА ПРИ ПОМОЩИ РАДИОУГЛЕРОДА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 III 1953)

Цепная реакция окисления ацетальдегида, представляющая сама по себе теоретический интерес, играет существенную роль в механизме окисления углеводородов (1). Некоторые авторы считают, что CH_3CHO вызывает вырожденные разветвления (2). Окисление ацетальдегида подробно исследовали М. Б. Нейман, Н. П. Кейер и Б. В. Айвазов (3, 4), предложившие радикально-цепной механизм окисления, объясняющий автоускорение этой реакции и позволяющий учесть влияние ряда факторов на период индукции образования холодного пламени. Область холодного пламени простейших альдегидов определил Ньюит (5), а образование перекиси и уксусной кислоты при окислении ацетальдегида вне области холодного пламени подробно исследовал Н. М. Эмануэль (6).

Имеющие большое принципиальное значение вопросы о специфических особенностях окисления ацетальдегида в области холодного пламени и о механизме образования при этой реакции формальдегида до настоящего времени не были изучены. В настоящей работе мы исследовали эти вопросы, применив для этой цели метод меченых атомов.

Для опытов мы синтезировали два изотопных изомера ацетальдегида $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{CHO}$ и $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{HO}$ (7). Реакция окисления ацетальдегида проводилась на установке, схема которой изображена на рис. 1. Реакционная смесь $\text{CH}_3\text{CHO} + n\text{O}_2$ готовилась в колбах 1 непосредственно перед опытами, чтобы избежать окисления ацетальдегида. Из перепускного сосуда 3 эта смесь впускалась в реакционный сосуд 5, который обогревался печью 6. За ходом реакции можно было наблюдать по давлению, измеряемому с помощью мембранного манометра 7. В определенный момент времени реакционная смесь выпускалась в ловушки 11, охлаждавшиеся жидким азотом, где конденсировалась большая часть продуктов. Неконденсирующиеся газы (CO , CH_4 , O_2) собирались в колбе 12.

Из продуктов, собранных в результате проведения 30 опытов при одинаковых условиях, мы выделяли альдегиды в виде димедонатов, уксусную кислоту в виде CH_3COONa , CO_2 в виде BaCO_3 . CO окислялось пятиокисью иода до CO_2 , который переводился в BaCO_3 . В случае опытов с меченым ацетальдегидом измерялась активность вышеуказанных продуктов после тщательной их очистки в виде образцов площадью $\frac{1}{2}$ см^2 .

Определенная нами область холодного пламени для смеси $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ изображена на рис. 2. В области холодного пламени после сравни-

тельно короткого периода индукции, сопровождающегося падением давления, возникает распространяющийся в пространстве фронт реакции, что связано с резким скачком давления, как видно из рис. 3 (кривая 1). После участка холодного пламени наблюдается сравнительно медленная окислительная реакция. Вне области холодного пламени идет медленная реакция, первая стадия которой характеризуется падением, а вторая — возрастанием давления. Эта реакция подробно изучена Н. М. Эмануэлем и З. К. Майзуз (8).

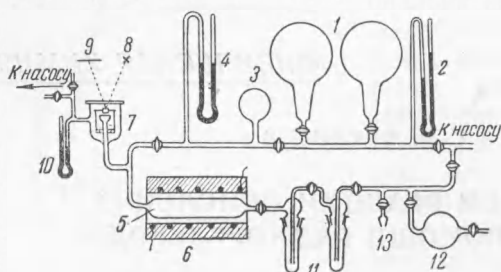


Рис. 1. Схема установки для окисления ацетальдегида. 1—колбы для приготовления смеси, 2—манометр, 3—перепускной сосуд, 4—манометр, 5—реакционный сосуд, 6—электрическая печь, 7—мембранный манометр, 8—осветитель, 9—шкала мембранного манометра, 10—манометр, 11—ловушки, 12—колбы для CH_4 , CO , O_2 , 13—отросток для отбора проб

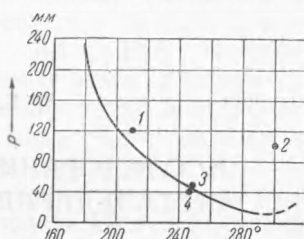


Рис. 2. Область холодного пламени для смеси $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$. 1— $P_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 80$ мм, $P_{\text{O}_2} = 40$ мм; 2— $P_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 67$ мм, $P_{\text{O}_2} = 33$ мм; 3— $P_{\text{CO}_2\text{CHO}} = 32$ мм, $P_{\text{O}_2} = 16$ мм; 4— $P_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 28$ мм, $P_{\text{O}_2} = 14$ мм

Мы провели большое число опытов по окислению неактивного и активного ацетальдегида вне и внутри области холодного пламени, отбирая и анализируя продукты реакции в различные моменты времени. Опыты производились в широком интервале температур (от 180 до 300°) и давления (от 10 до 240 мм). Состав смеси $n\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ мы варьировали, изменяя n от 2 до 14. Во всех без исключения случаях отбора продуктов медленного окисления мы в последних обнаруживали ацетальдегид, кислород, гидроперекись ацетила и уксусную кислоту. В этих опытах мы неоднократно выделяли в чистом виде $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{COONa}$ и $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OONa}$ и определяли удельную активность этих соединений. В разных случаях она колебалась от 98 до 101% в расчете на активность исходного ацетальдегида.

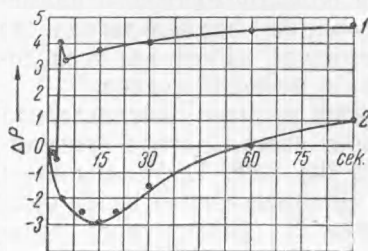


Рис. 3. Кинетические кривые окисления ацетальдегида при $T = 250^\circ$ для смеси $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$. 1— $P_0 = 48$ мм, 2— $P_0 = 42$ мм

Наличия формальдегида мы не обнаружили, несмотря на то, что для этой цели применялись чувствительные химические, полярографические и радиометрические методы анализа. Следует отметить, что такой результат был получен не только в опытах, поставленных вне области холодного пламени, но и в случае отбора проб во время периода индукции. Когда продукты отбирались после холодно-пламенной вспышки, в них всегда обнаруживалось всеми вышеуказанными методами сравнительно большое содержание формальдегида. Обнаруженный нами факт образования формальдегида при окислении ацетальдегида только в условиях холодного пламени иллюстрируется сравнением ряда полярограмм продуктов окисления, изображенных на рис. 4.

Следует отметить, что такой результат был получен не только в опытах, поставленных вне области холодного пламени, но и в случае отбора проб во время периода индукции. Когда продукты отбирались после холодно-пламенной вспышки, в них всегда обнаруживалось всеми вышеуказанными методами сравнительно большое содержание формальдегида. Обнаруженный нами факт образования формальдегида при окислении ацетальдегида только в условиях холодного пламени иллюстрируется сравнением ряда полярограмм продуктов окисления, изображенных на рис. 4.

На полярограммах 1 и 2, полученных в случае проведения реакций вне области холодного пламени (точка 4 рис. 2 и смесь $14\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ при $P = 60$ мм, $T = 300^\circ$), имеется только волна ацетальдегида. На полярограмме 3, снятой внутри области холодного пламени (точка 3 рис. 2), кроме волны ацетальдегида, ясно видна волна формальдегида. Такой же результат был получен для точек 1 и 2 внутри области холодного пламени. Полярограмма 4 (рис. 4) отвечает точке 2 (рис. 2). Здесь также отчетливо различаются две волны ацетальдегида и формальдегида.

То обстоятельство, что первая волна отвечает формальдегиду, было доказано методами, рекомендованными в работе (9). При повышении температуры электролизера до 60° первая волна резко возросла (см. полярограмму 5), что связано с ускорением дегидратации формальдегида. Введение в электролизер раствора димедона через 12 мин. привело к исчезновению первой волны (см. полярограмму 6), что связано с образованием нерастворимого формальдимедоната.

Описанные опыты доказывают, что в холодном пламени резко ускоряются такие реакции, которые при медленном окислении не играют существенной роли.

Образование CH_2O при окислении CH_3CHO отмечалось и раньше некоторыми исследователями (10), которые, однако, не придавали этому факту принципиального значения и не связывали его со специфическими особенностями холодного пламени.

Для того чтобы выяснить, из какого углеродного атома ацетальдегида образуется в холодном пламени формальдегид, мы поставили ряд опытов по холоднопламенному окислению ацетальдегида, меченного радиоуглеродом в первом и втором положениях.

Таблица 1

Относительная удельная активность α формальдегида

Окисляющий изомер	α_1	α_2	$\alpha_2/\alpha_1, \%$
$\text{C}^{14}\text{H}_3\text{CHO}$. .	175	150	86
$\text{C}^{13}\text{H}_3\text{CHO}$. .	194	170	88
$\text{C}^{14}\text{H}_2\text{CHO}$. .	182	160	88
$\text{C}^{14}\text{H}_3\text{CHO}$. .	180	157	87
$\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{HO}$. .	318	35	11

Образование CH_2O из метильной группы приблизительно в 8 раз превосходит вероятность образования его из карбонильной группы ацетальдегида. Этот обнаруженный нами факт резко противоречит представлениям о механизме окисления ацетальдегида, развиваемым рядом зарубежных исследователей (11).

Механизм окисления ацетальдегида во время периода индукции, предложенный в работе (4), объясняет зависимость величины периода индукции от концентрации реагентов, но он не предусматривает возможность образования формальдегида в холодном пламени.

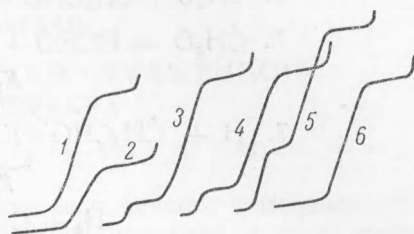
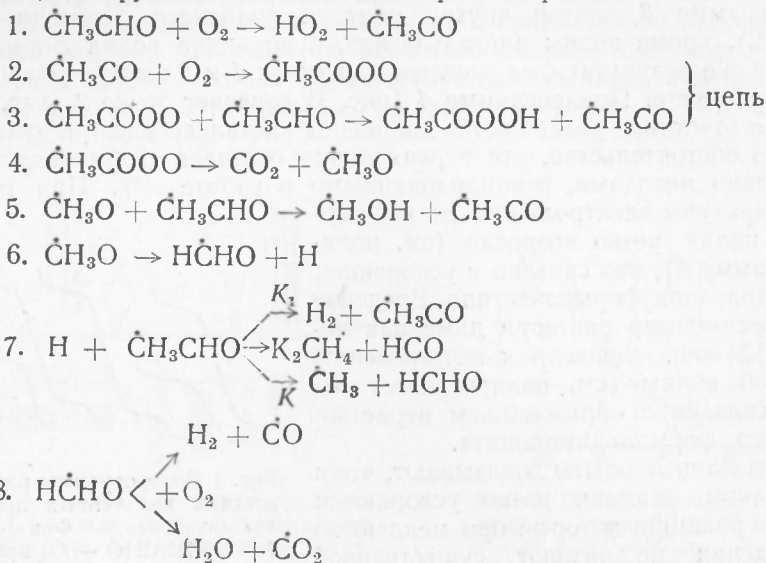


Рис. 4. Полярограммы растворов конденсата, полученных при окислении ацетальдегида. Фон — $0,1 N \text{LiOH}$. 1 — $14\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ при 300° , $P_0 = 60$ мм; 2 — $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ при 250° , $P_0 = 42$ мм; 3 — $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ при 250° , $P_0 = 48$ мм; 4 — $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ при 300° , $P_0 = 100$ мм; 5 — $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ при 300° , $P_0 = 100$ мм, снята при 60° ; 6 — $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ при 300° , $P_0 = 100$ мм, снята после реакции с раствором димедона, добавленным в электролизер

Опыты производились со смесью 16 мм O_2 и 32 мм CH_3CHO при $T = 250^\circ$. В различных опытах ацетальдегид выделялся в виде димедоната, динитрофенилгидразона или сжигался до CO_2 , который переводился в BaCO_3 . Формальдегид выделялся в виде димедоната. Удельная активность всех продуктов пересчитывалась на BaCO_3 и выражалась на 1 атом углерода в имп/мин (см. табл. 1).

Как видно из таблицы, CH_2O происходит из обоих углеродных атомов ацетальдегида. При этом вероятность

Приведенная ниже радикально-цепная схема окисления ацетальдегида объясняет прежде известные особенности окисления ацетальдегида, а также новые, обнаруженные в настоящей работе факты.



Как видно из приведенной схемы, формальдегид, CO и CO₂ могут происходить как из первого (отмеченного точкой), так и из второго углеродного атома ацетальдегида. Схема предполагает наличие двух параллельных реакций (3, 4) перекисного радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{COOO}$. При этом реакция (4) характеризуется большой энергией активации и поэтому при повышении температуры в условиях холодного пламени ускоряется в значительно большей степени, чем реакция (3). Это обстоятельство приводит к резкому повышению концентрации $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{O}$ и формальдегида. Так как число реакций (6) и (7) одинаково, то в случае $(K_1 + K_2) = 7K$ выход HCHO в 8 раз меньше, чем выход HCHO, что отвечает наблюдавшемуся нами соотношению. Реакция (5) показывает, что наряду с формальдегидом при холоднотламенном окислении ацетальдегида должен образовываться метиловый спирт.

В результате специально поставленных опытов нам удалось из продуктов холоднотламенного окисления ацетальдегида выделить кристаллическое производное метилового спирта, а именно его 3,5-динитробензоат. Таким образом, вышеуказанный вывод полностью подтвердился.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
27 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. ² В. Я. Штерн, С. С. Поляк, ДАН, 65, 161 (1952). ³ Б. В. Айвазов, Н. П. Кейер, М. Б. Нейман, ЖФХ, 14, 1535 (1940). ⁴ Н. П. Кейер, М. Б. Нейман, ЖФХ, 15, 156 (1941). ⁵ D. M. Newitt, L. M. Baxt, V. V. Kelkar, J. Chem. Soc., 1703 (1939). ⁶ Н. М. Эмануэль, Кинетика цепных реакций окисления, изд. АН СССР, 1950. ⁷ М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, ДАН, 87, 605 (1952). ⁸ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 182 (1948). ⁹ М. И. Гербер, М. Б. Нейман, Журн. аналит. хим., 1, 211 (1946). ¹⁰ D. M. Newitt, L. M. Baxt, J. Chem. Soc., 1711 (1939). ¹¹ B. Lewis, G. Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, N. Y., 1951.