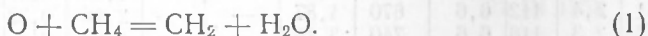


Л. И. АВРАМЕНКО и Р. В. КОЛЕСНИКОВА

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ АТОМНОГО КИСЛОРОДА С МЕТАНОМ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 4 V 1953)

Изучением реакций атомного кислорода с метаном занимался ряд авторов (1-7). Некоторые авторы (1-4) находили в продуктах реакции метана только CO_2 и воду. Другие (6), кроме CO_2 и воды, находили еще и СО. М. Кушнеров и А. Шехтер (7) нашли в продуктах реакции формальдегид. Все авторы обнаруживали очень малый процент превращения метана (от 1 до 6%). Гейб (5) специально подчеркивает, что ему не удалось получить пламени метана, в то время как с другими углеводородами пламя получалось не только легко, но и неизбежно. Стиси и Пэрли (6) считают, что первичный акт окисления осуществляется согласно схеме Норриша (8), т. е.



М. Кушнеров и А. Шехтер (7) пришли к заключению, что образование формальдегида является результатом первичной реакции



В связи с этим мы решили исследовать реакцию нашим методом (9, 10). При этом представляло интерес, кроме того, выяснить элементарные реакции атомного кислорода с метаном с тем, чтобы убедиться в правильности заключения относительно химических свойств атомного кислорода, обнаруженных в реакциях с альдегидами и этаном.

Методика исследования была та же, что и при изучении реакций атомного кислорода с альдегидами (10) и этаном (11).

В числе продуктов реакции атомного кислорода (полученного как из разряда в парах воды, так и из разряда в молекулярном кислороде) обнаружены: муравьиный альдегид, метиловый спирт, СО и CO_2 . Добавки молекулярного кислорода в зону реакции газов, полученных из разряда в парах воды, увеличивают выход муравьиного альдегида.

Результаты измерений реакции метана с газами из разряда в парах воды приведены в табл. 1.

Как видно из данных таблицы, общий процент превращения метана в наших опытах так же мал, как и у других авторов (1, 2, 4, 5). В отличие от результатов Гейба (5) мы получали пламя метана при подборе соответствующих концентраций атомов кислорода и метана. Однако наши таблицы содержат в себе данные беспламенных опытов.

Наличие метилового спирта в продуктах реакции свидетельствует о наличии элементарной реакции внедрения атомов кислорода по линии связи С — Н, т. е. реакции:

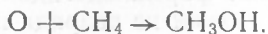


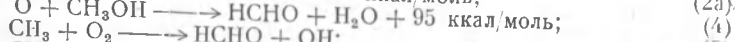
Таблица 1

№ опыта	P в мм рт. ст.	T в °	Число мол. пропущен. метана $N \times 10^{-4}$	Скорость струи w , см/сек	Концентрация метана $(CH_4) \cdot 10^{-15}$	Скорость образования CO $\frac{d(CO)}{dt} \cdot 10^{-16}$	Преобразование в CO в %	Скорость образования в CO_2 $\frac{d(CO_2)}{dt} \cdot 10^{-16}$	Преобразование в CO_2 в %	Скорость образования HCHO $\frac{d(HCHO)}{dt} \cdot 10^{-16}$	Преобразование в HCHO в %	Скорость образования CH_3OH $\frac{d(CH_3OH)}{dt} \cdot 10^{-16}$	Преобразование в CH_3OH в %	Добавка O_2 в мм рт. ст.
1	7	20	2,54	433	1,62	1	0,68	—	—	0,4	0,26	—	—	1
2	7	204	1,72	450	1,19	0,82	0,83	0,52	0,55	0,33	0,34	—	—	1
3	7	212	3,95	460	4,25	1,48	0,36	1,58	0,39	1,23	0,3	—	—	1
4	7	192	3,95	408	3,45	1,07	0,36	1,28	0,43	0,8	0,27	—	—	1
5	7,5	200	3,95	410	4,15	1,17	0,33	1,02	0,29	0,91	0,26	—	—	1
6	7	204	3,95	405	4,5	1,1	0,29	1,2	0,31	1,03	0,27	—	—	1
7	7	200	3,95	400	4,35	—	—	—	—	0,91	0,25	—	—	1
8	7	204	3,95	394	3,91	1,76	0,55	1,62	0,5	0,91	0,28	—	—	1
9	7	204	3,95	423	3,19	0,72	0,25	0,85	0,3	0,73	0,26	—	—	1
10	7	192	3,92	367	3,4	0,68	0,26	1,19	0,45	0,64	0,25	—	—	1
11	7	204	3,92	360	3,25	0,79	0,32	1,13	0,46	0,61	0,25	—	—	1
12	6	270	6,67	1200	3,25	—	—	1,72	0,21	1,67	0,2	—	—	0
13	6	280	6,67	1100	2,37	—	—	1,8	0,33	1,26	0,3	—	—	0
14	6	280	6,67	1120	2,92	—	—	1,86	0,27	1,37	0,2	—	—	0
15	6	280	6,53	1200	3,25	—	—	1,98	0,25	1,63	0,2	—	—	0
16	6,5	280	6,55	1030	4,25	—	—	1,85	0,2	1,80	0,2	—	—	0
17	6	292	6,6	1240	2,33	—	—	2,3	0,32	1,23	0,2	—	—	0
18	2,5	116	6,57	680	4,56	—	—	1,72	0,28	0,56	0,08	—	—	0
19	2,1	116	6,57	840	2,42	—	—	1,67	0,4	0,52	0,13	—	—	0
20	2,1	118	6,6	825	1,82	—	—	1,44	0,46	0,4	0,13	—	—	0
21	2,4	112	6,6	670	4,87	—	—	2,16	0,32	0,7	0,1	—	—	0
22	2,3	116	6,6	740	3,16	—	—	1,93	0,4	0,63	0,13	—	—	0
23	2,2	116	6,15	725	0,98	—	—	0,81	0,54	0,194	0,13	—	—	0
24	2,2	116	6,55	745	5,1	—	—	2,3	0,29	0,84	0,1	—	—	0
25	3,5	116	3,14	500	4,18	—	—	—	—	0,52	0,12	0,3	0,07	0
26	3,4	113	3,55	482	5,23	—	—	—	—	0,59	0,11	0,321	0,06	0
27	3,4	116	3,1	492	1,83	—	—	—	—	0,25	0,13	0,087	0,05	0
28	3,3	112	3,56	498	7,97	—	—	—	—	0,82	0,1	0,71	0,08	0
29	3,5	112	3,56	475	4,2	—	—	—	—	0,5	0,12	0,196	0,05	0
30	3,5	112	3,1	452	2,68	—	—	—	—	0,34	0,13	0,111	0,04	0
13	3,5	109	3,54	490	7,02	—	—	—	—	0,74	0,1	0,36	0,05	0
32	3,55	112	3,1	488	7,52	—	—	—	—	0,77	0,1	0,49	0,06	0
33	3,45	112	6,6	463	6,55	—	—	—	—	0,67	0,1	0,39	0,06	0
34	8	280	6,6	885	3,44	—	—	—	—	1,3	0,1	0,65	0,09	0

Относительно элементарной реакции, ответственной за образование формальдегида, однозначно можно сказать только тогда, когда будет возможным различать последовательность реакций.

На основании полученных данных можно сделать пока только некоторые предварительные заключения.

Образование формальдегида может происходить в результате следующих мыслимых элементарных реакций:



О протекании реакций (2) и (4) в условиях наших опытов можно судить по факту образования формальдегида при температурах $\sim 100^\circ$ в случае реакции метана с газами из разряда в парах воды (O, H и OH),

где молекулярного кислорода мало и где реакции (5) и (6) имеют малый удельный вес. Реакция (2а), как имеющая отрицательный тепловой эффект, менее вероятна, чем реакция (2).

На основе имеющихся данных пока трудно заключить, какая из реакций ((2) или (4)) является основной, но в принципе эти реакции можно различить, поскольку реакция (2) является первичной, в то время как реакция (4) не является таковой.

О наличии реакций (5) и (6) мы заключаем из того факта, что добавки молекулярного кислорода в зону реакции увеличивают выход формальдегида примерно на 25%. Однако и здесь мы не можем сделать однозначного заключения, что реакцией, ответственной за образование добавочного формальдегида, является именно реакция (5) или именно реакция (6). Возможно, что имеют место обе реакции, поскольку атом кислорода способен, как это нами ⁽¹¹⁾ показано на примере реакции этана, отрывать от углеводорода как один атом водорода, так и два.

Что касается CO и CO₂, то они могут образоваться, как это нами показано ⁽¹⁰⁾, при реакциях



Таким образом, на простейших парафиновых углеводородах — метане и этане — прослежены те элементарные реакции, в которые способен вступать атом кислорода. Этими элементарными реакциями являются:

- 1) реакции, идущие с разрывом связи C — C;
- 2) реакции внедрения атомов кислорода по связи C — H;
- 3) реакции отрыва как одного атома водорода, так и двух атомов в одном элементарном акте.

Поступило
23 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Harteck, U. Kopsch, Z. Elektrochem., **36**, 714 (1930). ² P. Harteck, U. Kopsch, Z. phys. Chem., B, **12**, 327 (1931). ³ G. B. Kistiakowsky, P. E. Millington, *ibid.*, B, **18**, 155 (1931). ⁴ K. H. Geib, U. P. Harteck, *ibid.*, A, **170**, 1 (1934). ⁵ K. H. Geib, W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc., A, **178**, 351 (1941). ⁶ E. W. R. Steacie, N. A. D. Parlee, Can. J. Res., B, **16**, 203 (1938). ⁷ М. Кушнеров, А. Шехтер, ДАН, **32**, 560 (1941). ⁸ R. Norrisch, Proc. Roy. Soc., A, **150**, 36 (1935). ⁹ Л. И. Авраменко, ЖФХ, **23**, 390 (1949). ¹⁰ Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо, ЖФХ, **26**, 1084 (1952). ¹¹ Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, ДАН, **89**, № 6 (1953).