

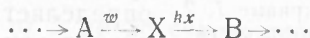
М. Б. НЕЙМАН и Г. И. ФЕКЛИСОВ

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 27 V 1953)

Меченые атомы за последние годы применялись в большом числе работ для выяснения механизма химических процессов (1). В настоящей работе изложены основы нового кинетического метода применения меченых атомов для этой цели.

Пусть в изучаемой сложной химической реакции из вещества А со скоростью w образуется промежуточный продукт X, который в свою очередь превращается в В со скоростью kx по схеме:



Тогда

$$\frac{dx}{dt} = w - kx. \quad (1)$$

Добавим в некоторый момент к реагирующей смеси известное количество меченого вещества X с активностью I . Ясно, что удельная активность α этого вещества выразится следующим образом:

$$\alpha = \frac{I}{x}. \quad (2)$$

С течением времени удельная активность может изменяться вследствие образования X из неактивного А.

Отсюда

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{\alpha w}{x}. \quad (3)$$

Если экспериментально определить $x = f(t)$ и $\alpha = \varphi(t)$, то, найдя $d\alpha/dt$ и dx/dt , можно воспользоваться уравнением (3) для определения w . Далее, при помощи уравнения (1) легко определить k . Подобный метод один из авторов предложил несколько лет назад для исследования обмена веществ в тех случаях, когда можно принять $x = \text{const}$ (2). В предлагаемой теперь форме метод может применяться и в таких случаях, когда x меняется по ходу процесса. В тех случаях, когда величина x остается постоянной, можно благодаря применению меченых атомов определить скорость w образования и распада вещества X.

Предлагаемый метод мы применили для изучения образования и распада ацетальдегида при окислении бутана. Синтез меченого радиоуглеродом ацетальдегида был описан ранее (3). Методика проведения опытов, выделение продуктов реакции и определение их удельной активности описаны в работе, посвященной исследованию окисления бутана (4).

Накопление ацетальдегида в смеси $C_4H_{10} + O_2$ при $T = 306^\circ$ и $p = 220$ мм изучалось путем выпуска реагирующей смеси в разные моменты времени с улавливанием продуктов в охлаждаемой ловушке и с последующим определением CH_3CHO полярографическим методом*. Полученная нами кривая изображена на рис. 1 (кривая 1). Ацетальдегид накапливается во время периода индукции холодного пламени по закону e^{pt} . На кривой ясно видны участки, отвечающие последовательному возникновению 3 холодных пламен, сопровождающихся быстрым увеличением концентрации ацетальдегида. Максимальное парциальное давление CH_3CHO (5,5 мм) наблюдается через 250 сек. после начала реакции. Далее концентрация ацетальдегида начинает медленно убывать.

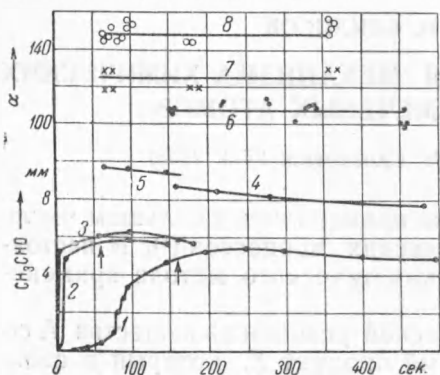


Рис. 1. Изменение концентрации ацетальдегида при 306° , 326° и 336° (кривые 1, 2 и 3); то же после добавки ацетальдегида при 306° и 336° (кривые 4 и 5). Прямые 6, 7 и 8 показывают α после добавки ацетальдегида при 306° , 326° , 336° , соответственно

При постановке опытов с применением кинетического метода мы на 160 сек. впускали в реакционный сосуд 3,4 мм $C^{14}H_3CHO$. Момент впуска обозначен на рис. 1 стрелкой. Концентрация ацетальдегида в реакционном сосуде при этом повышалась до 8,7 мм. Далее парциальное давление медленно падало, как показывает кривая 4, точки которой были определены полярографическим методом. Эта кривая определяет концентрацию ацетальдегида как функцию времени.

Для определения удельной активности ацетальдегида мы выпускали продукты реакции и улавливали их в ловушке, охлаждаемой жидким

азотом. Повторяя опыт в тождественных условиях 30 раз, мы могли накопить достаточное количество продуктов для выделения димедоната ацетальдегида. После перекристаллизации этого продукта его удельная активность определялась на торцовом счетчике.

Результаты многократных определений α изображены точками на рис. 1 (кривая 6). Как видно из рисунка, в пределах погрешности опытов $\alpha = \text{const}$.

Аналогичные опыты были поставлены при более высоких температурах 326° и 336° , причем начальное давление реакционной смеси имело прежнюю величину 220 мм. Как видно из рис. 1, и в этих опытах концентрация альдегида после введения $C^{14}H_3CHO$ в смесь медленно падала (кривая 5), а его удельная активность оставалась практически неизменной (кривые 7 и 8).

Так как в нашем случае $da/dt \approx 0$, из формулы (3) следует, что $w \approx 0$, т. е. на последней стадии реакции ацетальдегид почти не образуется. Из уравнения (1) при $w = 0$ следует, что

$$2,3 \lg x = A - kt. \quad (4)$$

Обработка наших данных показывает, что при 306° $k = 4,6 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$, а при 336° $k = 11,5 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$. Эти данные позволяют определить энергию активации окисления ацетальдегида. В условиях наших опытов $E \approx 21\,000$ кал/моль.

Желая реализовать такие условия, когда $da/dt \neq 0$, мы поставили ряд опытов с введением меченого ацетальдегида в самом начале

* Эти определения были выполнены Е. С. Торсуевой, за что авторы приносят ей благодарность.

окисления бутана. Эти опыты ставились со смесью 110 мм $O_2 + 107,4$ мм $C_4H_{10} + 2,6$ мм $CH_3C^{14}HO$ при температуре 303° . Результаты определения концентрации ацетальдегида в различные моменты процесса окисления представлены на рис. 2 (кривая 1). Как видно из рисунка, ацетальдегид в течение первых 4—5 сек. расходуется с ускорением, а затем его концентрация начинает возрастать. Особенно быстро растет концентрация ацетальдегида во время распространения холодного пламени (заштрихованная область). После угасания холодного пламени парциальное давление ацетальдегида медленно падает.

Результаты наших опытов по определению удельной активности ацетальдегида изображены на рис. 2 крестиками (кривая 2). Из рисунка видно, что в начале и в конце реакции $\alpha \cong \text{const}$. Мы уже видели, что при этом условии скорость образования CH_3CHO из бутана $w \cong 0$, а константа k скорости расходования ацетальдегида может быть определена при помощи формулы (1).

В интервале времени от 5 до 28 сек. α падает. Пользуясь уравнением (3), можно рассчитать w для различных моментов времени. Рассчитанные таким образом значения w в пределах погрешности опытов совпадают с соответствующими значениями производной dx/dt .

Как следует из уравнения (1), это значит, что $k \cong 0$, т. е. в интервале 5—28 сек. ацетальдегид практически не расходуется. Если предположить, что $k = 0$, то, пользуясь кривой $x = f(t)$, можно рассчитать значения α в различные моменты времени. Такие рассчитанные значения α изображены на рис. 2 треугольниками, которые хорошо ложатся на кривую $\alpha = \varphi(t)$, подтверждая, что действительно $k \cong 0$.

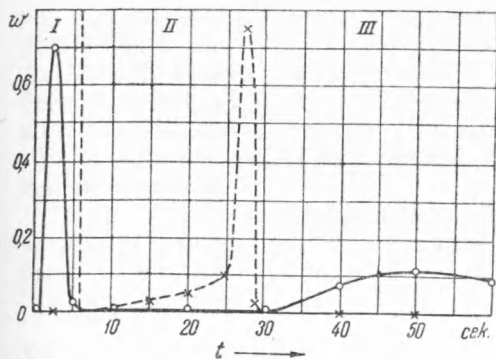


Рис. 3. Скорость окисления (сплошная линия; масштаб по оси ординат увеличен в 10 раз) и образования (пунктирная линия) ацетальдегида в смеси 110 мм $O_2 + 107,4$ мм $C_4H_{10} + 2,6$ мм CH_3CHO при 303°

Из наших опытов следует, что окисление ацетальдегида тормозится не самим бутаном, а, повидимому, некоторыми продуктами, образующимися во время его окисления. Возможно, что эти продукты образуют цепи окисления ацетальдегида в объеме или на стенке.

Полученные при помощи кинетического метода результаты находятся в резком противоречии с широко распространенным предположением о том, что при окислении углеводородов ацетальдегид все

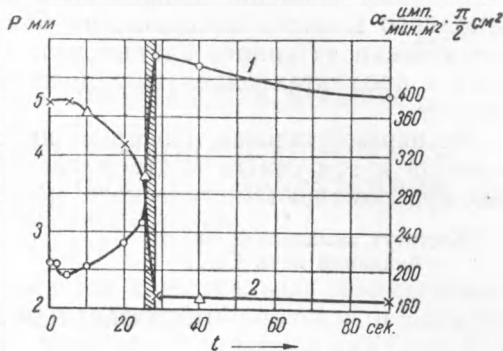


Рис. 2. Изменение концентрации (кривая 1) и активности (кривая 2) ацетальдегида в смеси 110 мм $O_2 + 107,4$ мм $C_4H_{10} + 2,6$ мм CH_3CHO при 303°

Вычисленные значения w и $-dx/dt$ изображены на рис. 3. Мы видим, что ацетальдегид заметно расходуется только в областях I и III, когда бутан практически не окисляется. В области II, когда бутан окисляется с большой скоростью, окисление ацетальдегида практически прекращается.

время образуется и распадается со сравнительно большой скоростью⁽⁵⁾. Это предположение в свете настоящей работы ставится под сомнение.

В связи с важностью полученных выводов для цепной теории окислительных реакций⁽⁶⁾ мы решили проверить на опыте некоторые следствия, вытекающие из полученных нами результатов. Если в холодном пламени бутана ацетальдегид действительно не окисляется, то в случае добавки активного ацетальдегида формальдегид, образующийся в холодном пламени, должен быть неактивным. Если после угасания холодного пламени ацетальдегид опять начинает окисляться, то в случае добавки активного ацетальдегида после угасания холодного пламени в продуктах окисления должна накапливаться активная уксусная кислота.

Экспериментальная проверка показала полную правильность этих выводов и тем самым подтвердила надежность результатов, полученных при помощи кинетического метода.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1952. ² Г. Я. Городисская, М. Б. Нейман, С. И. Рыбакова, Р. Б. Шноль, ДАН, 69, 833 (1949). ³ М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, ДАН, 87, 605 (1952). ⁴ М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, ДАН, 91, № 4 (1953). ⁵ С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ЖФХ, 27, 341 (1953). ⁶ Н. Н. Семенов, Усп. хим., 20, 674 (1951).