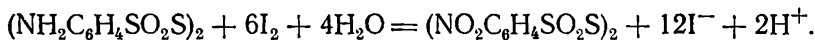
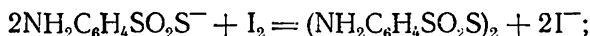


Поведение АБТС отличается от МТС, ЭТС, ПТС и БТС. В этом случае реакция окисления иодом идет значительно быстрее. Как в нейтральной, так и в слабощелочной среде на кривой потенциометрического титрования обозначаются два скачка потенциала (рис. 2). Первый скачок соответствует молярному соотношению АБТС:  $I_2 = 2:1$ , а второй —  $1:6$ , что, очевидно, соответствует стехиометрии окисления по уравнениям



Окислительно-восстановительный потенциал системы  $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \times \text{SO}_2\text{S})_2 / 2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{S}^-$  рассчитывали указанным выше способом. В табл. 4 приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов всех изученных систем в нейтральной среде. Значения  $E_0$  опре-

Таблица 5

Результаты обратного титрования ЭТС и БТС раствором иода

Титруемое соединение	$T_c$	$I_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Соотношение
	мг·моль			
ЭТС	0,303	0,375	0,604	2:1
БТС	0,200	0,510	0,901	2:1

делены приближенно, так как окислительно-восстановительные процессы в некоторых случаях необратимы, и могут быть использованы лишь для сравнительной характеристики соединений данного ряда.

Полученные данные дают основание полагать, что реакции окисления тиосульфокислот иодом могут быть использованы для их количественного определения.

1. Бельтюкова К. И., Болдырев Б. Г. Эфиры тиосульфокислот — новые средства для борьбы с бактериальными болезнями растений.— Докл. АН СССР, 1957, 117, № 3, с. 500—503.
2. Болдырев Б. Г., Гар К. А., Евтеева Л. Е. Эфиры тиосульфокислот — новые фунгицидные средства.— Там же, 1960, 132, № 2, с. 346—348.
3. Болдырев Б. Г., Слесарчук Л. П., Гатала М. Е. ИК-спектры и строение эфиров тиосульфокислот.— Журн. орган. химии, 1966, 2, № 1, с. 96—103.
4. Вальяшко Н. А., Чешко Ф. Ф., Ромазанович Н. П. Спектры поглощения и строение производных бензола.— Журн. общ. химии, 1956, 26, № 9, с. 2516—2524.
5. Simon A., Kunothe D. Die Schwingungsspektren der Alkanthiosulfonat.— Z. anorg. und allg. Chem., 1961, Lfg. 308, S. 321—329.
6. Вальяшко Н. А., Ромазанович Н. П. Спектры поглощения и строение производных бензола.— Журн. общ. химии, 1956, 26, № 9, с. 2509—2516.

Львовский  
политехнический институт

Поступила  
9 июня 1982 г.

УДК 535.217

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРОХИМИЧЕСКИХ ( $\text{CO}_2$ -ЛАЗЕР) РЕАКЦИЙ ТРИХЛОРИДА БОРА С УГЛЕВОДОРОДАМИ

А. Ф. Гурко, В. И. Лутошкин, С. В. Волков

Цель работы — изучить механизм лазерохимических реакций на основе  $\text{BCl}_3$  и углеводородов, а также оценить их константы скорости. Принципиальная возможность прохождения лазерохимических реакций под действием сравнительно маломощных лазеров непрерывного действия ( $\sim 10^5$ — $10^6$  Вт/м<sup>2</sup>) является предметом дискуссии. Отличие

лазерохимических реакций, инициируемых излучением, от обычных тепловых объясняют резким перепадом температуры в зоне облучения [1, 2]. Мы попытались количественно описать лазерохимические реакции  $\text{BCl}_3$  с водородом [3] и метаном [4], а также предложить механизм реакций  $\text{BCl}_3$  с этиленом и ацетиленом.

Эксперименты, а также анализ исходных веществ и продуктов реакции проводили по методике, описанной в работе [4]. По данным ИК-спектрального анализа (прибор UR-20) установлено, что в результате лазерохимической реакции трихлорида бора с этиленом в газовых продуктах реакции содержатся метан и ацетилен (характерные

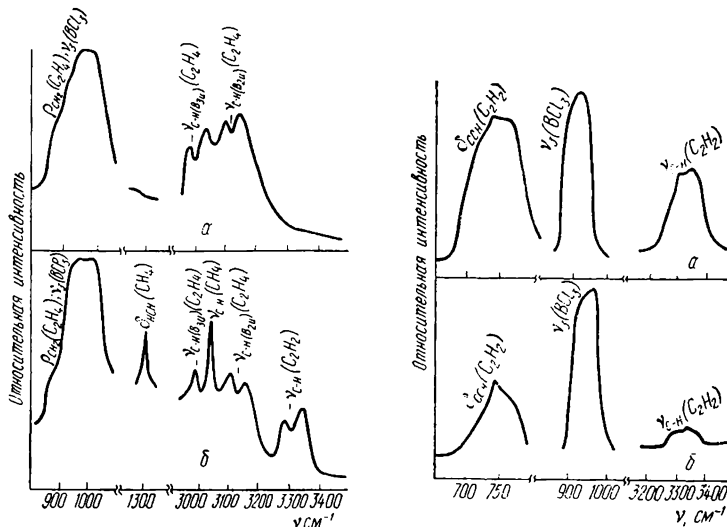


Рис. 1. ИК-спектр смеси  $\text{BCl}_3$  с  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $P_{\text{BCl}_3} : P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1 : 1$ ;  $P_{\text{общ}} = 2,6 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ) до (а) и после 600-секундного (б) облучения непрерывным ИК-излучением  $\text{CO}_2$ -лазера.

Рис. 2. ИК-спектр смеси  $\text{BCl}_3$  с  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $P_{\text{BCl}_3} : P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1 : 1$ ;  $P_{\text{общ}} = 2,6 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ) до (а) и после 600-секундного (б) облучения непрерывным ИК-излучением  $\text{CO}_2$ -лазера.

частоты — 1310, 3020 и 3287  $\text{см}^{-1}$ ), а аморфный черный налет на стенках кюветы и входном окошке состоит из углерода (рис. 1). Обнаружено, что трихлорид бора реагирует с этиленом и при высоком давлении (порядка атмосферного, но не ниже  $2,6 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ). Поскольку трихлорид бора не расходуется, реакцию следует отнести к сенсibilизированным лазерохимическим. ИК-спектры смеси трихлорида бора и ацетилена до и после облучения показывают, что в реакции расходуется только ацетилен (рис. 2). Протекание реакции в зависимости от давления исходных компонентов характеризуется теми же особенностями, что и реакция этилена с трихлоридом бора. Хотя этилен резонансно поглощает ИК-излучение, в условиях проведенных нами экспериментов его распада на углерод и водород в отсутствие трихлорида бора не происходит.

Многие параметры, необходимые для расчета констант скорости лазерохимических реакций, известны [5], и для правильного их использования при расчете констант скорости бимолекулярных реакций второго порядка  $\text{BCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{BCl}_2\text{H} + \text{HCl}$  (I) и  $\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{BCl}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$  (II) необходимо придерживаться следующих положений:

— константа скорости селективной реакции второго порядка, согласно теории активных соударений, определяется выражением

$$K_c = P_c N_{\text{св}}^2 \left[ 8\pi kT \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left( -\frac{\varepsilon^*}{\theta} \right), \quad (1)$$

в котором экспоненциальный множитель определяется энергией активации  $\varepsilon^*$  и неравновесной температурой  $\theta$ ;  $P_c$  — стерический фак-

тор селективной реакции;  $N$  — число Авогадро;  $\sigma_{AB}$  — сумма радиусов сталкивающихся молекул;  $k$  — постоянная Больцмана;  $m_A$  и  $m_B$  — массы молекул А и В соответственно;

— энергия колебания молекулы, взаимодействующей с лазерным излучением («горячей» молекулы), значительно превышает энергию колебательного кванта, а неравновесная температура «горячей» молекулы

$$\theta = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon \quad (\epsilon — энергия молекулы,  $n(\epsilon)$  — функция распределения молекул по энергиям)$$

определяется с учетом непрерывного распределения населенностей колебательных уровней по энергии  $\epsilon$ ;

— рассматривается область значений энергий, больших энергии активации  $\epsilon > \epsilon^*$ , а вероятность реакции «горячей» молекулы  $Q(\epsilon^*)$  с «холодной» столь мала, что позволяет пользоваться выражением (1);

— стерический фактор реакции  $H_2$  с «горячей» молекулой  $BCl_3$  определяется эмпирическим уравнением из модели «горячего» атома [6]

$$P_c = Z_{12} \cdot \exp\left(-\frac{2650}{T_{H_2-Cl}}\right), \quad (2)$$

где  $Z_{12}$  — стерический фактор реакции типа  $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ ,  $T_{H_2-Cl} = T_{H_2} \left(1 + \frac{T_{Cl}}{T_{H_2}} \cdot \frac{m_{H_2}}{m_{Cl}}\right)$ ,  $T_{Cl} = \frac{\Theta}{3I} + T_{H_2}$ ;  $l$  — число атомов в «горячей» молекуле;

— энергия активации лазерохимической реакции совпадает с таковой для равновесной реакции, например термической, и ее можно вычислить, если она не установлена экспериментально, по методу Джексона [7];

— с учетом поглощения среды, просветления и пороговых характеристик лазерохимической реакции вводится понятие эффективной константы скорости, определяемой эффективной частью молекул, поглощающих лазерное излучение с интенсивностью, больше пороговой; влияние стенок реактора и ограничения на диффузию молекул к реакционному центру не рассматривается.

Уравнение, определяющее неравновесную температуру лазерохимической реакции, имеет вид [8]:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa} \cdot x_0^2 = q(x^*) x^* \cdot \exp(-x^*) + \tau_{VV} \left( \frac{1}{\tau_{VT}^A} + \frac{1}{\tau_{VT}^B} \right) \times \left[ 1 - \left( 1 + \frac{\hbar\omega}{\Theta} \right) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right], \quad (3)$$

где

$$x^* = \frac{\epsilon^*}{T^*}; \quad \kappa = \frac{W}{B}; \quad q(x^*) = T^* C_B Q(\epsilon^*) / B \hbar \omega;$$

$$B = \frac{\Theta}{\tau_{VV} \omega} + \left( \frac{1}{\tau_{VT}^A} + \frac{1}{\tau_{VT}^B} \right) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right);$$

$$T^* = \hbar\omega B \left\{ \left( \frac{1}{\tau_{VT}^A} + \frac{1}{\tau_{VT}^B} \right) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right] + \frac{1}{\tau_{VV}} \right\}^{-1},$$

$W$  — вероятность вынужденного одноквантового перехода;  $C_B$  — концентрация молекул В;  $\tau_{VV}$  — время ( $V-V$ )-релаксации;  $\tau_{VT}^A$  и  $\tau_{VT}^B$  — времена ( $V-T$ )-релаксации «горячих» молекул при их столкновении между собой и с молекулами В соответственно.

Времена релаксации  $\tau_{VV}^{BCl_3}$ ,  $\tau_{VT(BCl_3)}^{BCl_3}$  и  $\tau_{VT(H_2)}^{BCl_3}$  с учетом результатов работы [9] равны  $5 \cdot 10^{-9}$ ,  $5,78 \cdot 10^{-8}$  и  $11,1 \cdot 10^{-8}$  с соответственно.

Число уровней, резонансно поглощающих лазерное излучение в

$\text{BCl}_3$  (из-за ангармонизма колебаний  $\sim 3-4 \text{ см}^{-1}$ ), принимается равным  $10$  [6]; таким образом,  $\epsilon_0 = 10\hbar\omega$  ( $\hbar\omega \approx 1400 \text{ К}$ ). Приведенные экспериментальные значения позволяют пренебречь первым членом в правой части уравнения (1). Вероятность вынужденного перехода  $W = \sigma I \cdot \frac{1}{\hbar\omega}$ , где  $\sigma$  — сечение поглощения резонансного излучения интенсивности  $I$  ( $I_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$ ) определяется из условия  $1/\hbar\omega \cdot \sigma I_n \tau_{VT} \gg 1$  [10], в котором  $I_n$  — интенсивность лазерного излучения, насыщающая поглощение. Коэффициент поглощения не является постоянной величиной, а уменьшается с ростом интенсивности лазерного излучения. При  $\tau_{VT} = 10^{-7} \text{ с}$   $\sigma_{\text{мин}} \approx 4 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$  и  $W_{\text{мин}}^0 \approx 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Согласно [11], энергия активации реакции  $\text{BCl}_3$  с  $\text{H}_2$  равна  $448 \text{ кДж/моль}$ ,  $\sigma_{\text{AB}} = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  [12],  $Z_{12} = 3 \times 10^{-3}$  [13].

Для расчета эффективной константы скорости распределение интенсивности по поперечному сечению луча принимали однородным с  $I_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$  (измерено прибором ИМО-2), пороговая интенсивность лазерохимической реакции, как правило, совпадает с интенсивностью, насыщающей поглощение. Для  $\text{BCl}_3$  она составляет  $5 \times 10^4 \text{ Вт/м}^2$  [10]. Вклад  $\text{H}_2$  в колебательную релаксацию  $\text{BCl}_3$  [9] определяется соотношением

$$\left[ \frac{\tau_{VT(\text{BCl}_3)}^{\text{BCl}_3} \cdot \tau_{VT(\text{H}_2)}^{\text{BCl}_3}}{\tau_{VT(\text{BCl}_3)}^{\text{BCl}_3} + \tau_{VT(\text{H}_2)}^{\text{BCl}_3}} \right]^{-1} = 1,5 [\tau_{VT(\text{BCl}_3)}^{\text{BCl}_3}]^{-1}.$$

Пороговая интенсивность для реакции  $\text{BCl}_3$  с  $\text{H}_2$ , исходя из приведенных выше данных, составляет  $\sim 7,5 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$ .

Из зависимости  $I = I_0 \cdot \exp[-\alpha(I_0)x]$  и результатов измерения насыщающей интенсивности в  $\text{BCl}_3$  [10] можно определить длину просветленного реакционного слоя. Она равна  $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ , так как  $\alpha(I_0 = 3 \times 10^5 \text{ Вт/м}^2) = 250 \text{ м}^{-1}$  при  $P_{\text{BCl}_3} \approx 1,6 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Таким образом, для определения эффективной константы лазерохимической реакции необходимо вычислить интеграл

$$K_{\text{эф}} = \frac{d_{\text{л}}^2}{d_{\text{к}}^2 \cdot L} \int_0^{5,5 \cdot 10^{-3}} K(x) dx, \quad (4)$$

где  $L$  — длина кюветы ( $0,1 \text{ м}$ );  $d_{\text{к}}$  — ее диаметр ( $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ );  $d_{\text{л}}$  — диаметр лазерного луча ( $0,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ).

Процент выхода  $\eta$  продуктов реакции определяется выражением  $\eta = \frac{Kct}{1 + Kct} \cdot 100\%$ . Времена релаксации молекул  $\text{BCl}_3$  в метане близки к приведенным выше для водорода ( $\tau_{T(\text{H}_2)}^{\text{BCl}_3} \approx 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$  [9]). Энергия активации реакции  $\text{BCl}_3$  с метаном равна  $464 \text{ кДж/моль}$  [11]; величина стeric фактора селективной реакции нам не известна, однако можно предположить, что она не очень отличается от таковой для селективной реакции  $\text{BCl}_3$  с водородом.

Для сравнения двух механизмов реакций (селективного и теплового), инициируемых резонансным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера, мы определили также константу термической бимолекулярной реакции второго порядка

$$K_{\text{T}} = P_{\text{T}} N_{\text{AB}}^2 \left[ 8\pi kT \left( \frac{1}{m_{\text{A}}} + \frac{1}{m_{\text{B}}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon^*}{T}\right). \quad (5)$$

Поскольку вначале химическая реакция практически не изменяет вида функции распределения, энергия лазерного излучения расходуется на термический разогрев газа и вынужденное ИК-излучение. Равновесная температура в зоне лазерного луча (излучение лазера на-

правлено вдоль оси цилиндрической кюветы) определяется выражением [14]

$$T = 300 + \frac{\left[ 1 + \frac{b \cdot d_n^2}{2\lambda_0} \cdot \ln \left( \sqrt{l} \frac{d_k}{d_n} \right) \cdot \frac{I_0 \left( \frac{1}{\tau_{VT}^A} + \frac{1}{\tau_{VT}^B} \right)}{\frac{1}{\hbar\omega} \sigma I + \frac{1}{\tau_{VT}^A} + \frac{1}{\tau_{VT}^B}} \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha x} \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{2b}, \quad (6)$$

где  $\lambda_0$  — коэффициент теплопроводности смеси при 300 К;  $b$  — коэффициент, характеризующий зависимость теплопроводности от температуры:  $\lambda = \lambda_0(1 + b\Delta T)$ .

Коэффициенты теплопроводности для смесей определены по методу Брокау [15],  $\lambda_0$  индивидуальных соединений взяты из работ

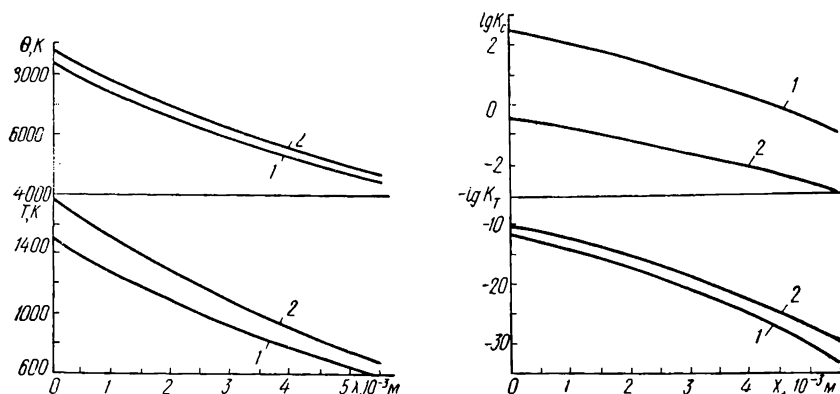


Рис. 3. Зависимость равновесной и неравновесной температур от длины слоя, поглощающего лазерное излучение, для систем  $\text{VCl}_3 + \text{H}_2$  (1) и  $\text{VCl}_3 + \text{CH}_4$  (2).

Рис. 4. Зависимость констант скорости термической и селективной реакций  $\text{VCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{VCl}_2\text{H} + \text{HCl}$  (1) и  $\text{VCl}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{VCl}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$  (2) от длины слоя, поглощающего лазерное излучение.

[16—18]. Значения  $\lambda_0$  для смесей  $\text{VCl}_3 + \text{H}_2$  (1 : 1) и  $\text{VCl}_3 + \text{CH}_4$  (1 : 1) равны  $6,6 \cdot 10^{-2}$  и  $2,7 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$  соответственно, а коэффициенты  $b$  для смесей, как и для  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$  [16], приняты равными  $2 \cdot 10^{-3} \text{град}^{-1}$ .

На рис. 3 приведена зависимость равновесной  $T$  и неравновесной  $\theta$  температур, а на рис. 4 — зависимость констант скорости термической  $K_T$  и селективной  $K_C$  реакций от длины поглощающего слоя для системы  $\text{VCl}_3 + \text{H}_2$  (кривая 1) и  $\text{VCl}_3 + \text{CH}_4$  (кривая 2). При расчете  $K_T$  брали максимальное (согласно методу активного комплекса) значение стерического фактора для этих реакций ( $P_T = 10^{-4}$ ;  $10^{-5}$  [19]), а при расчете  $K_C$  реакции  $\text{VCl}_3$  с метаном — минимальное значение  $P_C$ , определенное по формуле (2). Значения  $K_T^{\text{эф}}$  и  $K_C^{\text{эф}}$  для реакций  $\text{VCl}_3$  с водородом и метаном, рассчитанные по соотношению (4), равны:  $K_T^{\text{эф}}(\text{H}_2) = 1,3 \cdot 10^{-16}$ ;  $K_C^{\text{эф}}(\text{H}_2) = 0,2$ ;  $K_T^{\text{эф}}(\text{CH}_4) = 7,8 \cdot 10^{-15}$ ;  $K_C^{\text{эф}}(\text{CH}_4) = 2,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}}$ .

Процент выхода продуктов селективной реакции  $\text{VCl}_3$  с  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , определенный по рассчитанным константам за 600 с при  $C = 5,9 \text{ моль/м}^3$  [3, 4], составляет 99, 86 и 50,66 % соответственно, тогда как выход продуктов, рассчитанный по константам соответствующих термических реакций, практически равен нулю. Завышенные по сравнению с экспериментальными ( $\sim 10\%$ ) величины рассчитанного выхода обусловлены, по-видимому, пренебрежением протекания обратных реакций, а также неточностями изменения  $\tau_{VT}$ ,  $\alpha$  и других параметров в процессе облучения.

На входе лазерного луча в кювету достигается довольно высокая равновесная температура, особенно для системы  $\text{VCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ , при которой возможен термический распад метана (см. рис. 3). Эти значения являются несколько завышенными, так как в расчете использовалось минимальное значение сечения поглощения  $\sigma$ . Однако повышение равновесной температуры влечет за собой увеличение скорости селективной реакции (см. рис. 4).  $K_c^{\text{эф}} = 7,4 \cdot 10^{-5}$  и  $6,4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{М}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$  для реакций (I) и (II) соответственно при  $T = 300 \text{ К}$ .

Оценить константу скорости и другие параметры для лазерохимической реакции  $\text{VCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{h\nu} \text{VCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{C}$  не представляется возможным, поскольку молекула  $\text{C}_2\text{H}_4$  имеет также резонансную частоту в области воздействия лазерного  $\text{CO}_2$ -излучения, а теоретические предпосылки расчета основаны на предположении лишь одного «горячего» компонента в бинарной смеси. Из-за резонансного поглощения  $\text{C}_2\text{H}_4$  возбуждение  $\text{VCl}_3$  до высоких колебательных состояний не реализуется вследствие эффективного межмодового колебательного обмена с модой  $\nu_{\text{CH}_2}(\text{C}_2\text{H}_4)$ , приводящего к распаду этилена. Кроме того,  $\tau_{\text{VT}}^{\text{C}_2\text{H}_4}(\text{C}_2\text{H}_4) = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ с}$  ( $P = 1,3 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ) [20], что несколько меньше  $\tau_{\text{VT}}^{\text{VCl}_3}(\text{VCl}_3)$ , и повышение равновесной температуры происходит более эффективно, приводя к термическому разогреву смеси.

В случае реакции  $\text{VCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{VCl}_3 + \text{C} + \text{H}_2$  возбуждение  $\text{VCl}_3$  до высоких колебательных состояний также не реализуется из-за эффективного межмодового колебательного обмена. Хотя  $V-V'$ -обмен не резонансный, однако, как показал анализ заселенностей колебательных уровней для бинарной смеси гармонических осцилляторов [5], в режиме сильной накачки мода с большим колебательным квантом играет роль передаточного звена, с помощью которого энергия лазерного излучения поступит в моду с меньшим колебательным квантом (например,  $\delta_{\text{ССН}}$ ). Это приводит к термическому разогреву смеси вследствие эффективной  $V-T$ -релаксации ацетилена. Рассчитать этот эффект в рамках рассмотренной теории пока не представляется возможным. Однако условия проведения эксперимента создают предпосылки для термического распада ацетилена ( $\Delta H_{2980\text{бр}}^0 = 226,8 \text{ кДж/моль}$ ;  $T_{\text{распад}} \approx 800 \text{ К}$  при  $P = 2 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ).

Таким образом, обсуждаемые лазерохимические реакции типа (I), (II) проходят со значительно большей скоростью, чем термические, и при существенно меньших равновесных температурах. Учитывая перспективность использования низкопотенциального тепла для химических процессов [21], лазерохимию в сочетании с низкотемпературными термодинамическими процессами можно применить для переработки газообразных углесодородов.

1. Молин Ю. Н., Панфилов В. Н. Условия селективной колебательной активации изотопных молекул.— Кинетика и катализ, 1976, 17, № 6, с. 1367—1371.
2. Панфилов В. Н., Молин Ю. Н. Инфракрасная фотохимия.— Успехи химии, 1978, 47, № 6, с. 967—991.
3. Волков С. В., Гурко А. Ф., Лутошкин В. И. Исследование лазерохимической (излучение ИК-лазера) реакции  $\text{VCl}_3$  с метаном.— Теорет. и эксперим. химия, 1981, 17, № 4, с. 564—567.
4. Волков С. В., Гурко А. Ф., Лутошкин В. И. Исследование лазерохимической (излучение ИК-лазера) реакции в трехкомпонентной системе  $\text{VCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}_2$ .— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 5, с. 451—453.
5. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры.— М.: Наука, 1980.— 512 с.
6. Kivel V. Theory for  $\text{VCl}_3 + \text{H}_2$  laser induced chemistry.— Chem. Phys., 1978, 68, N 12, p. 5378—5382.
7. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях.— М.: Мир, 1979.— 592 с.
8. Беленов Э. М., Исаков В. А., Романенко В. И. О скоростях химических реакций, стимулируемых лазерным излучением.— Кваптовая электроника, 1975, 2, № 8, с. 1633—1637.

9. Houston P. L., Nowak A. V., Steinfeld J. I. Infrared double resonance in boron trichloride.— J. Chem. Phys., 1973, 58, N 8, p. 3373—3380.
10. Кинетика пороговой люминесценции и просветления в газах SF<sub>6</sub> и BCl<sub>3</sub>, возбуждаемых резонансным излучением CO<sub>2</sub>-лазера / А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, Г. В. Шмерлинг.— Квантовая электроника, 1975, 2, № 8, с. 1725—1730
11. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. И. Кондратьева.— М.: Наука, 1974.—351 с.
12. Молекулярные постоянные неорганических веществ / Под ред. К. С. Краснова.— Л.: Химия, 1979.—444 с.
13. Кондратьев В. И. Константы скорости газофазных реакций.— М.: Наука, 1970.—351 с.
14. Исследование колебательных уровней молекулы N<sup>14</sup>H<sub>3</sub> излучением CO<sub>2</sub>-лазера / Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров и др.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1973, 64, № 3, с. 771—784.
15. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей.— Л.: Химия, 1971.—702 с.
16. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Наука, 1972.—720 с.
17. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.—1006 с.
18. Chou P., Raw C. J. G. Thermal conductivities of some polyatomic gases at moderately high temperatures.— J. Chem. Phys., 1966, 45, N 5, p. 1413—1417.
19. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова.— М.: Химия, 1973.—Т. 2. 623 с.
20. Häger J., Krieger W., Rüegg T. Vibrational relaxation of ethylene excited with a parametric oscillator.— In: Laser induced processes in molecules / Ed. K. L. Kompa and S. D. Smith. Springer—Verlag, 1979, p. 333—335.
21. Волоков С. В. Перспективы развития высокотемпературной неорганической и координационной химии.— Теорет. и эксперим. химия, 1982, 18, № 1, с. 3—7.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
8 апреля 1982 г.

УДК [547.281.3:542.943]:541.127

## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

С. С. Левуш, Б. М. Голова, В. А. Брюховецкий

Надпропионовая кислота применяется как специфический окислитель при получении оксидов олефинов, в частности оксида пропилена [1, 2]. Для получения надпропионовой кислоты может быть использован процесс окисления пропионowego альдегида [3—6].

В настоящей работе изучена реакция окисления пропионowego альдегида в газовой фазе. Исследования проводили по струевой методике в интервале 160—190° при атмосферном давлении в условиях, близких к изотермическим. Реактор представлял собой тефлоновую трубку диаметром 6 мм и длиной 14 м, помещенную в металлический кожух, по которому прокачивали теплоноситель из термостата. Точность регулировки температуры составляла ±0,5°. Пропионовый альдегид дозировали, продувая азот через колбу с кипящим альдегидом, снабженную обратным холодильником, термостатированным с точностью ±0,1°. Концентрацию альдегида рассчитывали по упругости насыщенных паров.

Надпропионовую и пропионовую кислоты абсорбировали из реакционного газа водным раствором KI и определяли по методике, описанной в работе [7]. Содержание CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub> в реакционном газе определяли хроматографически. Для окисления использовали смеси, содержащие 30, 60 и 80 об.% пропионowego альдегида и 4 или 8 об.% кислорода. Основные опыты были проведены с использованием смеси, содержащей 60 об.% пропионowego альдегида и 8 об.% кислорода. Применение более высоких концентраций кислорода в богатых альдегидом смесях было затруднено вследствие их самовоспламенения. В предварительных опытах было установлено, что скорость процесса окисления и селективность реакции образования надкислоты