

Д. С. ГОРБЕНКО-GERMANOV, Н. М. ВОДОПЬЯНОВА

О РАЗЛИЧНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАДИКАЛА ОН И ИОН-РАДИКАЛА О⁻, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАСПАДЕ ОЗОНА В ЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 22 VII 1974)

Ранее было показано, что ацетон в разбавленных водных растворах окисляется озоном при $\text{pH} \geq 8$ в конечном счете до углекислого газа (карбоната или бикарбоната) и воды (¹). Окисление инициируется первичным распадом озона и протекает одновременно по двум направлениям — с образованием неструктивных продуктов и с деструкцией углеродного скелета уже на первой стадии окисления*. Предложенный механизм предполагал участие в этом процессе гидроксильного радикала.

В данной статье изложены результаты исследования первой стадии окисления ацетона озоном в щелочных водных растворах КОН (pH 10,5—12) до α -кетопропионовой (неструктивный путь) и уксусной кислоты** и формальдегида (структивный путь) при степени превращения ацетона не более 10%. За время озонирования (10 мин.) первичные продукты реакции не затрагивались дальнейшим окислением и исключалась возможность конденсации формальдегида с ацетоном (²). Окисление проводилось в температурном интервале 1—25°С при pH-стабировании в контактном аппарате-смесителе с механической мешалкой конструкции НИИХИММАШ (³), в который со скоростью 400 мл/мин подавался озонированный кислород, с концентрацией 50—70 мг озона в литре кислорода. Объем раствора составлял 2,5 л, исходная концентрация ацетона 15—50 ммол/л. Изменение концентрации ацетона в процессе озонирования определялось методом газо-жидкостной хроматографии, концентрация α -кетопропионовой кислоты — полярографическим методом, формальдегида — колориметрическим. Озон определялся иодометрически. Постоянство pH во время эксперимента определялось pH-метрически и титрованием и достигалось равномерным вводом в реактор с помощью шприца раствора КОН, количество которого предварительно определялось эмпирически.

В опытах наблюдалось линейное нарастание продуктов окисления во времени при стационарной подаче озона в раствор, и было найдено, что количество окислившегося ацетона, равное суммарному количеству продуктов окисления (в ммольях), не зависит от исходной концентрации ацетона (15—50 ммол/л), изменения pH в интервале 10,5—12,0 и температуры от 1 до 25°, а определяется лишь количеством прореагировавшего озона.

В (⁴) было показано, что окисление может инициироваться ОН-радикалом, образующимся в результате распада озона в щелочных водных средах (⁴). Известно, что гидроксильные радикалы в водных растворах суще-

ствуют в форме ОН и О⁻: $\text{OH} \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{H}^+$, $\text{p}K_{11,9} \pm 0,2$ (⁵), $\text{p}K_{11,8} \pm 0,2$ (⁶). Относительные стационарные концентрации ОН и О⁻ определяются pH среды и могут быть выражены формулой, описывающей поведение кислотно-основных индикаторов

$$\text{p}K_{\text{OH}} = \text{pH} + \lg \frac{[\text{OH}]}{[\text{O}^-]} \quad (1)$$

* Стадия образования первичных стабильных продуктов окисления.

** Кислоты присутствуют в растворе в форме анионов.

Учитывая, что в системе большой избыток воды, можно полагать, что скорости протекания реакции $\text{OH} + \text{OH}^- \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ в прямом и обратном направлении, определяемые константами $k_1 = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, $k_2 = (9,2 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ (7), превышают скорости взаимодействия гидроксильного радикала с молекулой ацетона в водном растворе ($k \cong \cong 6 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) (8-11), т. е. установление равновесия между OH и O^- будет предшествовать процессу окисления.

Было найдено, что соотношение концентрации образующейся α -кетопропионовой (пировиноградной) кислоты CH_3COCO^- и формальдегида CH_2O зависит от рН среды. При рН 10,5, т. е. в условиях, где гидроксильный радикал существует преимущественно в форме OH , образуется в основном α -кетопропионовая кислота. Это соединение появляется только в результате первичного отрыва атома водорода от молекулы ацетона OH -радикалами, и концентрация этой кислоты определяет количество прореагировавшего в системе OH -радикала. В предположении, что деструктивный путь окисления осуществляется гидроксильным радикалом в форме O^- , уравнение (1) принимает вид

$$pK_{\text{OH}} = \text{pH} + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COCO}^-]}{[\text{CH}_2\text{O}]} \quad (2)$$

Константа ионизации гидроксильного радикала OH , рассчитанная по уравнению (2) из экспериментальных результатов (табл. 1), хорошо со-

Таблица 1

Результаты озонирования растворов ацетона в щелочных водных средах. Время озонирования 10 мин. Объем раствора 2,5 л. Количества образовавшихся продуктов окисления приведены в расчете на 1 ммоль окислившегося ацетона

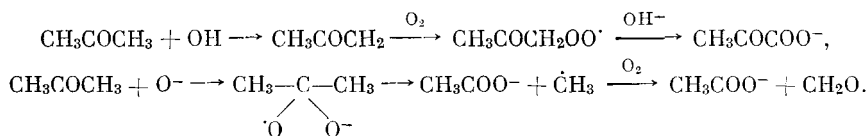
№№ п.п.	рН	Т-ра, °С *	Начальная концентрация ацетона, ммол/л	CH_3COCO^- , ммол/л	CH_2O , ммол/л	pK_{OH} , рассчитанное по уравнению (2)
1	10,5	20--25	15,0	0,94	0,06	11,69
2	10,5	12--17	14,9	0,94	0,06	11,69
3	10,5	1--7	15,0	0,95	0,05	11,78
4	11,65	18--24	50,0	0,66	0,34	11,94
5	11,65	18--24	50,0	0,66	0,34	11,94
6	11,65	1--6	50,0	0,69	0,31	12,00
7	11,65	1--6	50,0	0,71	0,29	11,96
8	11,65	1--6	50,0	0,70	0,30	11,91
9	12,0	18--23	50,0	0,44	0,56	11,90
10	12,0	18--23	50,0	0,45	0,55	11,91
11	12,0	18--23	50,0	0,48	0,52	11,96
12	12,0	4--7	50,0	0,45	0,55	11,91

Среднее
11,89 ± 0,20

* Данные по озонированию растворов при температуре 1--7° получены Е. Е. Кочетовой.

гласуется с литературными данными и имеет величину $pK_{\text{OH}} = 11,9 \pm 0,2$, что количественно подтверждает предположение о деструктивном пути взаимодействия ацетона с гидроксильным радикалом в форме O^- . Можно полагать, что участие енольной формы ацетона в процессе окисления, по-видимому, невелико, поскольку абсолютное содержание енола в ацетоне мало ($2,5 \cdot 10^{-4} \%$) и скорость установления кето-енольного равновесия в водных щелочных растворах при температуре 25° также мала ($k = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) (12) по сравнению со скоростью реакции взаимодействия гидроксильного радикала с молекулой ацетона.

Полученные результаты указывают на различную реакционную способность радикалов OH^\cdot и O^\cdot и позволяют представить первую стадию окисления ацетона озоном в щелочных водных растворах следующими путями, протекающими, очевидно, со сравнимыми суммарными скоростями и учитывающими аутоокисление образующихся первичных органических радикалов:



Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических средств защиты растений
Москва

Поступило
14 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Горбенко-Германов, Н. М. Водопьянова и др., ДАН, т. 210, № 5 (1973).
- ² С. Нагасэ, Когэ кагаку дзасси, т. 64, № 6, 1008 (1961).
- ³ В. А. Зайцев, А. Н. Колдашов и др., Хим. пром., № 10, 777 (1974).
- ⁴ Д. С. Горбенко-Германов, Н. В. Козлова, ДАН, т. 210, № 4 (1973).
- ⁵ J. Rabani, M. S. Matheson, J. Phys. Chem., v. 70, 761 (1966).
- ⁶ I. L. Weeks, J. Rabani, J. Phys. Chem., v. 70, 2100 (1966).
- ⁷ G. V. Buxton, Trans. Farad. Soc., v. 66, 1656 (1970).
- ⁸ M. Anbar, D. Meyerstein, P. Neta, J. Chem. Soc., v. 13, 742 (1966).
- ⁹ R. W. Matthews, D. F. Sangster, J. Phys. Chem., v. 69, 1938 (1965).
- ¹⁰ G. E. Adams, J. W. Boag et al., Pulse Radiolysis, London—N. Y., 1965, p. 131.
- ¹¹ G. Scholes, R. L. Wilson, Trans. Farad. Soc., v. 63, 2983 (1967).
- ¹² R. P. Bell, H. C. Lonquet-Higgins, J. Chem. Soc., 1946, 636.