

Е. П. ПЕТРЯЕВ, И. А. КАПУСТИН

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

Температура существенно влияет на структурную упорядоченность воды, спиртов и водно-спиртовых растворов, вплоть до полного ее разрушения [1, 2]. Ранее нами было показано [3—5], что структурная упорядоченность водно-метанольных растворов CO_2 влияет на выход продуктов карбоксилирования CH_3OH , в частности, гликолевой кислоты, поэтому естественно было ожидать изменения ее выходов при изменении температуры радиолиза.

В настоящей работе рассматриваются результаты радиолиза водно-метанольных и метанольных растворов CO_2 в интервале температур $0-65^\circ\text{C}$.

Облучение деаэрированных водно-метанольных растворов (1,5—5,0 моль/л CH_3OH) и чистого спирта в присутствии CO_2 проводили в запаянных стеклянных ампулах на γ -установке УГУ-200 в термостатирующем устройстве с выносным блоком регулирования и записи температуры. Облучение ампул при 0°C проводили в сосуде Дьюара, заполненном льдом с водой. Поглощенная доза для всех растворов составила 0,77 Мрад. Концентрация CO_2 в жидкой фазе близка к $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Очистка исходных компонентов, подготовка растворов, дозиметрия и анализ описаны в [4—6]. Ошибка определения концентраций конечных продуктов радиолиза $\leq 10\%$.

Полученные экспериментальные результаты по накоплению гликолевой кислоты, этиленгликоля, формальдегида и водорода приведены в таблице. Видно, что для гликолевой кислоты во всех растворах отмечается наибольшее значение концентрации при 0°C , которое уменьшается с ростом температуры. Более заметный спад концентрации проявляется до температуры $35-45^\circ\text{C}$. Подобную картину мы наблюдали также в изменении политерм растворимости CO_2 в исследуемых растворах [3]. Эти данные подтверждают сделанные ранее выводы о том, что структурная упорядоченность водно-метанольных растворов способствует более высокому выходу гликолевой кислоты [4]. Кроме того, увеличение выхода кислоты при понижении температуры хорошо согласуется с фактом увеличения выхода $\bar{e}_{aq}$ при γ -радиолизе переохлажденной воды от 24°C до -8°C [7], так как предшественником гликолевой кислоты является $\bar{e}_{aq}$ [5].

Незначительное увеличение концентрации этиленгликоля во всех растворах намечается примерно от 40°C . Для формальдегида наблюдается падение концентрации в водных растворах и практически неизменность ее в чистом спирте. Согласно [8], при радиолизе 3 М раствора CH_3OH без добавок CO_2 выходы этиленгликоля с ростом температуры также увеличиваются, формальдегида уменьшаются. Для чистого метанола установлено [9], что с повышением температуры от -60°C до $+125^\circ\text{C}$ выходы формальдегида падают, а этиленгликоля возрастают.

**Величины накопления, мкмоль/мл, продуктов радиолиза
смесей $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}_2$**

CH ₃ OH, моль/л	Температура, °C							
	0	25	45	65	0	25	45	65
Гликолевая кислота					Этилглицероль			
1,5	2,5	2,2	1,9	1,8	0,8	0,8	0,9	1,0
3,0	2,7	2,35	2,1	1,85	0,8	0,8	0,9	1,0
5,0	2,4	2,1	1,9	1,8	0,9	0,9	1,0	1,0
Чистый спирт	0,75	0,6	0,55	0,55	0,35	0,35	0,5	0,6
Формальдегид					Водород			
1,5	0,07	0,06	0,05	0,03	0,80	0,85	0,95	1,05
3,0	0,10	0,08	0,07	0,05	0,85	0,95	1,15	1,25
5,0	0,14	0,13	0,10	0,07	1,05	1,20	1,45	1,50
Чистый спирт	0,51	0,53	0,53	0,55	3,1	3,3	3,4	3,5

Согласно [10], в интервале температур 25-230 °C выходы данных продуктов возрастают.

Выход водорода во всех исследованных растворах увеличивается, то же самое наблюдали при радиолизе метанола без добавок CO_2 [11].

Таким образом, температурная зависимость выхода гликолевой кислоты при карбоксилировании метилового спирта подтверждает ранее полученные данные о влиянии структуры раствора на протекающие процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович И. Б.— Ж. физической химии, 1960, т. 34, с. 423.
2. Фронтасев В. П., Шрайбер Л. С.— Ж. структурной химии, 1965, т. 6, с. 512.
3. Петряев Е. П., Капустин И. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1973, № 3, с. 3.
4. Капустин И. А., Гергалов В. И., Жигунов И. С. и др.— Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 252.
5. Петряев Е. П., Капустин И. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1, с. 9.
6. Капустин И. А., Гергалов В. И.— Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1973, № 5, с. 113.
7. Kules J., Schiller R.— J. Phys. Chem., 1971, В. 75, S. 2997.
8. Афанасьев А. М., Бяков В. М., Калязин Е. П.— Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 501.
9. Ладыгин Б. Я., Сараева В. В.— Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 221.
10. Афанасьев А. М., Бугаенко Л. Т., Бяков В. М. и др.— Вестн. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук, 1970, № 4.
11. Freeman G. R. Action chimiques et biolog. ractions, 1970, v. 14, p. 73.

Поступила в редакцию
21.02.79.

*Кафедра радиационной химии и
химической технологии*

УДК 536.628 : 536.658.2 : 661.728

И. А. БАШМАКОВ, А. А. КОЗЫРО,
Т. Л. ЮРКШОВИЧ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

АДИАБАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ГИДРАТАЦИИ И ИОНООБМЕННОЙ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для изучения тепловых эффектов, сопровождающих гидратацию и ионный обмен с участием ионообменных производных целлюлозы, сконструирован адиабатический герметичный калориметр, позволяю-