

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН и А. М. ПОЛЯКОВА

**О ВЗРЫВНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

(Представлено академиком Н. Д. Землинским 19 VII 1944)

Райстрик, Шапиро и Ньюитт ⁽¹⁾ опубликовали интересное и обстоятельное сообщение о взрывном разложении циклопентадиена под высоким давлением. Разложение происходило при высоком гидростатическом давлении порядка нескольких тысяч атмосфер. При этом было установлено, что разложение наступает только при достижении некоторого вполне определенного «критического» давления в интервале температур 10—40° С. Это минимальное критическое давление, как они его называют, зависело в их опытах от первоначальной температуры соединения и диаметра ампулы, в которой содержалось исследуемое вещество во время опыта. Ими была также найдена зависимость минимального критического давления от материала ампулы. Продуктами разложения являлись метан (92%), водород (8%) и углистый остаток.

Представлялось интересным воспроизвести явление взрывного разложения циклопентадиена в условиях воздействия на него ударной волны, возникающей при взрыве капсулы детонатора с 1,1 г тетрила. Давление, развивающееся при этом, можно оценить величиной порядка 100 000 атм. Эти опыты были поставлены в специально сконструированной бомбе, где имелась возможность измерить величину, пропорциональную энергии взрыва, методом прогибающихся свинцовых мембран (Ю. Б. Харитон). Оказалось, что не только циклопентадиен, но также и циклогексадиен 1,3 детонируют в стальной ампуле под влиянием детонатора, однако при этом разложение циклопентадиена и циклогексадиена происходит не нацело, если взятое количество их для данных условий превышает 5 см³. Это можно легко объяснить тем, что детонационная волна, повидимому, быстро затухает по мере ее продвижения в жидкости. В димере циклопентадиена детонации получить не удалось.

В следующих опытах мы решили повторить опыты Райстрик, Шапиро и Ньюитт с разложением циклопентадиена под влиянием статического давления и получили отрицательный результат. Мы думали, что причиной этого, быть может, служит присутствие небольшого количества димера в свежеприготовленном циклопентадиене путем разгонки мономера. (Показатель преломления для нашего продукта n_d^{25} 1,4420, у цитированных авторов n_d^{25} 1,4404). Однако в результате поставленных нами экспериментов было выяснено, что для взрывного разложения циклопентадиена весьма существенное значение имеет скорость, с которой повышается давление. В случае повышения давления со скоростью 1000 атм. в минуту мы не могли обнаружить каких-либо изменений в продукте, кроме димеризации.

Только после того, как нами была сконструирована и изготовлена аппаратура, позволяющая поднимать давление до необходимого критического со скоростью 4000 атм. за 4 секунды, нам удалось воспроизвести явление взрывного распада этого соединения при температуре реактора 50° С. В последующих опытах мы получали взрывной распад и при меньших скоростях подъема давления. (В цитированной статье имеется указание, что для наблюдения эффекта взрывного распада циклопентадиена необходима некоторая критическая скорость, которая была установлена как скорость 1500 атм. в минуту.) Интересно, что взрывное разложение происходит не сразу по достижении необходимого критического давления, но имеет некоторый скрытый период в течение 5 сек., после чего происходит взрыв. На основании этих опытов, которые будут продолжены, мы думаем, что природа взрывного разложения носит тепловой характер. Можно предположить, что при высоком давлении получается такая скорость полимеризации, что в результате аккумулялирования выделяющегося при этом тепла происходит взрыв.

Критическая скорость подъема давления необходима при этом, повидимому, для достижения нужной температуры, при которой скорость реакции была бы достаточно велика. Нужная температура достигается в реакционном сосуде при адиабатическом (или близком к нему) сжатии жидкости. Как показали наши опыты, при не очень быстром подъеме давления в углеводороде успевает образоваться некоторое количество димера, которое препятствует протеканию реакции с большой скоростью. При этом повышение давления даже в 2—2,5 раза против необходимого критического не приводит к взрывному разложению. Эти результаты наших экспериментов находятся в соответствии с выводами, которые сделали Райстрик, Шапиро и Ньюитт в другой работе⁽²⁾. Ими было показано, что полимеризация идет в зависимости от предварительной диссоциации дидициклопентадиена. Таким образом, опыт должен быть поставлен так, чтобы в соединении к моменту достижения критического давления не успело образоваться достаточное количество димера, чтобы затормозить реакцию. Скрытый период обуславливается временем, необходимым для подъема температуры, лежащей на восходящей ветви экспоненты зависимости скорости реакции от температуры. По достижении ее реакция протекает со скоростью взрыва.

Весь процесс в целом аналогичен, повидимому, процессу взрывного разложения ацетиленов, наблюдавшемуся в опытах Бертло и Вьелля⁽³⁾. Здесь уместно напомнить, что указанные авторы наблюдали детонацию жидкого ацетиленов от гремучей ртути, приводящую к сильному взрыву, в результате которого осколки бомбы оказываются покрытыми углем, освободившимся при разложении ацетиленов.

Считаем своим приятным долгом принести благодарность Н. Д. Зеллинскому за постоянный интерес к работе.

Лаборатория сверхвысоких давлений
Института органической химии Академии Наук СССР

Поступило
19 VII 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. Raistrick, R. H. Sapiro and D. M. Newitt, J. Chem. Soc., 1770 (1939).
² B. Raistrick, R. H. Sapiro and D. M. Newitt, J. Chem. Soc., 1761 (1939).
³ Berthelot et Wieille, C. R., 124, 553 (1896); Ann. Chim. Phys. (7), 11, 501 (1897).