

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

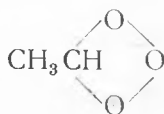
Т. Е. ПАВЛОВСКАЯ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И КИСЛОРОДА
С ДОБАВКАМИ ГИДРОПЕРЕКИСИ АЦЕТИЛА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 VIII 1947)

Недавно Э. А. Блумберг и один из нас сообщили (1) об интересном явлении резкого изменения кинетики окисления ацетальдегида при проведении реакции в смесях, подвергавшихся „закалке“. Смесь ацетальдегида и кислорода, реагировавшая при определенной температуре, „закаливалась“ путем быстрого охлаждения реакционного сосуда до комнатной температуры, а затем сосуд снова возвращался в термостат, поддерживаемый при первоначальной температуре. При этом было обнаружено, что если в исходной смеси при данной температуре идет только медленное окисление ацетальдегида, то смесь, подвергнутая „закалке“, дает при этих же условиях яркую, голубого цвета вспышку, сопровождающуюся иногда характерным звуком.

Тогда же было высказано предположение, что гидроперекись ацетила (перуксусная кислота), определяемая с помощью химического анализа в продуктах реакции, образуется не в самом реакционном сосуде, а лишь в результате „закалки“ реагирующей смеси для анализа. Большие количества гидроперекиси ацетила, образующиеся в результате „закалки“, и были признаны ответственными за воспламенение при повторном нагревании смеси. В пользу этого заключения говорили также хорошо известные взрывчатые свойства перуксусной кислоты. Вопрос о природе промежуточных продуктов, дающих при „закалке“ гидроперекись ацетила, требует дальнейшего изучения. Во всяком случае, правдоподобно раннее предположение А. Н. Баха (2) об образовании в ходе реакции окисления альдегидов промежуточных нестабильных перекисей кольчатого строения, которые в ходе процесса изомеризуются в стабильные перкислоты. Применительно к реакции окисления ацетальдегида предполагается образование перекиси строения



Как известно, М. Боденштейн в первых своих работах (3,4), посвященных кинетике окисления ацетальдегида в газовой фазе, дает схему процесса, включающую элементарные стадии, связанные с образованием перекиси такого строения. Именно в силу этого обстоятельства схема Боденштейна, несмотря на существенные недостатки, заслуживает внимания (5). Вместе с А. Н. Бахом также и Энглер (6) проводил различие между промежуточными продуктами перекисного харак-

тера, образующимися при медленном окислении альдегидов, и стабильными перкислотами. Затем Штаудингер (7), Иориссен и Ван-дер Бек (8) обсудили факт образования в ходе окисления альдегидов активных промежуточных продуктов, отличных по своим окисляющим свойствам от соответствующих перкислот. Вплоть до своих последних работ А. Н. Бах (9) вполне определенно высказывался о двух формах гидроперекисей. Эти же взгляды были поддержаны Н. Н. Семеновым (10).

Опубликованные нами данные (5) по изучению распределения компонент в реагирующей смеси ацетальдегида и кислорода указывают, что состав продуктов реакции, определяемый по анализу, соответствует изменению давления в ходе реакции. Это обстоятельство также говорит в пользу предположения о двух формах гидроперекиси, из которых одна — нестабильная — существует лишь в ходе реакции и превращается при „закалке“ в другую, стабильную форму гидроперекиси ацетила — перуксусную кислоту.

Опыты с воспламенением смесей, подвергавшихся „закалке“, не только находятся в соответствии с представлениями А. Н. Баха, но и могут явиться определенной экспериментальной иллюстрацией правильности этих представлений.

Нам казалось, однако, желательным показать правильность трактовки опытов с „закаленными“ смесями прямыми экспериментами. Для этого следовало получить воспламенение искусственно составленных смесей того же состава, как и реагирующие смеси ацетальдегида и кислорода после „закалки“ реакции на определенной стадии.

В стеклянном реакционном сосуде ($d=50$ мм) при $T=190^\circ\text{C}$ для исходной смеси состава $\text{CH}_3\text{CHO}+0,75\text{O}_2$ были получены типичные кинетические кривые реакции, в которых стадия падения давления сменялась ростом давления. В соответствии с прежними работами (5) эти моменты реакции характеризуются глубинами изменения давления ΔP_m^- (глубина падения давления) и ΔP_m^+ (прирост давления над минимумом). Для начальных условий $P_0=100$ мм Hg (57 мм CH_3CHO и 43 мм O_2) $\Delta P_m^- = 22$ мм, $\Delta P_m^+ = 10$ мм Hg.

Поскольку в прежних опытах „закалка“ производилась именно в точке ΔP_m^- , то для искусственного воспроизведения „закаленной“ смеси достаточно приготовить смесь из ацетальдегида, кислорода, гидроперекиси ацетила и уксусной кислоты в соотношениях, найденных в точке ΔP_m^- *.

Состав реагирующей смеси в точке ΔP_m^- характеризуется следующими данными: $\text{CH}_3\text{CHO}—31$ мм Hg, $\text{CH}_3\text{COOOH}—21$ мм Hg, $\text{CH}_3\text{COOH}—12$ мм Hg, при условиях реакционного сосуда.

Как и прежде, имеет место соответствие между наблюдаемым падением давления и тем, которое может быть вычислено из состава продуктов реакции. Действительно, величина ΔP_m^- , вычисленная по формуле

$$\Delta P_m^- = P_{\text{CH}_3\text{COOOH}} + \frac{1}{2} P_{\text{CH}_3\text{COOH}},$$

составляет 27 мм Hg против 22 мм Hg, наблюдаемых на опыте. Сумма компонент, определяемых аналитически в точке ΔP_m^- , выраженная

* Следует указать, что хотя первые опыты с „закалкой“ проводились в кварцевых сосудах (чтобы иметь возможность резко охлаждать реакционный сосуд), опыты с добавками гидроперекиси ацетила делались в стеклянном сосуде. Работа в стекле имеет то преимущество, что в этом случае отсутствует автокатализ реакции уксусной кислотой, установленный для кварцевых сосудов И. И. Таммом (не опубликовано). Это дает возможность работать с не слишком концентрированной гидроперекисью ацетила. Отсутствие влияния добавок уксусной кислоты на распределение компонент в реагирующей смеси было специально установлено и в данной работе.

в процентах от исходного ацетальдегида, составляет 112%. Это означает, что в точке ΔP_m^- практически не образуется никаких других продуктов, кроме гидроперекиси и уксусной кислоты.

Мы применили оригинальную методику вдвух смеси ацетальдегида и кислорода через капилляр дозированных количеств жидкой гидроперекиси (в смеси с уксусной кислотой) в горячий реакционный сосуд. В результате быстрого испарения гидроперекиси и уксусной кислоты в сосуде устанавливалось желаемое соотношение компонент. Нам сразу удалось получить характерные яркие вспышки смесей ацетальдегида и кислорода уже в первые мгновения после вдвух гидроперекиси в горячий сосуд, еще до того, как специальный кран (без смазки), отделяющий реакционный сосуд от капилляра, был закрыт. Поскольку вдвух точно таких же количеств гидроперекиси инертными газами (азот, аргон) не давало воспламенения даже при значительных парциальных давлениях вдвух газа, мы могли непосредственно вычислить парциальную упругость гидроперекиси в реакционном сосуде и с полным основанием перенести этот результат на опыты со вспышками. Таким образом было выполнено большое количество опытов по воспламенению смесей ацетальдегида и кислорода с добавками гидроперекиси ацетила. Во всех случаях искусственно приготовленные смеси, отвечающие по своему составу получаемым при „закалке“ реагирующих смесей ацетальдегида и кислорода, давали яркую вспышку, характерную для смесей, подвергавшихся „закалке“*. Важно отметить, что гидроперекись ацетила в тех концентрациях, которые применялись для имитации „закаленных“ смесей, не вызывает воспламенения не только в смеси с инертными газами, но и при вдвух отдельно ацетальдегидом или кислородом (при парциальных упругостях ацетальдегида или кислорода вплоть до 200 мм Hg).

Ясно, что гидроперекись ацетила индуцирует воспламенение смеси ацетальдегида и кислорода.

Из описанных опытов следует полная аналогия между „закаленными“ смесями и искусственно приготовленными смесями с перуксусной кислотой. Эти опыты, нам кажется, однозначно решают вопрос о том, что гидроперекись ацетила (перуксусная кислота) образуется при окислении ацетальдегида не в самой реакции, а при „закалке“ реагирующей смеси. Одновременно дается объяснение резкому изменению кинетики окисления ацетальдегида при проведении реакции в смесях, подвергавшихся „закалке“.

Лаборатория кинетики промежуточных веществ
Института химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
23 VIII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. А. Блюмберг и Н. М. Эмануэль, ДАН, 57, № 4 (1947). ² А. Н. Бах, Monit. Sci., 5, 479 (1897). ³ М. Bodenstein, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., 3, 73 (1931). ⁴ М. Bodenstein, Z. phys. Chem., B, 12, 151 (1931). ⁵ З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1943). ⁶ С. Engler u. J. Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig, 1904. ⁷ H. Staudinger, Ber., 46, 3533 (1913). ⁸ W. P. Jorissen and P. A. A. v. der Beeck, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 49, 138 (1930). ⁹ А. Н. Бах, Проблемы кинетики и катализа, Л.-М., 1940. ¹⁰ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934.

* Состав искусственной смеси в каждом опыте был примерно следующий:
 CH_3CHO — 3 мм Hg; O_2 — 15 мм Hg; CH_3COOOH — 20 мм Hg; CH_3COOH — 30 мм.
Использовалась 46% гидроперекись ацетила (в смеси с уксусной кислотой).