

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**ЯВЛЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ОХЛАЖДЕНИЕМ НЕКОТОРЫХ
РЕАГИРУЮЩИХ СМЕСЕЙ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 20 XII 1947)

В 1943 г. акад. Н. Н. Семенов⁽¹⁾ рассмотрел теоретически вопрос о концентрациях промежуточных веществ в ходе сложных реакций. Было показано, что в нестационарных разветвленных цепных реакциях следует ожидать возникновения высоких концентраций активных полупродуктов. Этот вывод сохраняет свою силу независимо от того, выступают ли в качестве промежуточных продуктов сравнительно устойчивые вещества (как, например, альдегиды и перекиси в реакциях окисления углеводов) или лабильные свободные радикалы и атомы. Действительно, большие количества промежуточных продуктов установлены для многих цепных реакций окисления в газовой фазе: водорода (свободные атомы H и свободный гидроксил OH); серы и ее соединений (радикалы SO, CS); углеводов (перекиси, альдегиды); альдегидов (гидроперекиси) и др.

Но если образование высоких концентраций промежуточных продуктов является распространенным фактом, то уместно поставить вопрос об изучении явлений, связанных с накоплением в зоне реакции активных веществ.

Для термических реакций несомненный интерес представляет изучение поведения активных центров реакции при прекращении химического взаимодействия быстрым охлаждением реагирующей смеси. При этом в системе должны пройти процессы, практически не связанные с энергией активации, — рекомбинация активных частиц типа свободных атомов и радикалов, а также процессы перехода промежуточных продуктов *in statu nascendi* в различные устойчивые формы.

В соответствии с этим физические и химические свойства реагирующих и охлажденных смесей должны быть различными, что должно найти макроскопическое проявление.

В свое время мы обнаружили и описали некоторые явления, связанные с поведением промежуточных продуктов при охлаждении реагирующих смесей, для реакции окисления H_2S и CH_3CHO . В случае окисления H_2S мы наблюдали при охлаждении отчетливо выраженную контракцию⁽²⁾, отражающую процесс рекомбинации активных центров реакции — радикалов SO в димерные молекулы S_2O_2 (устойчивая форма монооксида серы при комнатной температуре). Величина контракции Δ была найдена равной половине концентрации SO в зоне реакции, а измерение этой величины по ходу реакции представляет удобный метод изучения кинетики промежуточного образования монооксида серы при окислении H_2S ⁽³⁾. Изменение физических свойств реагирующей смеси при охлаждении нам удалось продемонстрировать на примере этой же реакции. Так, оказалось,

что в спектре поглощения реагирующей смеси H_2S и O_2 отсутствуют характерные полосы поглощения монооксида серы (2400—3500 Å) (4). Однако эти полосы возникают немедленно после охлаждения реагирующей смеси до комнатной температуры (5). Таким образом, было доказано, что известный спектр поглощения монооксида серы есть спектр S_2O_2 , но не SO .

Ограждением новых химических свойств, приобретенных реагирующими смесями при охлаждении, служат опыты с повторным (после охлаждения) проведением реакции в этих смесях. В 1942 г. мы описали (6) явление расширения области воспламенения смесей H_2S и O_2 , когда в опытах применялась смесь, предварительно подготовленная медленной реакцией, т. е. содержащая известное количество S_2O_2 .

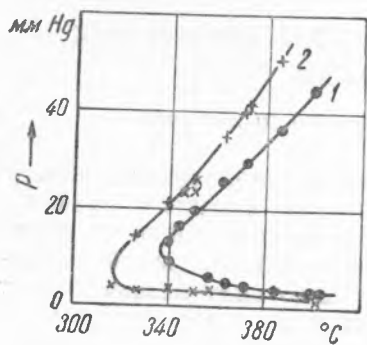


Рис. 1

„Подготовленные“ смеси воспламенялись не только в более широкой области давлений и температур, но сами вспышки качественно отличались от вспышек „свежей“ смеси.

Вспышки „подготовленной“ смеси, значительно более яркие, практически не были связаны с периодом индукции, тогда как обычно воспламенение наступало после заметных задержек. На рис. 1 показаны области воспламенения „свежей“ (1) и „подготовленной“ (2) смесей H_2S и O_2 . В 1947 г. аналогичное явление расширения области воспламенения при повторном проведении реакции в

реагирующей смеси, подвергавшейся охлаждению, было установлено для реакции окисления ацетальдегида (7). Медленная реакция окисления CH_3CHO была прервана быстрым охлаждением реакционного сосуда в момент, когда в зоне реакции создалась максимальная концентрация промежуточного продукта — гидроперекиси ацетила (CH_3COOOH). Затем сосуд снова погружался в термостат, поддерживаемый при первоначальной температуре, и уже в первые секунды мы наблюдали яркую вспышку смеси. В последующих опытах мы наблюдали воспламенение охлажденных смесей при еще более низких температурах.

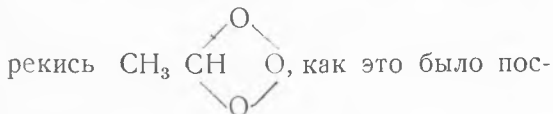
Было высказано предположение, что это явление связано с переходом при охлаждении лабильных промежуточных веществ в стабильную гидроперекись ацетила (перуксусную кислоту). Перуксусная кислота, взрывчатые свойства которой известны, и приводит в смеси с ацетальдегидом и кислородом к воспламенению при повторном нагревании охлажденной смеси. Для подтверждения этого предположения мы воспроизвели явление вспышек при температурах, характерных для медленной реакции, работая с искусственно приготовленными смесями из ацетальдегида, кислорода, гидроперекиси ацетила и уксусной кислоты (8). Состав искусственной смеси соответствовал составу реагирующей смеси реакции медленного окисления в точке максимальной концентрации гидроперекиси ацетила.

Нам действительно удалось получить безотказное воспламенение искусственных смесей немедленно после вдувания их в реакционный сосуд, поддерживаемый при условиях медленной реакции.

Подобно „подготовленным“ смесям H_2S и O_2 , в случае ацетальдегида также имеется заметное расширение области воспламенения для охлажденных смесей. Меняется и характер вспышек — они становятся более яркими и приводят к большему изменению давления, нежели вспышки „свежей“ смеси. На рис. 2 дана граница воспламенения (холодное пламя) „свежей“ смеси $CH_3CHO + 0,75 O_2$ (кривая 1)

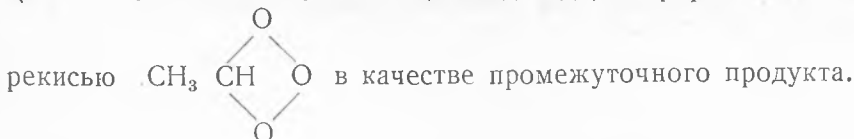
и граница вспышек смеси, "подготовленной" медленной реакцией при $T=205^{\circ}\text{C}$ и $P_0=150\text{ мм Hg}$. При этом реакция всякий раз доводилась до точки максимальной концентрации перекиси, затем часть давления сбрасывалась и смесь подвергалась охлаждению („закалке“). Минимальное давление, ниже которого охлаждение смеси не приводило при повторном нагревании к воспламенению, отмечалось для каждой температуры (кривая 2).

Вопрос о характере лабильных промежуточных продуктов, дающих при охлаждении стабильную перуксусную кислоту, остается пока не вполне ясным. Возможно, что роль этих продуктов играет лабильная промежуточная форма гидроперекиси, например кольчатая пе-



тулировано акад. А. Н. Бахом ⁽⁹⁾ для первичных продуктов присоединения кислорода при окислении альдегидов. Это тем более вероятно, что в работе по кинетике окисления ацетальдегида ⁽¹⁰⁾ нами было установлено наличие соответствия между изменением давления в ходе реакции и составом продуктов, определяемым методами химического анализа (после охлаждения реагирующей смеси).

Как известно, после работы Баха ряд авторов высказывался в пользу образования при окислении альдегидов нестабильных промежуточных перекисей ⁽¹¹⁾. Наконец, Боденштейн ⁽¹²⁾, рассматривая цепной механизм окисления ацетальдегида, оперировал кольчатой пе-



Несмотря на убедительность описанных опытов, остается неясным вопрос, почему лабильная промежуточная гидроперекись способна при некоторых условиях обеспечить только медленное окисление, а стабильная форма приводит в тех же условиях к воспламенению смеси. Ответ на этот вопрос нужно искать в свойствах двух форм перекиси, связанных с особенностями их строения. Нет оснований считать описанные явления присущими лишь реакциям окисления сероводорода и ацетальдегида. Во всяком случае реакции окисления альдегидов, связанные с образованием в качестве промежуточных продуктов соответствующих гидроперекисей, должны показать явления, сходные с установленными для ацетальдегида.

Действительно, нам удалось установить, что охлажденные реагирующие смеси пропионового и масляного альдегидов могут воспламеняться при условиях, обеспечивающих для „свежих“ смесей только медленную реакцию. Так, для получения холодных пламен эквимолекулярных смесей пропионового и масляного альдегидов с кислородом при давлениях в 100 мм Hg нужны температуры в 245 и 262 $^{\circ}\text{C}$ соответственно, а те же смеси, подготовленные медленной реакцией при 206 $^{\circ}\text{C}$ и охлажденные, воспламеняются при повторном нагревании до температуры подготовки. Подготовка смесей медленной реакцией

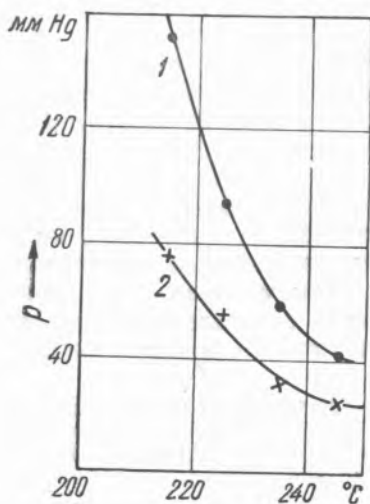


Рис. 2

осуществлялась до точки максимума концентраций соответствующих гидроперекисей.

Можно, повидимому, утверждать, что во всех случаях окисления при повышенных температурах, когда данные анализа указывают на образование перекисных (и некоторых других, как S_2O_2) соединений, мы должны наблюдать кинетические отличия в протекании реакций в охлажденных смесях по сравнению со „свежими“ смесями*.

Кроме того, вопрос о соотношении между механизмами окисления при низких и высоких температурах может быть поставлен более конкретно. Если первичный акт реакции в обоих случаях один и тот же, то низкотемпературное окисление отличается от высокотемпературного тем, что в первом случае стадия охлаждения по необходимости включена в ход процесса**.

Одновременно один из основных вопросов химии, вопрос *status nascens*, увязывается с кинетикой промежуточных веществ, возникающих в сложных химических процессах.

Таким образом, описанные явления находятся в непосредственной связи с детальным механизмом химического взаимодействия, способствуют его познанию и расширяют область химической кинетики.

Лаборатория кинетики промежуточных веществ
Института химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
3 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, ЖФХ, 17, 187 (1943). ² Н. М. Эмануэль, ДАН, 48, 515 (1945). ³ В. Г. Маркович и Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 21, в. 11 (1947). ⁴ P. W. Schenk, Z. anorg u. allgem. Chem., 211, 150 (1933). ⁵ Н. М. Эмануэль, ДАН, 36, 162 (1942). ⁶ Н. М. Эмануэль, ДАН, 35, 280 (1942). ⁷ Э. А. Блюмберг и Н. М. Эмануэль, ДАН, 57, 361 (1947). ⁸ Т. Е. Павловская и Н. М. Эмануэль, ДАН, 58, № 8 (1947). ⁹ А. Н. Бах, Monit. Scientif., 479 (1897). ¹⁰ Z. K. van der Beeck, Rec. trav. Pays Bas, 49, 138 (1930); Н. Н. Семенов, Цепные реакции. М.—Л., 1934. ¹¹ M. Bodenstein, Sitzungsber. Preuss. Akad., 3, 73 (1931). ¹² А. Е. Гаудон, Spectroscopy and Combustion Theory, London, 1942. ¹³ А. Н. Бах, ЖРФХО, 29, 373 (1897).

* По всей вероятности, общую природу с рассматриваемыми явлениями имеют открытые в 1942 г. Гейдоном (¹³) охлажденные пламена ряда органических соединений. Эти пламена, возникающие при охлаждении наружной трубки газовой горелки, имеют отличающийся по своему характеру спектр испускания. Автор связывает появление этиленовых полос в спектре охлажденных пламен и образование перекисей и альдегидов в продуктах горения.

** Следует отметить, что указания на роль охлаждения как фактора, приводящего к замене одних промежуточных веществ другими, были сделаны еще А. Н. Бахом (¹⁴).