

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. К. МАЙЗУС, В. М. ЧЕРЕДНИЧЕНКО и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**О ТЕПЛОТЕ ОБРАТИМОГО ПЕРЕХОДА ГИДРОПЕРЕКИСИ
МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В РАЗНЫЕ СОСТОЯНИЯ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 XI 1949)

В предыдущем сообщении⁽¹⁾ был подтвержден вывод о существовании двух состояний гидроперекисей кислот и показан обратимый характер перехода гидроперекисей из одного состояния в другое при изменении температуры.

Настоящая работа выполнена с целью установления природы этих состояний. В работе сделана попытка оценить теплоту перехода гидроперекиси масляной кислоты в разные состояния, используя изменения кинетики окисления масляного альдегида при повторном проведении реакции в смеси, подвергавшейся охлаждению⁽²⁾.

Эти резкие изменения в кинетике окисления, называемые для краткости явлением „закалки“, связаны с наличием в реагирующей смеси достаточной концентрации гидроперекиси в состоянии, соответствующем низкой (комнатной) температуре. Чем выше концентрация гидроперекиси в ее низкотемпературной форме, тем при более низкой температуре повторного нагрева („температура возврата“) реагирующей смеси может произойти ее воспламенение.

Содержание низкотемпературной формы гидроперекиси в смеси можно изменить двумя способами. С одной стороны, можно работать со смесью, охлажденной до комнатной температуры, но содержащей разные количества гидроперекиси. С другой, не изменяя общего содержания гидроперекиси в смеси, можно варьировать температуру „закалки“. Чем выше эта температура, тем меньше будет в смеси гидроперекиси в ее низкотемпературной форме. Для оценки концентраций гидроперекиси в разных ее состояниях в зависимости от температуры (что дает возможность оценить теплоту превращения) мы избрали следующий путь.

Прежде всего была установлена зависимость между „температурой возврата“, обеспечивающей вспышку полностью „закаленной“ смеси (закалка в холодное масло при 10°), и содержанием гидроперекиси в смеси (точнее, глубиной реакции ΔP , которая пропорциональна концентрации гидроперекиси). Затем была построена зависимость между „температурой возврата“ и температурой „закалочной“ бани, в которую погружается смесь, содержащая максимальную концентрацию гидроперекиси. При этом устанавливается равновесие двух форм гидроперекиси, но из общего ее содержания в смеси только определенная часть сможет вызвать эффект „закалки“, т. е. будет находиться в низкотемпературной форме.

Располагая этими двумя зависимостями, можно исключить из них „температуру возврата“ и найти связь между концентрацией пол-

ностью „закаленной“ гидроперекиси и температурой закалочной бани. Смысл этой последней зависимости нетрудно понять. Она показывает, что каждой температуре закалочной бани как бы соответствует определенная концентрация полностью „закаленной“ гидроперекиси.

Специальными опытами было показано, что состав смеси практически не влияет на явление „закалки“, и все явление однозначно определяется концентрацией гидроперекиси в ее низкотемпературной

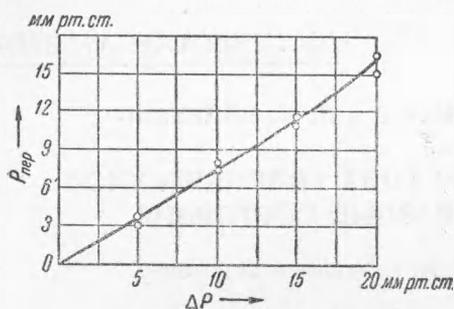


Рис. 1

форме. Располагая этой зависимостью, нетрудно вычислить значения констант равновесия между обеими формами гидроперекиси при разных температурах и, следовательно, оценить энергию их взаимного перехода.

Этот путь и был проделан для реакции окисления масляного альдегида (эквимолекулярная смесь с кислородом), $P_0 = 150$ мм рт. ст.; температура подготовительной реакции 190° . Предварительно была снята зависимость количества переки-

си в реакционной смеси от глубины падения давления. Эта зависимость изображена на рис. 1. Таким образом, величина ΔP^- линейно связана с концентрацией гидроперекиси.

Затем был проведен ряд опытов, в которых реакция прерывалась, по достижении определенной глубины падения давления, и смесь подвергалась „закалке“ охлажденным маслом (около 10°) и выдерживалась в нем в течение 10–15 мин. При этом предполагалось, что вся перекись, образовавшаяся в системе, перестраивалась в свою низкотемпературную форму. После проведенной таким образом „закалки“ реакционный сосуд переводился в термостат с определенной высокой температурой и отмечалась вспышка или ее отсутствие. Результаты этих опытов, нанесенные на график в координатах: глубина падения давления (или пропорциональное ей количество перекиси) — температура, в которую возвращался термостат, изображены на рис. 2.

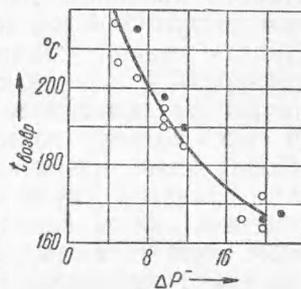


Рис. 2

Поскольку в этих опытах менялся также состав смеси (вследствие различных глубин падения давления), мы показали, что положение этой кривой не меняется, если добавлять к реакционной смеси свежую смесь в количествах, даже несколько превосходящих те, которые нужны, чтобы компенсировать выгорание.

Далее была установлена зависимость „температуры возврата“, достаточной для получения вспышки закаленной смеси, от температуры „закалки“. Для этого реакция прерывалась „закалкой“ в масле определенной температуры по достижении глубины падения давления 20 мм рт. ст. Затем реакционный сосуд возвращался в термостат с определенной высокой температурой. Полученные данные изображены на рис. 3.

Располагая данными двух последних графиков, возможно было построить график зависимости количества перекиси (ΔP^-), находящейся в низкотемпературной форме, от температуры „закалки“. Эта зависимость представлена на рис. 4.

Следует отметить, что при такой постановке опытов результаты, представленные на рис. 2 и 3 и, следовательно, и на рис. 4, связаны с известной неточностью. Причины этой неточности заключаются в том, что мы фиксируем не истинную температуру газа внутри реакционного сосуда, но лишь температуру термостата, в который погружается реакционный сосуд. Естественно, что отмеченная нами на графиках температура несколько завышена, так как вспышка „закаленной“ смеси происходит еще до того, как сосуд успеет принять температуру горячего масла в термостате.

Кроме того, участок кривой, соответствующий высоким температурам „закалки“ (около 60°), не мог быть снят с достаточной точностью, так как в этой области мы вынуждены пользоваться сильно нагретым маслом, в которое возвращается реакционный сосуд. Температура масла уже близка к температуре, дающей холодное пламя свежей смеси.

Однако для целей оценки эта методика может быть признана удовлетворительной.

Ввиду того, что, по данным анализа, количество перекиси в системе в ходе операций с „закалкой“ не изменяется, мы дополнительно утвердились в выводе, что в системе существует равновесие между двумя формами перекиси. В таком случае, пользуясь кривой рис. 4, можно рассчитать значения констант равновесия при различных температурах.

Поскольку общее содержание гидроперекиси в системе соответствует глубине падения давления $\Delta P^- = 20$ мм рт. ст., мы можем построить значения констант равновесия, как отношения

$$K = \frac{20 - \Delta P}{\Delta P},$$

где ΔP пропорционально концентрации полностью закаленной перекиси при данной температуре закалочной бани. Вычисляя значения K для разных температур, можно приблизительно оценить энергию перехода гидроперекиси из низкотемпературной в высокотемпературную форму. Для этого следует пользоваться значениями рис. 4. Однако,

ввиду небольшого числа точек на рис. 2 и 3, совокупностью которых является рис. 4, мы решили производить соответствующую оценку не по данным, снятым с кривых, а по непосредственным экспериментальным значениям.

Температурам „закалки“ в 27, 35 и 41° соответствуют значения „температур возврата“, обеспечивающих взрыв „закаленной“ смеси, равные 184, 190, 195°, соответственно. Этим „температурам возврата“ соответствуют значения ΔP^- полностью „закаленной“ смеси, равные 12,4; 10,8; 9,6 мм рт. ст.

Таким образом, мы получаем следующие данные (табл. 1).

Беря крайние, наиболее удаленные друг от друга точки, оценим величину теплоты перехода:

$$Q = 4,57 \frac{\Delta \lg K}{\Delta \frac{1}{T}} = 4,57 \frac{0,246}{0,15} \cdot 10^3 = 7,5 \text{ ккал/моль.}$$

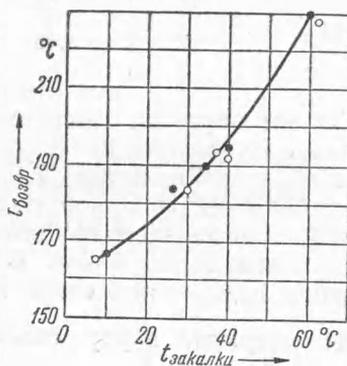


Рис. 3

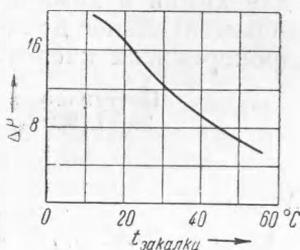


Рис. 4

Таблица 1

Т-ра закалки в °С	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ (T в °К)	ΔP в мм рт. ст.	$K = \frac{20 - \Delta P}{\Delta P}$	lg K
27	3,33	12,4	0,61	-0,212
35	3,24	10,8	0,85	-0,070
41	3,18	9,6	1,08	0,034

Таким образом, теплота перехода составляет малую величину порядка 7—8 ккал/моль.

Найденная величина 7,5 ккал/моль весьма хорошо согласуется со значением энергии водородной связи, образование которой в соединении, содержащем группы OH, весьма вероятно. Этот вывод кажется весьма правдоподобным. В самом деле, допуская возможность образования водородной связи в молекуле гидроперекиси (судя по величине энергии, внутримолекулярной), т. е. $RC \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OOH \end{matrix}$, мы получаем

простую схему возможных изменений в состоянии гидроперекиси при ее охлаждении и повторном нагревании. Высокотемпературная форма гидроперекиси есть, в этой концепции, гидроперекись с разрушенной водородной связью, т. е. $RC \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OOH \end{matrix}$. Низкотемпературная форма — это гидроперекись с внутримолекулярной водородной связью.

При промежуточных температурах имеется равновесие этих двух форм (состояний).

Таким образом, эффект „закалки“ может быть отнесен на счет кинетического (химического) проявления водородной связи.

Поднятый вопрос имеет большое значение для химии и химической кинетики. Поэтому необходимо прямое экспериментальное доказательство образования водородной связи в гидроперекисях кислот.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
23 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ З. К. Майзус, Г. Я. Тимофеева и Н. М. Эмануэль, ДАН, 70, № 4 (1950). ² Н. М. Эмануэль, ДАН, 59, 1137 (1948).