

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. К. МАИЗУС, Г. Я. ТИМОФЕЕВА и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

О ДВУХ СОСТОЯНИЯХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ КИСЛОТ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 XII 1949)

В 1947 г. Э. А. Блюмберг и один из нас ⁽¹⁾ описали явление резкого изменения кинетики окисления ацетальдегида при повторном проведении реакции в реагирующей смеси, подвергнутой охлаждению («закалке»). При этом вместо медленного окисления происходит интенсивное воспламенение при температуре, на несколько десятков градусов более низкой, нежели обычно.

Аналогичные явления удалось зарегистрировать также для реакций окисления пропионового и масляного альдегидов ⁽²⁾. Было высказано предположение, что в процессе охлаждения происходит изменение состояния гидроперекиси кислоты (уксусной, пропионовой, масляной), образующейся в качестве промежуточного продукта окисления. Существует как бы два состояния гидроперекиси: одно, характерное для высокой, и другое — для низкой (комнатной) температуры. Химическая система, состоящая из альдегида, кислорода и гидроперекиси в ее низкотемпературном состоянии, обладает способностью легко воспламеняться при пониженной температуре. Специальные опыты показали, что искусственно приготовленные смеси из альдегида, кислорода и синтетической гидроперекиси также обладают этим свойством ⁽³⁾. Тем самым было установлено, что гидроперекиси кислот, полученные при окислении альдегидов, после охлаждения реагирующей смеси переходят в состояние, характерное для соответствующих синтетических гидроперекисей при комнатной температуре.

Доказательство правильности нашего заключения о двух возможных состояниях гидроперекисей кислот представляет интерес для химической кинетики как путь для объяснения описанного выше резкого и своеобразного кинетического явления, и для химии — с точки зрения расширения сведений о гидроперекисях. В этом доказательстве существенное значение имеет решение вопроса об обратимости перехода гидроперекисей из одного состояния в другое.

Опыты проводились с эквимолекулярной смесью ацетальдегида и кислорода при начальном давлении 100 мм рт. ст.

Кинетическая кривая реакции, снятая по изменению давления при $T = 195^\circ$, представлена на рис. 1. Это обычный тип кинетической кривой при подобных условиях проведения реакции ⁽⁴⁾. Охлаждение («закалка») реагирующей смеси осуществлялось обычно в точке минимума давления (точка ΔP_m). Были выполнены две серии опытов.

I. Смесь ацетальдегида и кислорода подготавливалась до точки ΔP_m . Затем осуществлялось охлаждение погружением реакционного сосуда в масляную баню, поддерживаемую при температурах 72, 77 и 90°. Спустя несколько минут (при этом изменение состава смеси было несуществвен-

ным) делалась попытка воспламенить смесь возвращением сосуда в термостат с маслом, нагретым до высокой температуры. Оказалось, что смеси не могли быть воспламенены даже при нагревании до 228; 236 и 253°, соответственно трем выбранным температурам охлаждения. Далее, смеси, охлажденные первоначально до 73 и 78°, охлаждались до комнатной температуры и затем подвергались повторному нагреванию до 205°. В обоих случаях были получены интенсивные вспышки, характерные для «закаленной» смеси.

Если подготовленная реакцией смесь сначала «закаливается» при комнатной температуре, а затем переводится в баню при 71 и 82°, то после этой последовательности операций она может быть воспламенена

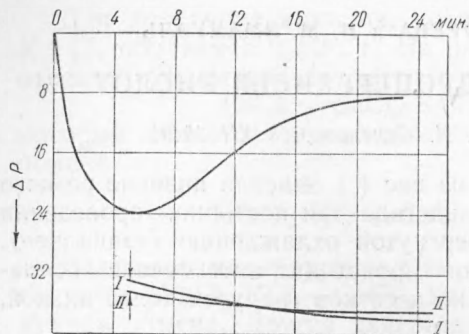


Рис. 1

при температуре возврата, превышающей 260°. Это та температура, которая необходима для воспламенения подготовленной, но не «закаленной» смеси.

Наконец, подготовленная и «закаленная» смесь погружалась в баню с температурой 86°, выдерживалась в ней несколько минут, затем снова переводилась в баню при комнатной температуре и после этого переводилась в высокотемпературный термостат. Эти опыты приводили к воспламенению смеси при 188°.

Вся совокупность опытов может быть истолкована только лишь с точки зрения обратимости перехода гидроперекиси ацетила из одного состояния в другое при «закалке» и повторном нагревании реагирующих смесей.

Схематически рассмотренные температурные переходы и их эффект можно представить в виде следующих последовательностей.

193° → 72° → 228°	вспышка отсутствует
195° → 77° → 236°	» »
192° → 90° → 253°	» »
194° → 73° → 25° → 205°	вспышка
192° → 78° → 25° → 205°	»
195° → 25° → 75° → 210°	вспышка отсутствует
196° → 71° → 260°	вспышка характерна для подготовленной, но не «закаленной» смеси
196° → 81° → 258°	то же
192° → 25° → 86° → 25° → 188°	вспышка характерна для «закаленной» смеси

II. Во второй серии опытов мы использовали в качестве индикатора кинетику медленного окисления ацетальдегида при температуре более низкой, чем необходимо для воспламенения «закаленной» смеси.

В ходе предыдущих опытов было замечено, что все переходы гидроперекиси из одного состояния в другое связаны с некоторой кинетикой, т. е. требуют времени для своего осуществления. Поэтому при переносе сосуда со смесью из одной закалочной бани в другую мы выдерживали его в каждой из них не менее 5 мин. Время это в несколько раз превышает время прогрева тонкостенного реакционного сосуда. Детально вопрос о кинетике перехода в то время не обсуждался, но в свете наших дальнейших опытов он, повидимому, приобретает весьма существенное значение.

Во всяком случае, только наличием кинетики перехода и можно объяснить возможность наблюдения эффекта «закалки» в условиях наших экспериментов, когда перевод системы из одного температурного состояния в другое осуществляется заменой термостатов. Таким образом, если за эффект «закалки» ответственна гидроперекись в том ее состоянии, которое типично для комнатной температуры, то необходимо, чтобы при повторном нагревании «закаленной» смеси обратное превращение гидроперекиси в ее высокотемпературную форму происходило не мгновенно. Воспламенение «закаленной» смеси должно происходить раньше превращения «закаленной» гидроперекиси в ее высокотемпературную форму.

Если же закаленную смесь нагреть до температуры, не обеспечивающей взрывной реакции, то можно ожидать, что гидроперекись снова превратится в высокотемпературную форму и реакция пойдет так же, как если бы мы просто снизили температуру реакции на данной стадии превращения, но миновали стадию «закалки». Реакция проводилась, как, обычно, до точки ΔP_m^- . Затем в одном опыте термостат был заменен другим, в котором поддерживалась температура 130° . При этом реакция пошла (по изменению давления) так, как показано на рис. 1, I. В другом опыте (реагирующая смесь в точке ΔP_m^- была подвергнута «закалке», а затем нагрета до 130° . При этой температуре «закаленная» смесь уже не воспламеняется, а наблюдается медленная реакция. Кривая II рис. 1 показывает полученную при этом кинетическую кривую. Как видно, характер кинетических кривых I и II весьма сходен. Незначительные различия в ходе кривых находятся в обычных пределах для воспроизводимости кинетических данных. Эти опыты наглядно демонстрируют обратимость перехода гидроперекиси из одного состояния в другое.

Доказательство обратимости перехода гидроперекиси ацетила из одного состояния в другое подтверждает вывод о существовании двух состояний гидроперекисей кислот.

Прямая связь явления «закалки» с изменением состояния промежуточных гидроперекисей ставит вопрос об установлении природы этих состояний.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
22 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. А. Блюмберг и Н. М. Эмануэль, ДАН, 57, 361 (1947), ² Н. М. Эмануэль, ДАН, 59, 1137 (1948). ³ Т. Е. Павловская и Н. М. Эмануэль, ДАН, 58, 1693 (1947). ⁴ З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ДАН, 57, 271 (1947).