

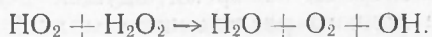
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Е. КРУГЛЯКОВА и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

О ЦЕПНОМ МЕХАНИЗМЕ РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 ,
СУЩЕСТВОВАНИИ РАДИКАЛА HO_2 И ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ
ВОДОРОДА А. Н. БАХА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 30 I 1952)

Реакция разложения перекиси водорода стоит в ряду наиболее распространенных объектов кинетических исследований. По многим признакам (большой квантовый выход и кинетический закон фотохимической реакции, сильное ингибирующее действие следов некоторых веществ) эту реакцию относят к классу цепных реакций с неразветвляющимися цепями и представляют ее химический механизм как последовательность следующих циклов элементарных процессов:



Представление о существовании радикала HO_2 впервые было выдвинуто в 1897 г. А. Н. Бахом ⁽¹⁾, и с тех пор это соединение встречается в химических механизмах многих радикальных реакций. А. Н. Бах указал также на возможность образования высшей перекиси водорода H_2O_4 , происходящей «...от соединения двух неполных групп $\text{H}-\text{O}-\text{O}-$ и $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ».

Несмотря на принципиальную важность этих предложений А. Н. Баха, до настоящего времени нет однозначных доказательств существования радикала HO_2 , а вопрос о высшей перекиси водорода вообще не обсуждается в литературе.

Около двух лет назад нами были проведены опыты по разложению H_2O_2 , которые, повидимому, указывают на правильность точки зрения А. Н. Баха по поводу высшей перекиси водорода, а тем самым подтверждают факт существования радикала HO_2 .

Изложение результатов этих опытов тем более интересно, что недавно К. В. Астахов и А. Г. Гецов ⁽²⁾ сообщили об открытом ими факте постепенного выделения кислорода из раствора при взаимодействии CaO_4 с разбавленной кислотой. Этот факт К. В. Астахов и А. Г. Гецов объясняют существованием в растворе соединения состава HO_2 . К сожалению, авторы не приводят никаких экспериментальных данных по поводу сделанного ими интересного наблюдения.

Мы изучали кинетику разложения разбавленных растворов H_2O_2 при температуре 90° в кварцевой аппаратуре, следя за ходом реакции по выделению кислорода. Как это ни странно, но термическое разложение растворов H_2O_2 в отсутствие гомогенных катализаторов, повидимому, никем ранее не изучалось.

В первых же опытах мы обратили внимание на удивительное явление недовыделения кислорода, который выделяется в меньших количествах, чем следовало ожидать, судя по количеству разложившейся перекиси.

На рис. 1, 1 показана типичная кинетическая кривая выделения кислорода; на рис. 1, 2 — кривая расхода перекиси водорода по данным титрования; на рис. 1, 3 — кривая закономерно изменяющегося по ходу реакции недовыделения кислорода Δ^* . Этот удивительный факт недовыделения кислорода нельзя объяснить какой-либо тривиальной причиной, например пересыщением раствора кислородом, так как процесс образования пузырьков идет весьма интенсивно, а пересыщение,

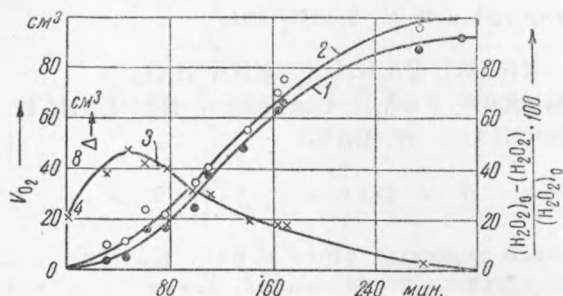


Рис. 1

да больше, чем следовало ожидать по расчету ($V_{расч}$). Естественно предположить, что как в исходной перекиси водорода, так и особенно во время идущей реакции ее разложения имеются соединения с повышенным содержанием кислорода.

Недовыделение кислорода во время идущей реакции и, наоборот, перевыделение после полного разложения исходной перекиси водорода могут быть вычислены по простой формуле:

$$\Delta = V_{\infty} - V_{O_2} - \frac{(H_2O_2)_t}{(H_2O_2)_0} V_{расч},$$

если известно количество кислорода, выделившегося к данному моменту времени (V_{O_2}), и наличное количество перекиси ($(H_2O_2)_t$). Мы считаем, что в исходной перекиси водорода всегда есть некоторое количество высшей перекиси водорода H_2O_4 , которая титруется так же, как и H_2O_2 , но, разлагаясь, выделяет кислорода больше, чем H_2O_2 . Во время же идущей реакции разложения H_2O_2 образуется в качестве промежуточного соединения радикал HO_2 , который при охлаждении реагирующей смеси для анализа дает H_2O_4 . Так как в ходе реакции величина Δ имеет максимум, необходимо допустить, что радикал HO_2 в ходе процесса может накапливаться в значительных концентрациях: $(HO_2) = = 2\Delta$.

Мы ставим это наблюдение в связь с характером кинетической кривой для разложения перекиси водорода, которая имеет вид, типичный для цепных разветвленных процессов. Как известно, в ходе цепных разветвленных реакций концентрации наименее активных промежуточных

* Кинетические кривые рис. 1 получены в результате 12 опытов, проводившихся всякий раз с новой порцией раствора H_2O_2 . Именно с этим обстоятельством связан некоторый разброс точек, отличающий кинетические кривые рис. 1 от кривых рис. 2 и 3, полученных для какой-либо одной порции раствора (от начала и до конца разложения). В каждом опыте определялось количество выделившегося к данному моменту времени кислорода, наличное количество перекиси водорода и вычислялась величина Δ .

веществ могут достигать больших значений (3). Радикал HO_2 менее активен, чем радикал OH , и потому вполне вероятно, что именно он может накапливаться в заметных количествах.

Таким образом, мы высказываем точку зрения, что реакция разложения перекиси водорода, судя по виду кинетической кривой и образованию значительной концентрации промежуточного продукта, должна быть отнесена к классу цепных разветвленных реакций.

Необходимы дальнейшие опыты для подтверждения этой точки зрения, так как сделанный нами вывод может иметь фундаментальное значение для химической кинетики в связи с решением общего вопроса о распространенности цепных (радикальных), особенно разветвленных цепных реакций в растворах.

Мы специально показали, что S-образный вид кинетической кривой не может быть объяснен пересыщением раствора кислородом (помимо соображений, высказанных выше, в пользу этого говорит также S-образный характер кинетической кривой, полученной титрованием); автокатализом конечным продуктом (газообразный кислород); предположением о последовательности реакций (кислород задерживается в промежуточном продукте, а затем выделяется при его разложении), так как прибавление к кинетической кривой выделения кислорода величины Δ не ликвидирует S-образного характера кривой; предположением о вымывании из кварцевого сосуда каких-то гомогенных катализаторов; предположением об активировании стенок сосуда идущей реакцией и т. п. Мы высказали далее предположение, что H_2O_4 , которая образуется при рекомбинации двух радикалов HO_2 , может при нагревании снова распадаться с образованием радикалов HO_2 . Иными словами, есть некоторые основания предполагать, что реакция разложения H_2O_2 при повторном ее проведении после «закалки» реагирующей смеси охлаждением пойдет примерно с той же скоростью, с какой она шла до «закалки». Это предположение подтверждается опытом. Кинетическая кривая рис. 2 получена частями: участки I и II — в один день (I — до «закалки», II — спустя 2 часа после «закалки»), участок III — спустя 24 часа после второй «закалки», участок IV — спустя 48 часов после третьей «закалки».

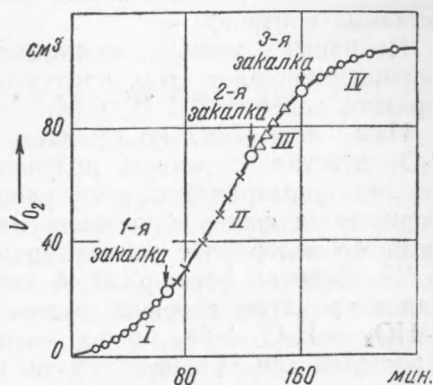


Рис. 2

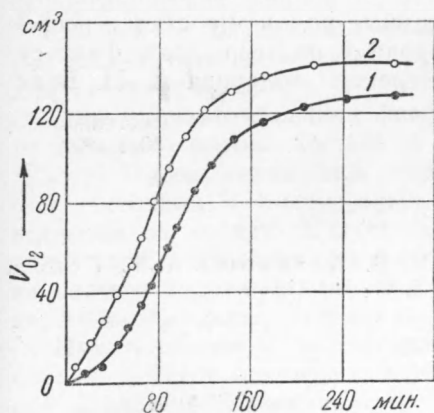


Рис. 3

Таким образом, промежуточные продукты (HO_2) реакции разложения перекиси водорода способны длительно сохраняться в растворе в стабильной форме (в виде H_2O_4).

Как уже указывалось, в исходной перекиси водорода всегда есть некоторое количество H_2O_4 (из-за медленного разложения H_2O_2 при комнатной температуре и в процессе перегонки). Очевидно, что чем больше H_2O_4 в исходной перекиси, тем больше будет начальная скорость реакции.

Действительно, опыты по разложению растворов перекиси водорода одинакового процентного состава, приготовленных из перекиси одной перегонки, но в разное время, показывают совершенно разные кинетические кривые (рис. 3, 1 — разложение 9,8% раствора перекиси водорода, приготовленного немедленно после получения H_2O_2 ; рис. 3, 2 — такой же раствор, но приготовленный и подвергнутый разложению спустя месяц после первого).

Ясно, что в перекиси, хранившейся в течение месяца, шел процесс разложения, образующиеся радикалы HO_2 рекомбинировали из-за низкой температуры в H_2O_4 . Поэтому во втором случае кислорода выдилось больше и реакция пошла быстрее (большое количество начальных активных центров).

По нашему мнению, во многих случаях, когда предполагается образование радикалов HO_2 , продуктом их рекомбинации является высшая перекись водорода А. Н. Баха.

Нам, действительно, удалось показать ускоряющее разложение H_2O_2 действие перекиси, полученной при реакции атомного водорода (из электроразряда) с молекулярным кислородом*. Тем самым подтверждается факт образования радикалов HO_2 при взаимодействии атомного водорода с молекулярным кислородом ($H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$). Вопреки общепринятой точке зрения, мы считаем, что образующаяся при этом перекись водорода получается не по реакции $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$, но по реакции $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_4$, и лишь затем в большей или меньшей степени получается H_2O_2 .

Затем мы получили перекись при протягивании водородного пламени через кварцевую ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Эта перекись также оказывала ускоряющее действие на реакцию разложения перекиси водорода. По нашему мнению, должна быть заметная разница в действии на реакцию разложения H_2O_2 перекиси, полученной при окислении водорода вблизи третьего предела воспламенения (где предполагается образование значительных количеств HO_2), и перекиси, полученной внутри области цепного воспламенения при низких давлениях (где образуются радикалы OH , дающие при рекомбинации обычную перекись H_2O_2).

Мы считаем, что полученные нами данные по-новому ставят вопрос о механизме разложения перекиси водорода и подтверждают факт существования радикала HO_2 и высшей перекиси водорода А. Н. Баха.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
30 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Бах, ЖРФХО, 29, 373 (1897). ² К. В. Астахов и А. Г. Гецов, ДАН, 81, 43 (1951). ³ Н. Н. Семенин, ЖФХ, 17, 187 (1943).

* Эту перекись нам любезно предоставила для опытов Г. К. Лавровская.