

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. М. СТАДНИК

ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ДИФфуЗИОННОГО
ПЛАМЕНИ*(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 26 VIII 1952)*

Современная схема механизма реакции окисления водорода, разработанная на основе общих положений, высказанных в начале тридцатых годов Н. Н. Семеновым, и значительного экспериментального материала, полученного различными исследователями, имеет почти законченный вид.

Образование H_2O_2 , всегда имеющее место при окислении водорода, вызывает необходимость введения в схему процесса радикала HO_2 , существование которого до настоящего времени экспериментально не обосновано.

Так как диффузионное пламя водорода до настоящего времени не подвергалось детальному химическому изучению, мы поставили целью восполнить этот пробел, применив для фиксации продуктов реакции метод «закалки», особенно широко пропагандируемый в течение последних лет в работах Н. М. Эмануэля (¹⁻³). Однако, ввиду высоких температур пламени, мы не могли осуществить «закалку» ни путем охлаждения жидким воздухом, как мы делали это (⁴⁻⁶) при изучении взрывной реакции в смеси $H_2 + O_2$, ни путем простого охлаждения продуктов реакции каким-либо иным способом. Нам удалось осуществить «закалку» в виде принципа проведения реакции в сосуде с «водяными стенками», где закалка реакции осуществляется на поверхности холодной воды.

Схема проведения опытов ясна из рис. 1. Электролитический водород подавался для горения в стеклянную трубку 7, вставленную в водосборный колокол 6. Реакционный сосуд 1, сделанный из меди и тщательно покрытый оловом, устанавливался в колоколе так, что трубка, подводящая водород, проходила по оси реакционного сосуда. Дистиллированная вода, предназначенная для улавливания промежуточных продуктов окисления, заливалась в колокол 6 в количестве 400 см³ и под влиянием стеклянного центробежного насоса 2 совершала следующий путь. Из колокола 6 через холодильник 3 она попадала в насос 2, под действием которого, пройдя холодильник 4, поступала на поглотительную колонку 5. Последняя представляет стеклянную трубку диаметром 45 мм, набитую кусочками стекла. Из колонки вода попадает в сборный колокол реакционного сосуда 1, переливается через края центральной трубки, покрывая стенки слоем стекающей вниз воды около 1 мм толщиной, и собирается в водосборном колоколе 6, откуда снова забирается насосом 2.

Таким образом, факел пламени водорода горит в реакционном сосуде с водяными стенками. Электролитический кислород, необходимый для горения, поступал в трубку 8, припаянную к муфте, окружающей верхнюю часть реакционной трубки, снабженную рядом маленьких отверстий.

Выходящий из отверстий кислород в виде мелких пузырьков увлекается водой в нижнюю часть реакционного сосуда, где и отделяется от нее. Такой способ подачи кислорода исключает вибрации пламени, и смешивание H_2 и O_2 в пламени происходит только за счет диффузии. В течение каждого опыта сжигалось 7 л водорода, количество же кислорода от опыта к опыту варьировалось.

Анализ циркуляционной воды проводился следующим образом. Две пробы по 100 мл подкислялись H_2SO_4 , последовательно титровались 0,01 N раствором $KMnO_4$, и по полученным данным рассчитывался выход H_2O_2 в молях на моль сгоревшего водорода. Далее к каждой пробе добавлялся KJ , пробы герметически закрывались и оставлялись в темном месте на сутки. На следующий день выделившийся J_2 оттитровывался 0,01 N гипосульфитом. По полученным данным рассчитывался выход окисляющего вещества (условно выражаемого в эквивалентах H_2O_2), и результаты относились к молю сгоревшего водорода. Данные одной серии опытов, полученные с сосудом, имевшим диаметр реакционной трубки 20 мм, представлены на рис. 2.

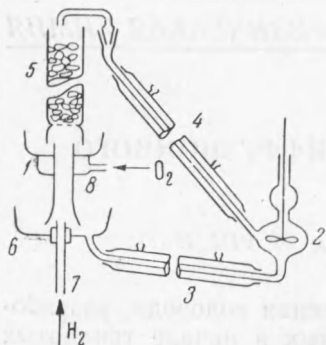


Рис. 1. Схема установки для изучения диффузионного пламени

По оси x отложены отношения $H_2 : O_2$, подводимых к реакционному сосуду. Кривая 1 дает выход H_2O_2 в молях на моль $H_2O \times 10^3$, а кривая 2 — выход окисляющего вещества в молях на моль сгоревшего водорода $\times 10^3$. Из хода кривых видно, что окисляющее вещество образуется в количествах, значительно превышающих выход H_2O_2 .

Максимальный выход как перекиси водорода, так и окисляющего вещества приходится на отношение $H_2 : O_2 = 1,2$. Бросается в глаза также то обстоятельство, что при отношении $H_2 : O_2 > 1,5$, вплоть до 2,0, образование перекиси почти не имеет места. Такое же явление наблюдается и для других сосудов с диаметром реакционной трубки 14; 18; 20; 22,5 мм. Только в случае сосуда с диаметром 27,5 мм наблюдается образование H_2O_2 вплоть до 2-кратного избытка H_2 . Максимум выхода H_2O_2 зависит от диаметра сосуда и увеличением последнего несколько сдвигается в сторону больших значений отношения $H_2 : O_2$.

Зависимость выхода H_2O_2 от диаметра реакционной трубки представлена на рис. 3. Из рисунка видно, что в общем выход H_2O_2 увеличивается с увеличением диаметра реакционной трубки. Кривые 1, 2, 3 и 4 имеют минимумы, приходящиеся на диаметры трубки между 20 и 22,5 мм при отношениях $H_2 : O_2 = 2,0; 1,6; 1,49$ и $1,37$. Природа этих минимумов пока остается неясной. Почти такие же закономерности наблюдаются и на кривых выхода «окисляющего вещества» с минимумом, приходящимся на диаметр 20 мм.

Ввиду того что во время постановки опыта мы наблюдали выделение довольно больших количеств озона в верхней части поглотительной колонки, что легко обнаруживалось по посинению иодокрахмальной бумажки, мы предположили, что окисляющее вещество является озоном. Однако

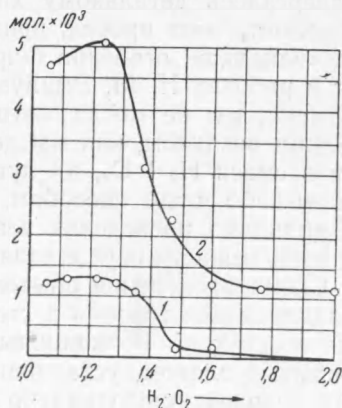


Рис. 2. Зависимость выхода перекиси от соотношения $H_2 : O_2$

продувание проб циркуляционной воды водородом перед проведением анализа на результаты последнего влияния не оказывало, поэтому вещество-окислитель не является озоном, обладающим к тому же слабой растворимостью в воде. При титровании проб раствором KMnO_4 нами было обращено внимание на то, что в оттитрованных пробах окраска KMnO_4 через короткое время исчезала. Проведенный через интервалы времени в 2,5 мин. ряд дотитровываний анализируемого раствора показал, что в первые 10—15 мин. через каждые 2,5 мин. для достижения конца титрования нужно добавлять в среднем 1 мл 0,01 N раствора KMnO_4 . Выходит, что за каждый из указанных интервалов времени появляется новое дополнительное количество H_2O_2 . После многократных дотитровываний удается, однако, добиться конца реакции и по этим данным вычислить количество перекиси.

К оттитрованной пробе с целью определения вещества-окислителя добавлялся KJ , и проба в темном месте оставлялась на сутки. На следующий день J_2 , оттитровывался гипосульфитом, и результат выражался в эквивалентах H_2O_2 . На основании этих анализов и построены кривые рис. 2, из хода которых видно, что вещество-окислитель появляется и тогда, когда H_2O_2 уже не образуется.

По предложению Н. М. Эмануэля, для сравнения нами была проанализирована продажная перекись водорода. Результаты получены следующие. Вещество-окислитель в продажной перекиси водорода также присутствует в незначительных количествах, составляя 0,01 от количества H_2O_2 , в то время как в диффузионном пламени оно улавливается в отношении 3,0 к одновременно получающейся перекиси водорода при отношении $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 1,2$ (см. рис. 2).

В одной из своих последних работ Н. М. Эмануэль (3), изучавший механизм процесса распада H_2O_2 , в согласии с представлениями А. Н. Баха (7) считает, что гидроперекись, возникающая по реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$, в дальнейшем рекомбинирует, давая высшую перекись водорода Баха H_2O_4 :



Возможность существования такой перекиси подтверждается наличием соответствующих перекисных соединений металлов: K_2O_4 и CaO_4 . Взаимодействие таких веществ с кислотами дает свободную H_2O_4 , которая, по данным Баха, взаимодействует с раствором KMnO_4 , выделяя кислород. Гидроперекись, появление которой связано с наличием H_2O_2 в растворе (3), видимо, поэтому должна титроваться марганцевокислым калием.

Поскольку в наших опытах по изучению диффузионного пламени параллельно с H_2O_2 улавливается в больших количествах высшая перекись, не титруемая перманганатом, но определяемая иодометрическим способом, мы считаем, что вещество-окислитель, обнаруженное нами, является одной из высших перекисей, о строении которой пока судить трудно. Тот факт, что оттитровать H_2O_2 можно только путем многократных дотитровываний раствора, убеждает нас в малой стойкости этой надперекиси, распадающейся, видимо, с образованием H_2O_2 .

Из всего сказанного выше следует, что окисление водорода при благоприятных условиях сопровождается образованием целой гаммы раз-

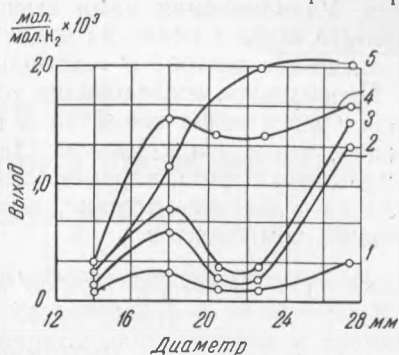


Рис. 3. Влияние диаметра реакционной трубки на выход H_2O_2 .
1 — $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 2,0$; 2 — 1,6; 3 — 1,49;
4 — 1,37; 5 — 1,21

личных перекисных соединений: H_2O_2 , HO_2 , H_2O_4 и др., которые можно рассматривать как кислоты, способные образовать соли, как, например, K_2O_2 , CaO_4 и др. Склонность кислорода к образованию такого ряда перекисей, видимо, вытекает из его положения в периодической системе элементов Менделеева. Для окончательного суждения о строении высших перекисей необходимы дальнейшие исследования.

Зависимость образования перекисей от отношения $\text{H}_2 : \text{O}_2$ и диаметра реакционной трубки даже в условиях высокой температуры диффузионного пламени указывает на цепную природу процесса окисления водорода. Улавливаемая нами высшая перекись, видимо, появляется в результате обрыва цепей на водяных стенках или вблизи от них при встрече активных центров с «холодными» молекулами воды.

Проведенное исследование убеждает нас, что и в диффузионном пламени превращение вещества в продукты реакции проходит через те же стадии, что и при взрывном или ином способе проведения процесса. Тип цепного механизма, характер стадий, через которые должно пройти вещество на пути превращения, естественно, определяются природой реагирующих компонентов.

Ужгородский государственный университет

Поступило
26 VIII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, ДАН, 57, 361 (1947). ² З. К. Майзус, Г. Я. Тимофеева, Н. М. Эмануэль, ДАН, 70, 655 (1950). ³ К. Е. Круглякова, Н. М. Эмануэль, ДАН, 83, 593 (1952). ⁴ М. В. Поляков, П. М. Стадник, Phys. Z. d. Sow., 6, 617 (1933). ⁵ М. В. Поляков, П. М. Стадник и др., там же, 10, 1464 (1934). ⁶ П. М. Стадник, Диссертация, ИФХ, Днепропетровск, 1937. ⁷ А. Н. Бах, ЖРФХО, 29, 373 (1897). ⁸ Сборн. избр. тр. А. Н. Баха, Л., 1937.