Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 1

ХИМИЯ

К. Е. МИРОНОВ

ВЗАИМНАЯ СМЕШИВАЕМОСТЬ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА С ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 6 IV 1955)

Для синтеза пергидрата аммиака $NH_3 \cdot H_2O_2$ широко использовались растворы чистой перекиси водорода в абсолютном диэтиловом эфире (1). Данные о растворимости перекиси водорода в эфире различны: имеются указания об ограниченной растворимости и существовании области расслаивания в системе $C_2H_5OC_2H_5$ — H_2O_2 с верхней критической точкой где-то около 80° (2) и о полной смешиваемости (3). Для выяснения оптимальных концентраций эфирных растворов H_2O_2 при синтезе пергидрата аммиака была изучена полная диаграмма ликвидуса системы $C_2H_5OC_2H_5$ — H_2O_2.

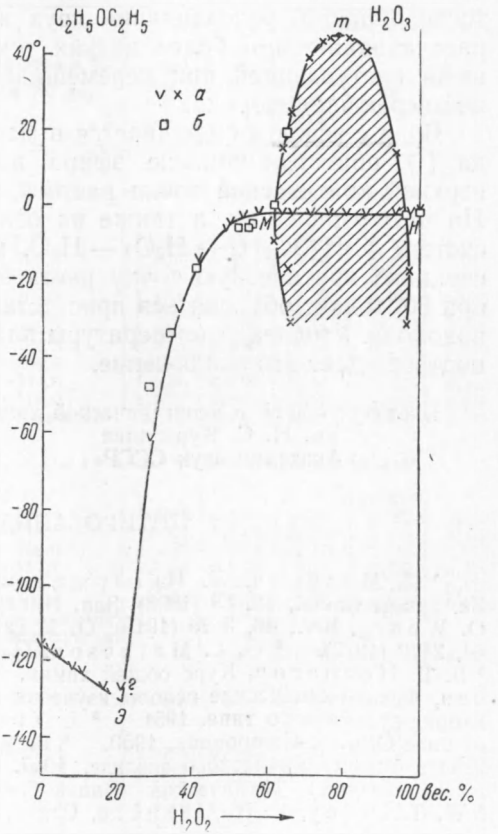


Рис. 1. Ликвидус системы $C_2H_5OC_2H_5$ — H_2O_2. *а* — данные автора, *б* — данные Мэтьюсона и Мааса (2). Координаты точек: *H*: —1,2°, 96,2% H_2O_2; *M*: —1,4°, 60,9% H_2O_2; *m*: +46°, 78% H_2O_2; *Э*: —130°, 21% H_2O_2

Использованная перекись водорода содержала 99,6% H_2O_2, эфир был обезвожен над металлическим натрием. Работа произведена визуальнополитермическим методом (4) с тем видоизменением, что находившийся в пробирке раствор изолировался от атмосферы ртутным затвором, позволяющим предотвращать улетучивание эфира при повышении температуры и конденсацию влаги при охлаждении. В качестве репер для измерения температуры использованы лед, ртуть, ацетон и диэтиловый эфир (5); выше 0° калибровка проводилась по выверенному термометру с ценой деления 0,01°. Погрешность при измерении температуры термопарой нихром — константан в пределах 0,2°. Охлаждение производилось в сосуде Дьюара над жидким азотом, нагревание в водяной ванне. Выше 0° границы области расслаивания определены по температурам исчезновения несмешивающихся слоев при нагревании; ниже 0° — аналитически: после переохлаждения раствора до необходимой температуры пре-

кращалось перемешивание, разделялись слои и из каждого слоя отбирались пробы. Содержание H_2O_2 определялось титрованием 0,1 *н* $KMnO_4$ в борнокислой среде при 10—15°.

Полученные результаты подтверждают ограниченную смешиваемость перекиси водорода с эфиром, при этом в нижней части пробирки собирается слой, обогащенный перекисью водорода, а вверху — обогащенный эфиром. Сопоставление литературных данных ([2]) с полученными результатами произведено на рис. 1. Ликвидус системы $C_2H_5OC_2H_5$ — H_2O_2 состоит из двух ветвей, соответствующих кристаллизации диэтилового эфира и перекиси водорода и пересекающихся в эвтектической точке при — 130° и содержании 21% H_2O_2. На ветви кристаллизации эфира не отмечено излома, который мог бы соответствовать кристаллизации двух его модификаций ([5]). На ветви кристаллизации перекиси водорода имеется область расслаивания, охватывающая интервал концентраций от 60,9 до 96,2% H_2O_2; температура кристаллизации держится в этой области практически постоянной. Область расслаивания имеет верхнюю критическую точку при содержании 78% H_2O_2 и +46°. Осторожным охлаждением при перемешивании оказалось возможно проследить область расслаивания ниже температуры ликвидуса. Видна тенденция к проявлению нижней критической точки, что подтверждает заключение о концентрической замкнутости областей расслаивания двух жидкостей ([6]). Получить данные по расслаиванию при более низких температурах оказалось невозможным из-за наступающей при перемешивании кристаллизации переохлажденной перекиси водорода.

Вода с эфиром смешивается в меньшей степени, чем перекись водорода ([7]), при этом кипение эфира исключает возможность определения верхней критической точки растворимости в системе $C_2H_5OC_2H_5$ — H_2O. На этом основании, а также на основании предварительных опытов по системе $C_2H_5OC_2H_5$ — H_2O_2 — H_2O, можно считать, что указание ([2]) на верхнюю критическую точку растворимости системы $C_2H_5OC_2H_5$ — H_2O_2 при 80° может объясняться присутствием воды в применявшейся перекиси водорода. Уточнение температуры плавления 100% перекиси водорода ([8]) подтверждает это заключение.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
6 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Меликов, Л. Писаржевский, ЖРФХО, **30**, 214, 216, 475 (1898); Zs. anorg. Chem., **18**, 89 (1898); Зап. Импер. Акад. наук, **9**, № 8, 14 (1900); J. D'Ans, O. Wedig, Ber., **46**, 3075 (1913); O. Maass, W. Hatcher, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2479 (1922). [2] G. L. Matheson, O. Maass, J. Am. Chem. Soc., **51**, 676 (1929). [3] Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1952. [4] А. Г. Бергман, Н. П. Лужная, Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа, 1951. [5] J. Timmermans, Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, 1950. [6] В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, 1947. [7] Справочник физич., химич. и технологич. величин Технической Энциклопедии, **6**, стр. 112, 419; **8**, стр. 199. [8] W. T. Foley, P. A. Giguère, Canad. Journ. Chem., **29**, 123 (1951).