

ОКИСЛЕНИЕ ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИНА В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

С. Медведев и А. Подъяпольская

Окисление углеводородов, как показывают многочисленные наблюдения, сопровождается образованием перекисных соединений, которые, в соответствии с представлениями Баха и Энглера, многими исследователями рассматриваются как промежуточные и первичные соединения и часто привлекаются для объяснения механизма окисления углеводородов.¹ Ряд новых фактов, могущих служить непосредственным доказательством промежуточной и первичной природы перекисей, был получен у нас в лаборатории при исследовании окисления декагидронафталина (декалина)² и этилена.³

Настоящая работа проведена с тетралином и посвящена выяснению роли перекисных соединений при окислении углеводородов.

Методика эксперимента

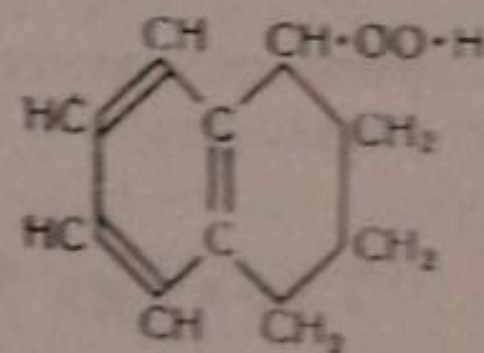
1. Исходные продукты

Тетралин. Технический тетралин обрабатывался сначала небольшими порциями 65% H_2SO_4 и затем, после многократного промывания водой и просушки Na_2SO_4 , перегонялся над металлическим натрием в атмосфере азота, тщательно освобожденного от кислорода. Тетралин, полученный после повторной перегонки ($t_{кип}$ при 3 м.м. 77—78° С; $n_D^{20} = 1.5420$), распределялся по ампулам в специальной аппаратуре, устраняющей возможность его окисления кислородом воздуха. Тетралин сохранялся в запаянных ампулах, из которых каждая содержала несколько более 30 г. Полная кинетическая воспроизводимость получилась только с тетралином, относящимся к данной серии ампул.

В дальнейшем каждая серия ампул обозначается как тетралин I, II, III и т. д.

Для выяснения влияния способов очистки в некоторых опытах применялся тетралин, очищенный перегонкой и предварительно обработанный щелочным раствором перманганата.

Гидроперекись тетралина. Хок и Зюземиль,⁴ а также Гартман и Зейберт⁵ показали, что при пропускании кислорода или воздуха при 75—85° через тетралин происходит образование гидроперекиси тетралина, которая может быть выделена в чистом виде. Структура гидроперекиси тетралина отвечает формуле:



Для получения гидроперекиси тетралина нами применялся следующий способ: 300—400 г тетралина помещались в колбу, где находилась трубка с пористой стеклянной пластинкой, через которую пропускался воздух (80 мл/мин) при 75—85°. Для наиболее полного выделения гидроперекиси окисление велось не более чем до 160—180 мл гидроперекиси в 1 г жидкости. В противном случае смесь содержит большое количество продуктов распада (тетралона и продуктов полимеризации), препятствующих кристаллизации гидроперекиси. Полученный продукт после перекристаллизации из бензола содержит 98—99% гидроперекиси ($t_{пл} = 56^\circ C$). Чистая гидроперекись тетралина сохранялась в эксикаторе, защищенном от света (под вакуумом), над $CaCl_2$. В этих условиях гидроперекись не подвергается значительным изменениям в течение нескольких недель.

Кислород способствует разложению кристаллической гидроперекиси. Однако при этом количество кислорода в продуктах распада не увеличивается, и их элементарный состав не зависит от степени разложения гидроперекиси (табл. 1).

Таблица 1

	Чистая гидроперекись. Содержание гидроперекиси 100%	Продукт с содержанием гидроперекиси 80%	Продукт с содержанием гидроперекиси 21,4%
С	73,17	73,29	73,33
H ₂	7,32	7,27	7,22
O ₂	19,51	19,49	19,45

Количественное определение гидроперекиси тетралина проводилось иодометрически: навеска гидроперекиси ($\cong 0,02$ г) растворялась в 4 мл 70% уксусной кислоты, содержащей 4 мл 10% раствора КJ. После стояния в течение 1 часа в термостате при 20° С выделившийся иод оттитровывался 0,1 N раствором Na₂S₂O₃. Параллельно ставилась слепая проба. 1 мл 0,1 N раствора Na₂S₂O₃ отвечает 8,2 мг гидроперекиси. Как видно из табл. 2, реакция между гидроперекисью и HJ заканчивается в течение 1 часа. Эта же таблица дает представление об аналитической воспроизводимости.

Таблица 2

№ пробы	Время стояния в термостате, в часах	Содержание гидроперекиси, в %
1	1	95,65
2	1	95,97
3	1,5	95,49
4	20	95,87
5	22	95,34

При определении гидроперекиси в растворе тетралина оказалось, что: 1) количество находимой гидроперекиси со временем возрастает вследствие образования дополнительных количеств гидроперекиси за счет окисления тетралина кислородом воздуха и 2) вследствие наличия двух жидких фаз реакция между гидроперекисью, находящейся в тетралиновом слое, и HJ (в уксусной кислоте) протекает весьма медленно. Эти обстоятельства были устранены при помощи следующего способа работы. Анализируемую пробу (0,2—0,3 г) вносят в предварительно взвешенную и охлажденную льдом длинную горлую колбочку, снабженную притертой пробкой, после чего колбочку немедленно наполняют азотом. После взвешивания в колбочку приливают 4 мл 70% раствора уксусной кислоты и 4 мл 10% раствора КJ, снова наполняют азотом и взбалтывают в термостате при 20° в течение 1 часа. Выделившийся иод определяют обычным путем. В табл. 3 сопоставлены результаты определений содержания гидроперекиси в кристаллическом продукте как в отсутствии, так и в присутствии тетралина.

Таблица 3

Навеска гидроперекиси, в г	Количество прибавленного тетралина, в мл	Продолжительность взбалтывания в термостате, в часах	Содержание гидроперекиси в исходном продукте, в %
0,0238	—	1	89,87
0,0256	—	1	89,84
0,0244	0,4	1	89,55
0,0268	0,4	2,5	89,25

Тетралон. При проведении окисления тетралина было замечено, что с глубиной окисления количество образующейся гидроперекиси постепенно падает относительно количества поглощенного кислорода. Это падение связано с распадом гидроперекиси. Для определения и выделения продуктов распада гидроперекиси сильно окисленный тетралин подвергался перегонке с водяным паром. После отгонки тетралина в дистилляте переходит маслянистая жидкость, которая после сушки плавлевым Na_2SO_4 перегоняется при 13 мм Hg при 132—138°. Полученное масло растиралось в ступке с безводным CaCl_2 , причем вследствие образования комплексного соединения с CaCl_2 масло превращалось в твердую массу.

Эта масса измельчалась, несколько раз промывалась петролейным эфиром, разлагалась ледяной водой, выделившееся масло извлекалось эфиром и после сушки эфирной вытяжки снова подвергалось фракционировке под уменьшенным давлением $t_{\text{пл}}^\circ$ при 13 мм — 132—135°; $n_D^{20} = 1.5687$. Элементарный состав полученного продукта отвечает тетралону:

	C	H ₂	O ₂
Найдено	82,50	6,66	10,84
Вычислено	82,19	6,85	10,96

Выделенный продукт с гидроксиламином образует оксим ($t_{\text{пл}}^\circ = 103^\circ$), с семикарбазидом — семикарбазон ($t_{\text{пл}}^\circ = 217^\circ \text{C}$).

2. Продукты окисления и их свойства

Исследование продуктов окисления тетралина. Для решения вопроса об образовании газообразных продуктов окисления были поставлены специальные опыты. Окисление проводилось в стеклянном цилиндрическом сосуде, снабженном отводной трубкой и трубкой для пропускания кислорода, которая доходила почти до дна сосуда и заканчивалась обращенным вверх расширением. В это расширение была впаяна стеклянная пористая пластинка. Сосуд находился в водяной бане при 80—85°. Через пористую пластинку пропускания кислород, который в виде мелких пузырьков проходил через слой тетралина и попадал в уловитель, охлаждаемый до -50° , затем проходил U-образную трубку с натронной известью. Привеса в трубке с натронной известью замечено не было при проведении опыта в течение 40 час. Таким образом при окислении тетралина CO_2 не образуется. Вместе с тем, наряду с гидроперекисью и тетралоном (см. выше) наблюдается образование небольшого количества трудно определяемых продуктов уплотнения тетралина.

В виду существующих в литературе указаний на образование в этих условиях тетралола, был поставлен ряд опытов с целью выделения соединений с алкогольной функцией.

Таблица 4

Время от начала опыта, в часах	0	1	1,5	4	7	10	17
Количество гидроперекиси, мг в 1 г раствора	18,2	18,5	18,2	18,1	17,8	18,2	17,9

Однако, фракционировка реакционной смеси и испытание отдельных фракций при помощи α -нафтилизотиоцианата не привели к положительным результатам. Титрование раствором КОН проб, взятых даже при относительно глубоком окислении ($20-25^\circ$), показало, что при окислении тетралина в интервале от 65 до 95° заметного количества кислот не образуется.

Распад гидроперекиси в растворе тетралина. При окислении тетралина часть образующейся гидроперекиси распадается. Для выяснения вопроса о возможности мономолекулярного распада (гидроперекись \rightarrow тетралон + вода) и для определения величины этого распада были поставлены следующие опыты. Тетралиновый раствор гидроперекиси в атмосфере азота распределялся по ампулам. Ампулы, после откачки азота при замораживании твердой углекислотой, ставились в термостат при 75° . После некоторого времени они вскрывались, и в растворе определялось количество гидроперекиси.

Табл. 4, на которой приведены результаты этих опытов, показывает, что при отсутствии кислорода заметного распада гидроперекиси не наблюдается.

Реакция между гидроперекисью и тетралоном. Для выяснения вопроса о взаимодействии гидроперекиси с тетралоном (образование оксиалкильной перекиси) были поставлены следующие опыты. В 4,9504 г тетралона было растворено

0,9984 г гидроперекиси тетралина. Из раствора, находящегося в термостате при 75°, через определенные промежутки времени брались пробы и анализировались на содержание гидроперекиси.

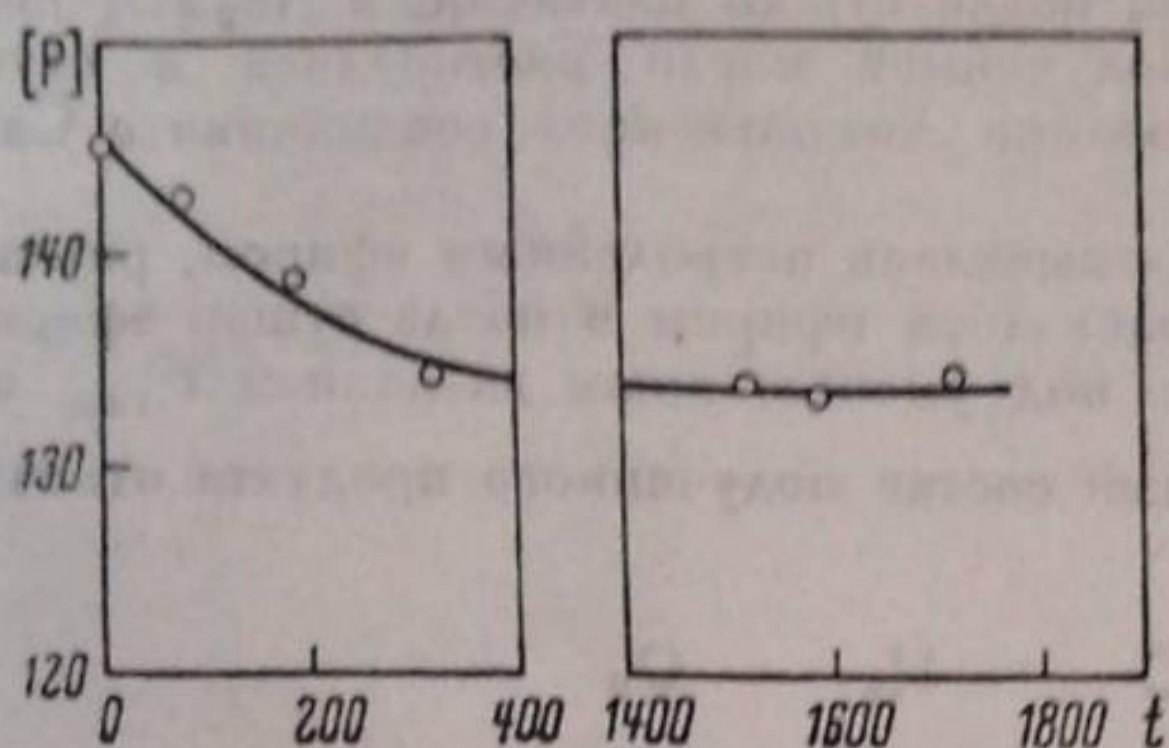
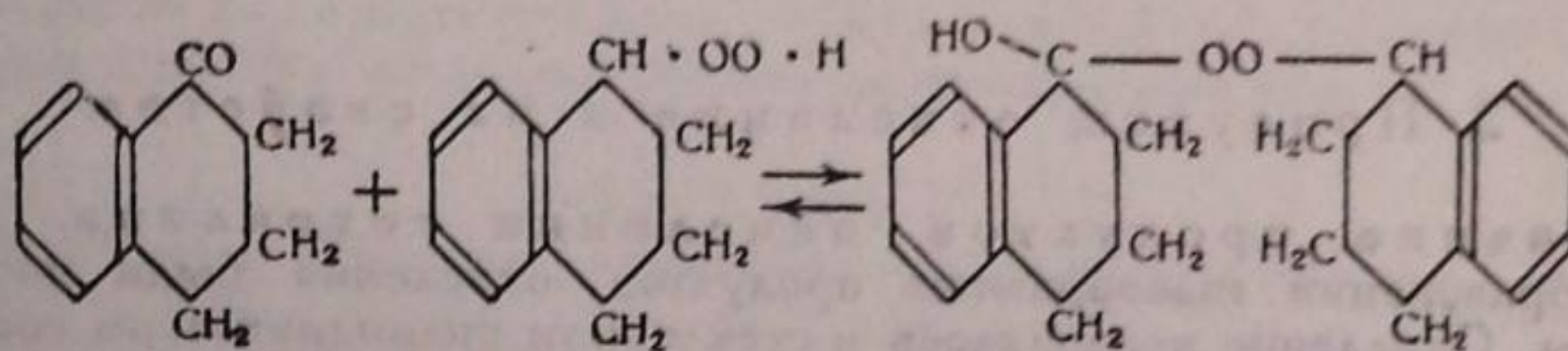


Рис. 1. Реакция между гидроперекисью тетралина и тетралоном. $[P]$ — гидроперекись тетралина в 1 г раствора в мг; t — время в минутах.

На рис. 1, где представлены результаты этих опытов, видно, что реакция между гидроперекисью и тетралоном сначала протекает относительно быстро, затем скорость постепенно падает и, наконец, концентрация гидроперекиси остается постоянной, что отвечает наступлению равновесия:



3. Аппаратура и проведение опытов

Аппаратура для исследования кинетики окисления тетралина состояла из бюретки 1, бромнафталинового манометра 2 и реакционного сосуда 3, находящегося в термостате ($\pm 0,1^\circ$), изолированном от света. Внутри реакционного сосуда находилась мешалка, соединенная посредством толстой резиновой трубки с осью электромотора 4, число оборотов которой регистрировалось тахометром 5 (см. рис. 2).

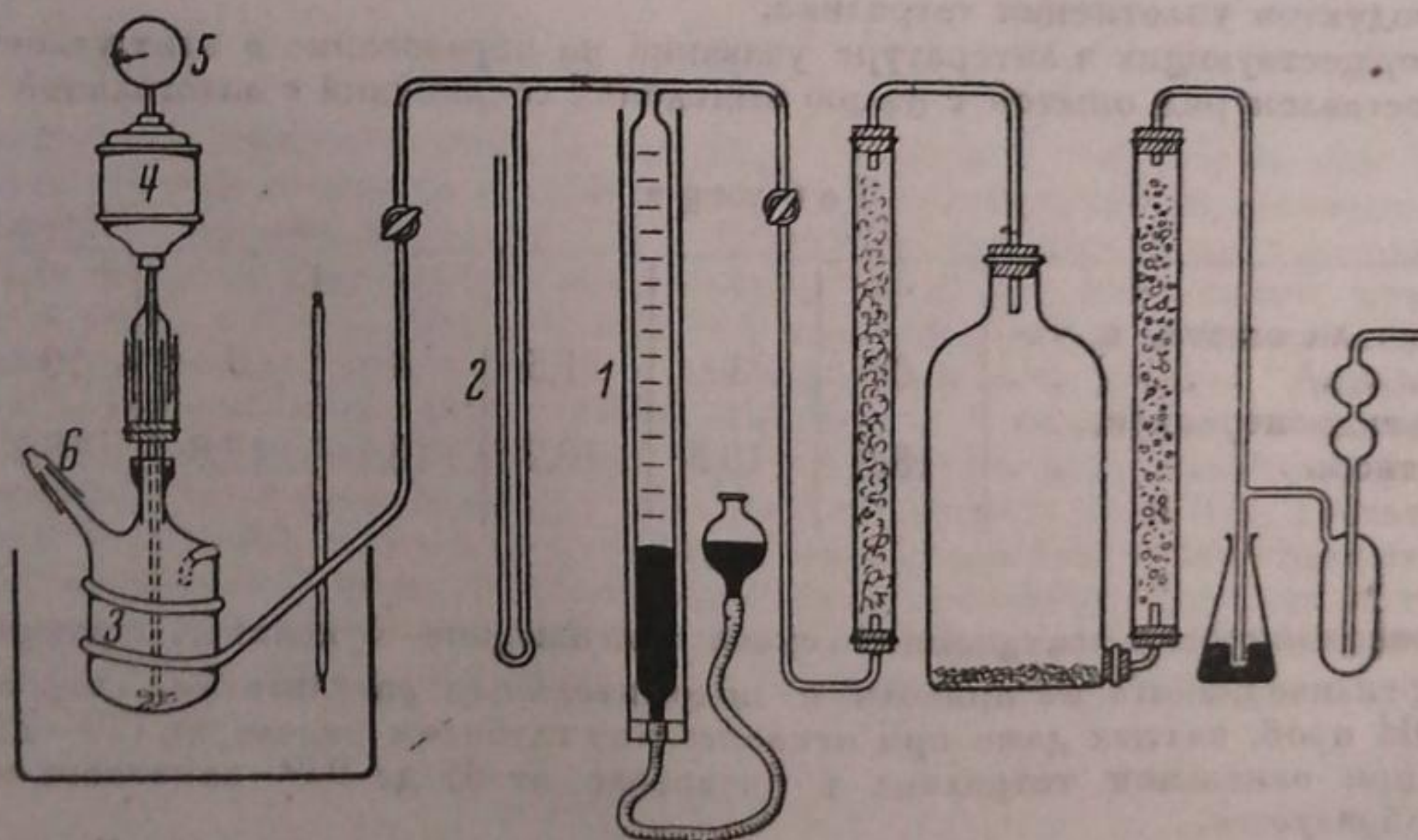


Рис. 2. Схема аппарата для окисления тетралина.

1 — бюретка для кислорода в кожухе; 2 — бромнафталиновый манометр; 3 — реакционный сосуд; 4 — электромотор; 5 — тахомотор; 6 — боковой отросток.

На рис. 2а изображена верхняя часть реакционного сосуда с ртутным затвором в несколько большем масштабе. В виду невозможности применения смазки шпиф a заливался ртутью.

Ртутный затвор b для охлаждения ртути был окружен цилиндрической рубашкой a , в которую пропускалась вода. Попадание ртути внутрь реакционного сосуда было исключено вследствие наличия плотной обмотки из асбестового шнура, закрепленного в месте вхождения оси мешалки в трубку реакционного сосуда изолирующей лентой.

Проведение опытов. Перед постановкой опытов через аппарат в течение $1\frac{1}{2}$ –2 час. пропускался кислород, предварительно высушенный над CaCl_2 (P_2O_5 оказалась для этой цели непригодной: содержащиеся в ней летучие соединения фосфора являются причиной невоспроизводимости опытов). Одновременно с этим в муфтах бюретки и ртутного затвора устанавливалась постоянная температура (17 – 20°). Затем из ампулы посредством пилетки, окруженной муфтой с водой, нагретой на 1 – 2° выше температуры опыта, набиралось определенное количество (30 г) тетралина и через отросток *б* переносилось в реакционный сосуд при слабом встречном токе кислорода. Колпачок и кран быстро закрывались, посредством груши устанавливалось требуемое (760 мм) давление, и делался первый замер. В то же время из ампулы бралась проба для определения начального содержания гидроперекиси в тетралине. Давление в системе в течение опыта держалось постоянным. Через каждые 10 мин. (вначале через 5 мин.) делался замер кислорода в бюретке. Первая проба для определения образовавшейся гидроперекиси бралась посредством пипетки через 1 час, а затем через каждые 2 часа

при пропускании слабого тока кислорода через сосуд. Проба ($0,2$ – $0,3$ г) вносилась в предварительно взвешанные и охлажденные колбочки. В пробе определялось содержание гидроперекиси.

Для учета кислорода, поглощенного в течение взятия пробы (3 – 4 мин.), вносилась поправка, высчитываемая по среднему значению скоростей перед и после взятия пробы. Эти поправки прибавлялись к количеству кислорода, поглощенного за данный промежуток времени. Все расчеты приводились к 30 г тетралина.

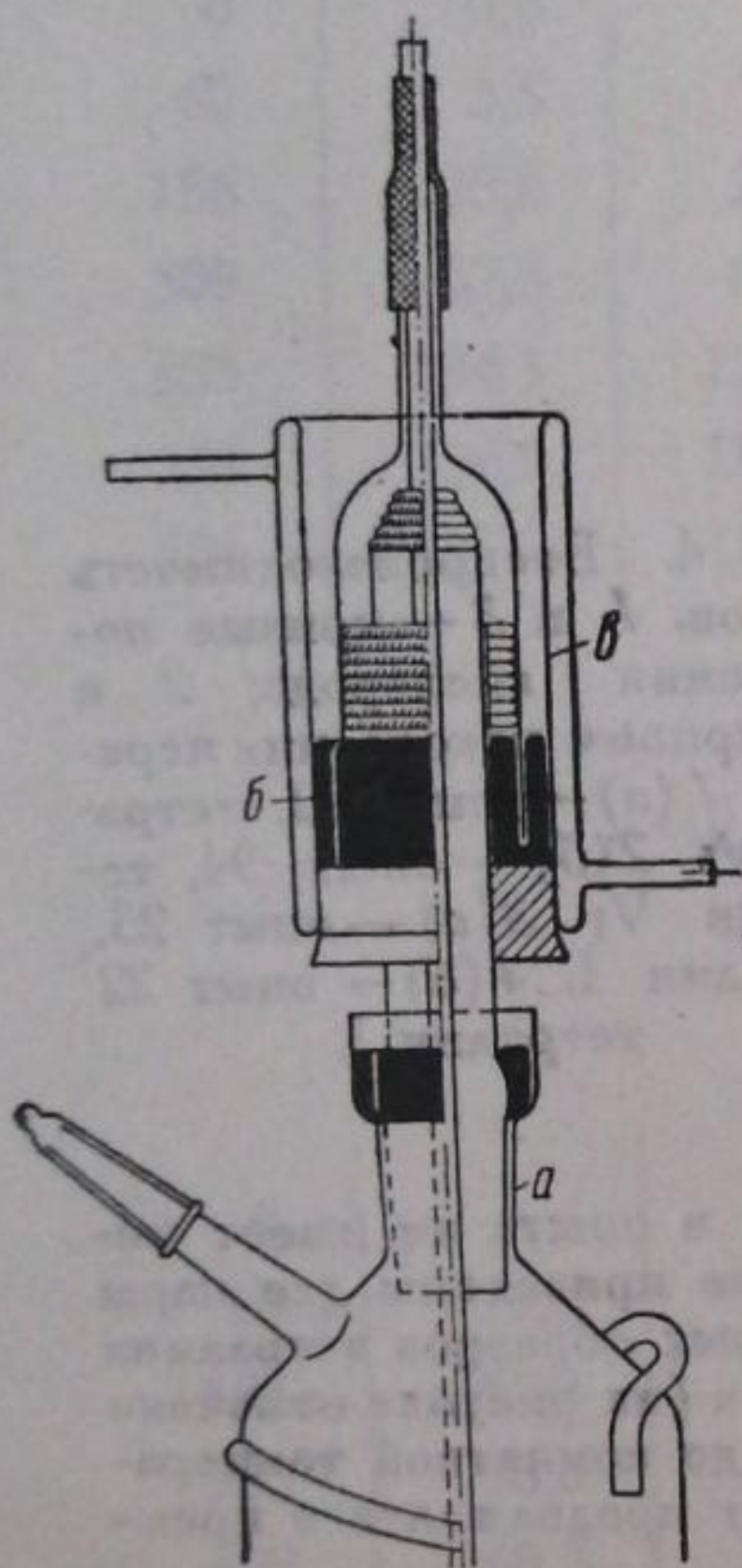


Рис. 2а. Верхняя часть реакционного сосуда с ртутным затвором: *а* — шлиф; *б* — ртутный затвор; *в* — полый кожух.

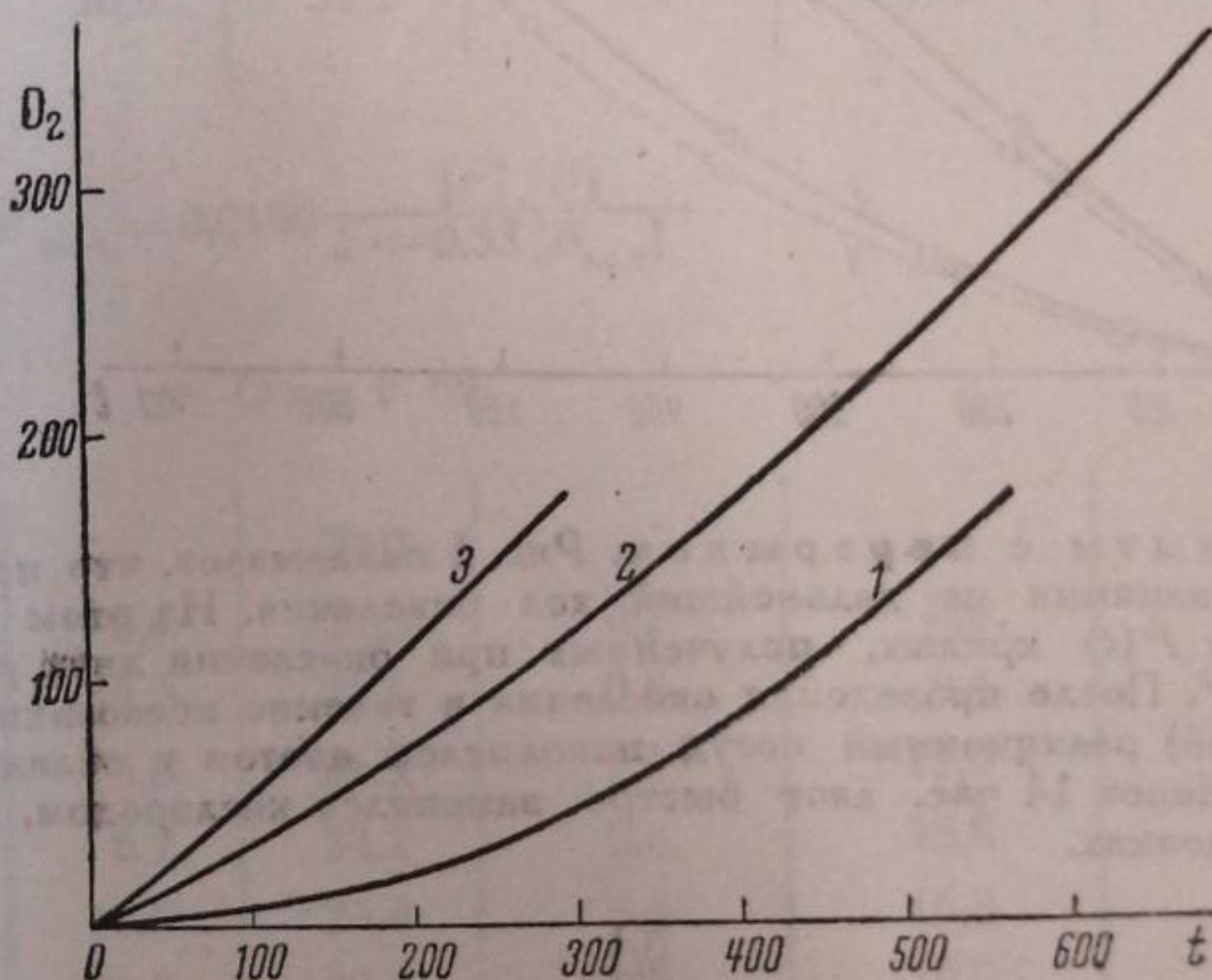


Рис. 3. Окисление тетралина разной очистки. 1 — обработка 65% H_2SO_4 ; перегонка над металлическим натром (опыт 5); 2 — обработка 2% KMnO_4 (опыт 49); 3 — технический тетралин (опыт 4).

Воспроизводимость результатов. Для получения воспроизводимых результатов исключительное значение имеет очистка тетралина. В случае применения различных способов очистки (фракционировка, обработка щелочным раствором перманганата, серной кислотой и т. д.) получаются $O_2(t)$ или $P(t)$ ¹⁾ кривые, сильно отличающиеся друг от друга (рис. 3). Даже при сохранении одинаковых условий очистки не всегда удается получить удовлетворительные результаты. Особо существенное значение имеет также то обстоятельство, чтобы полученный тетралин не находился в соприкосновении с воздухом, так как при этом образуется гидроперекись тетралина, которая, как далее будет показано, резко изменяет кинетику окисления. Содержание тетралина, неизбежно образующегося в тетралине, находившемся в соприкосновении с воздухом, также существенно влияет на кинетику окисления. Однако в пределах данной серии ампул (тетралин, помеченный одной и той же римской цифрой) получаются вполне воспроизводимые результаты (рис. 4).

Существенное значение имеет также предварительная обработка стенок сосуда. Поэтому во всех опытах применялся один и тот же способ обработки: сосуд сначала промывался эфиром, потом оставлялся стоять в течение 15 час. с хромовой смесью, промывался водой, обрабатывался в течение 1 часа паром, сушился при 120 – 130° в сушильном шкафу и продувался чистым воздухом.

¹⁾ O_2 — количество поглощенного кислорода в мл; P — количество образовавшейся гидроперекиси в мл кислорода.

Затем оказалось, что при относительно малых числах оборотов мешалки (до 600 об/мин.) скорость окисления зависит от скорости вращения мешалки. Дальнейшее увеличение числа оборотов (выше 800 об/мин.) не оказывает никакого влияния. Поэтому все опыты были проведены при числе оборотов ≥ 800 в 1 мин.

Специальными опытами с промером температуры внутри реакционного сосуда было установлено, что даже при интенсивном окислении (например при 95°) температура тетралина не отличается от температуры термостата, т. е. условие постоянства температуры полностью обеспечивается.

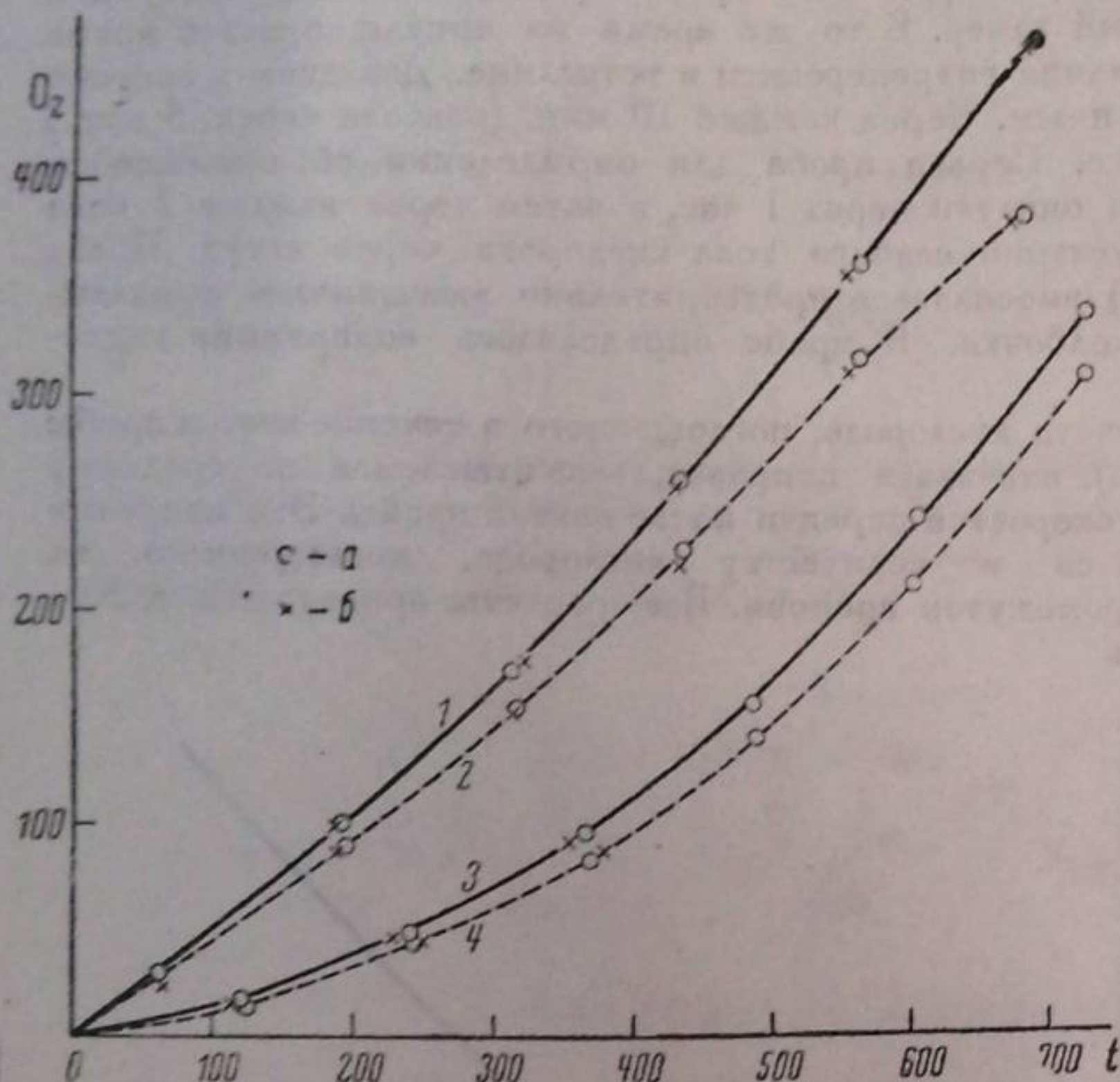


Рис. 4. Воспроизводимость опытов. 1 и 3 — кривые поглощения кислорода; 2 и 4 — кривые накопления перекиси; 1 (а) — опыт 92, тетралин V; 2 (б) — опыт 94, тетралин V; 3 (а) — опыт 23, тетралин I; 4 (б) — опыт 22, тетралин I.

Опыты с перерывом. Рис. 5 показывает, что перерыв в опыте не имеет никакого влияния на дальнейший ход окисления. На этом рисунке приведены две пары $O_2(t)$ и $P(t)$ кривых, полученных при окислении двух различных образцов тетралина при 75° . После проведения окисления в течение нескольких часов (на рисунке отмечено стрелкой) реакционный сосуд наполнялся азотом и охлаждался до комнатной температуры. Через 14 час. азот быстро заменялся кислородом, и опыт продолжался в прежних условиях.

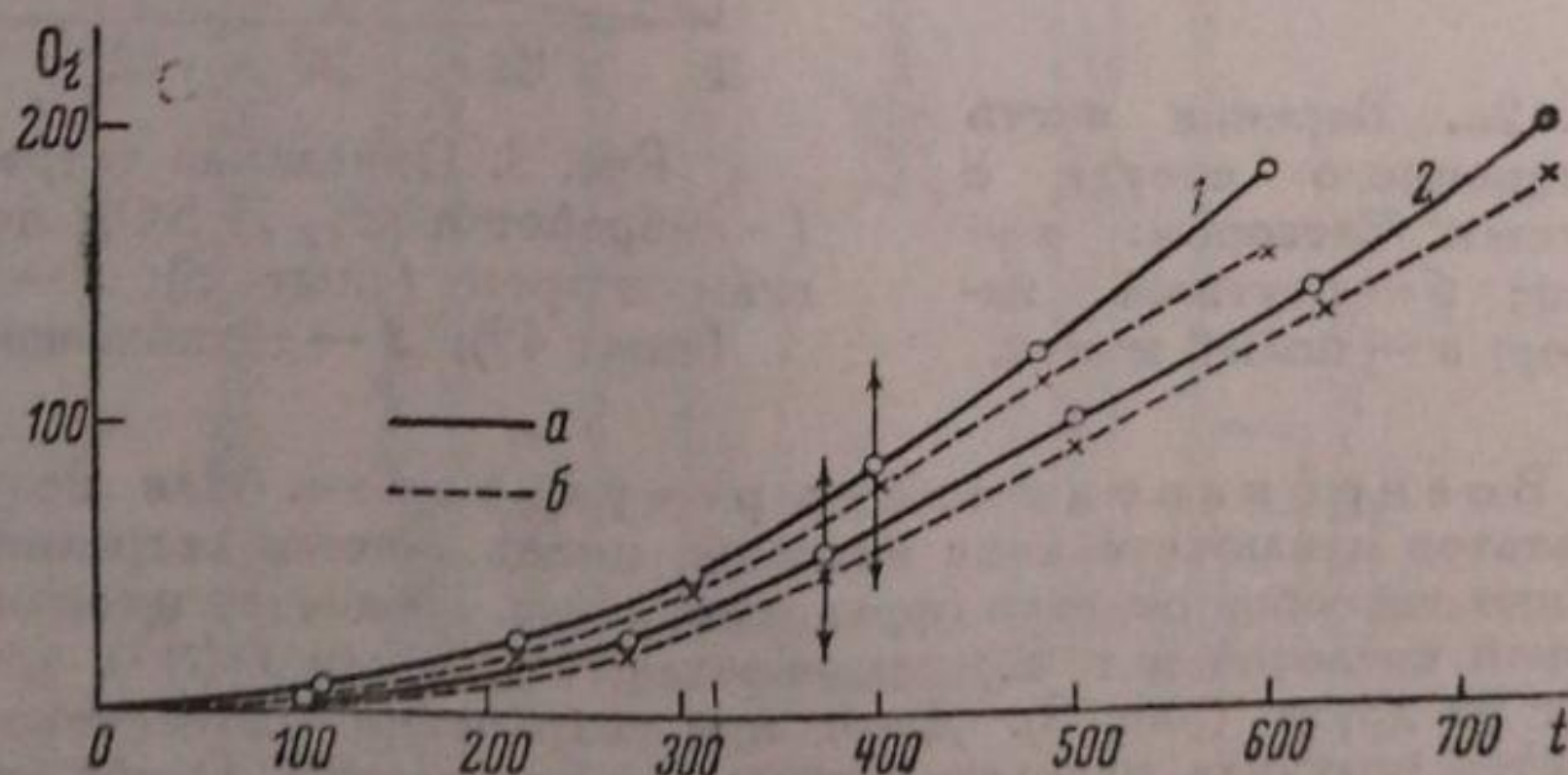


Рис. 5. Опыт с перерывом. В точках, указанных стрелками, окисление приостанавливалось на 14 час. а — кривые поглощения кислорода; б — кривые накопления перекиси; 1 — опыт 8 и 9; 2 — опыт 6 и 7.

4. Результаты опытов

Предварительные опыты показали, что скорость окисления тетралина существенно зависит от различных условий и в первую очередь от содержания в тетралине гидроперекиси тетралина, от продуктов распада последней, особенно от тетралона, от величины поверхности стеклянного сосуда и способа ее предварительной обработки. Далее приводятся результаты опытов, поставленных с целью выяснения этих зависимостей.

Обозначения и единицы: O_2 — количество поглощенного кислорода в мл O_2 при нормальных условиях; $[P]$ — общее количество гидроперекиси

Таблица 5

Влияние гидроперекиси тетралина на скорость окисления тетралина; $t 75^\circ \text{C}$. Начальное содержание тетралона 0,1305 г (20 мл O_2) в 30 г тетралина. Тетралин III

t	O_2	[P]	[S]	[B]	[$B_{\text{ид}}$]	$W_{\text{найд}}$	$W_{\text{выч}}$
-----	--------------	-----	-----	-----	---------------------	-------------------	------------------

Опыт 67

0	0,0	1,6	0,0	20,0	0,0	—	—
60	3,5	3,4	1,7	21,1	0,5	1,6	0,6
186	25,8	26,1	1,3	20,8	0,5	5,5	4,9
309	67,3	67,3	1,6	21,0	0,6	11,7	11,8
433	124,5	120,8	5,4	23,3	2,1	14,7	16,6
557	194,9	182,8	13,7	27,8	5,9	17,5	17,2
686	277,7	158,7	20,6	31,2	9,4	19,6	19,7

$$W_{\text{выч}} = 0,0100 \frac{[P] [B]}{1 + 0,33 [B_{\text{ид}}]}$$

Опыт 69

0	—	5,1	—	20,0	—	—	—
60	17,7	22,4	0,4	20,3	0,1	8,8	4,2
184	55,2	58,1	2,2	21,4	0,8	9,4	9,4
305	96,6	98,7	3,0	21,9	1,1	11,0	15,1
429	149,3	147,7	6,7	24,1	2,6	13,8	18,2
552	213,5	205,9	12,8	27,4	5,4	16,8	19,3
675	289,6	275,0	19,7	30,8	8,9	19,2	20,4

$$W_{\text{выч}} = 0,0095 \frac{[P] [B]}{1 + 0,33 [B_{\text{ид}}]}$$

Опыт 68

0	—	13,0	—	20,0	—	—	—
60	24,8	37,3	0,5	20,3	0,2	12,4	8,4
184	76,6	81,4	8,2	24,9	3,3	12,9	11,4
309	136,5	138,0	11,5	26,7	4,8	15,0	16,8
434	208,7	199,0	22,7	32,1	10,6	18,0	16,4
552	285,5	268,1	31,5	35,9	15,5	19,5	18,5
684	372,2	346,8	38,4	38,7	19,7	21,4	21,1

$$W_{\text{выч}} = 0,0115 \frac{[P] [B]}{1 + 0,33 [B_{\text{ид}}]}$$

Таблица 6

Действие тетралона и гидроперекиси тетралона на окисление тетралона при 75°
Тетралин I

Опыт 52			Опыт 68			Опыт 56			Опыт 57		
Гидроперекиси 1,7 мл O ₂ ; без тетра- лона			Гидроперекиси 1,8 мл O ₂ ; тетра- лона 0,34 ⁰ / ₀			Гидроперекиси 1,8 мл O ₂ ; тетра- лона 6,3 ⁰ / ₀			Гидроперекиси 1,3 мл O ₂ ; тетра- лона 3,3 ⁰ / ₀		
t	O ₂	[P]	t	O ₂	[P]	t	O ₂	[P]	t	O ₂	[P]
60	23,8	18,5	60	5,8	—	60	3,2	—	60	3,2	—
124	54,2	50,1	120	16,7	15,6	120	7,3	—	120	7,3	5,4
189	83,4	60,4	184	32,1	—	180	13,1	—	184	12,6	—
254	111,0	79,7	244	50,0	40,8	240	20,4	—	244	19,7	—
319	141,5	103,9	309	71,4	—	300	29,4	—	319	31,2	22,7
383	174,4	130,0	369	93,0	74,7	360	39,7	—	384	44,0	—
448	212,1	155,3	433	120,0	—	420	51,6	36,4	454	59,3	41,6
512	252,7	191,0	493	147,2	111,9	480	64,9	—	473 ¹⁾	63,9	59,7
577	297,2	216,8	557	179,6	—	540	78,8	—	533	95,2	—
644	345,1	234,7	617	212,8	167,4	600	93,4	64,5	596	123,5	114,2
712	395,8	268,4	681	251,8	—	660	110,9	74,1	651	153,5	—
777	447,8	290,1	741	290,3	—	720	130,1	—	721	183,1	—

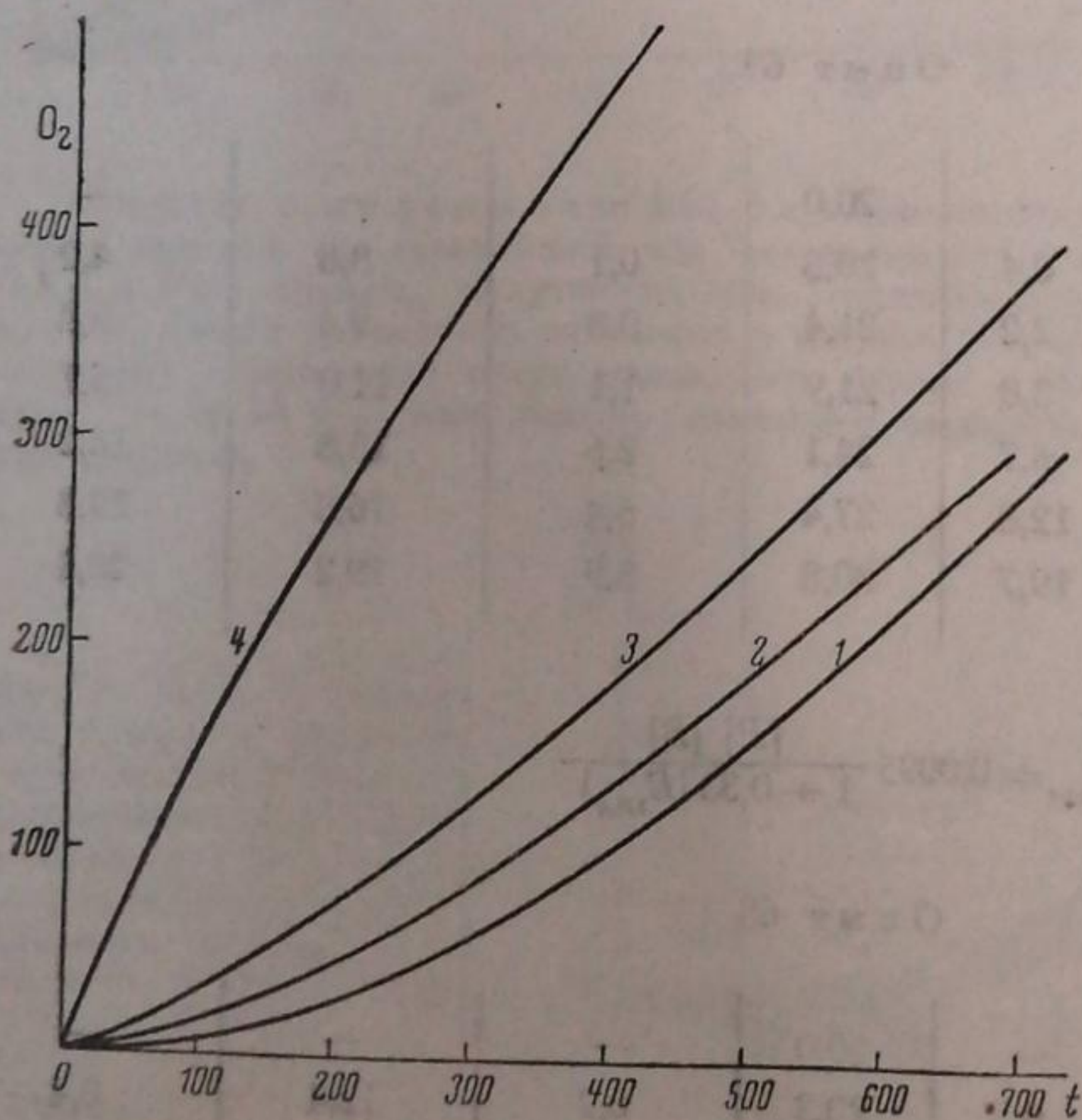


Рис. 6. Влияние гидроперекиси тетралона на окисление тетралона при 75° С. Тетралин III. 1 — 0,02⁰/₀ гидроперекиси тетралона, опыт 67; 2 — 0,12⁰/₀ гидроперекиси тетралона, опыт 69; 3 — 0,26⁰/₀ гидроперекиси тетралона, опыт 68; 4 — 8,10⁰/₀ гидроперекиси тетралона, опыт 65.

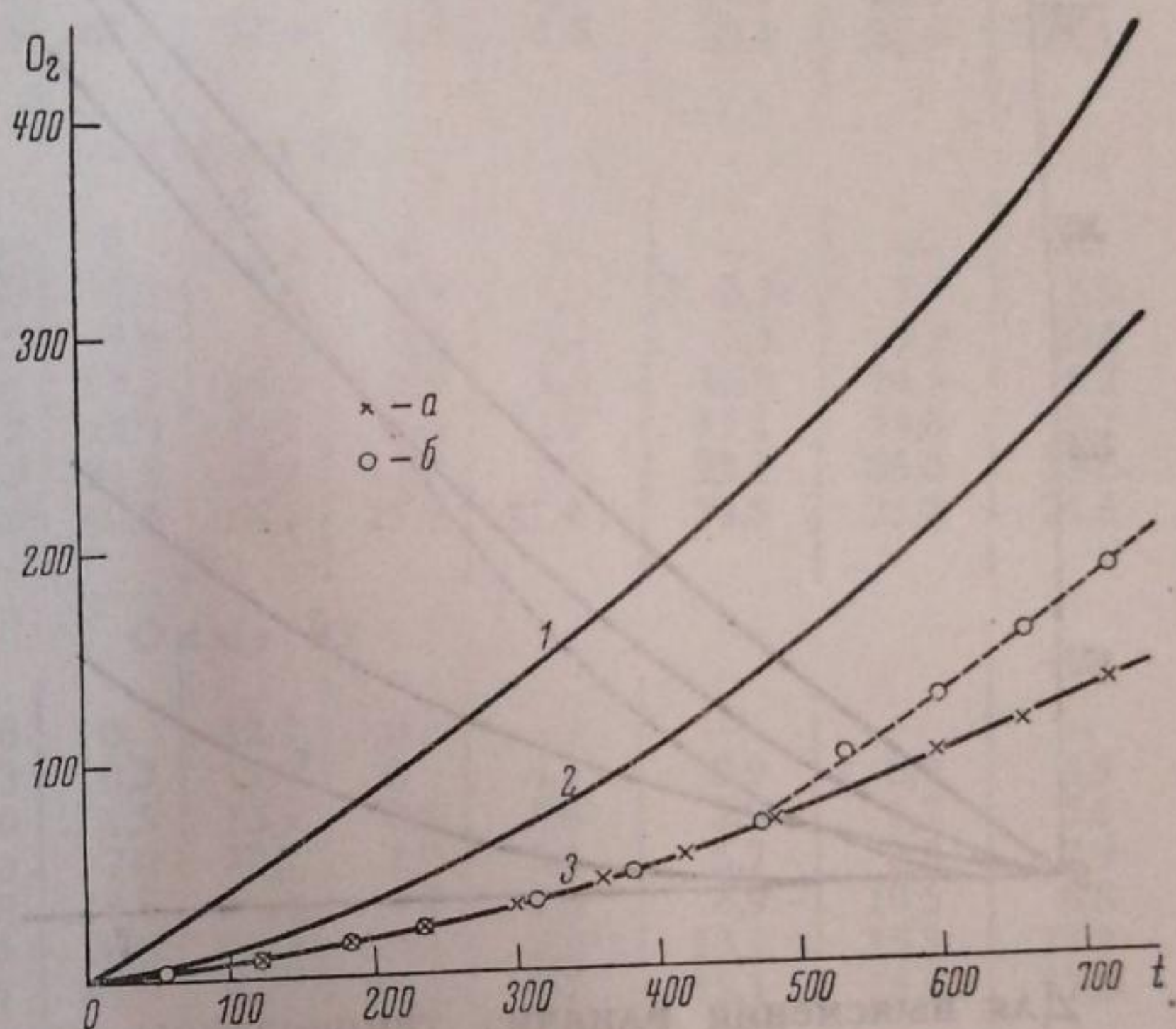
тетралона; $[S]$ — количество продуктов распада гидроперекиси тетралона, равное разности $O_2 - [P_1] = [S]$, где $[P_1]$ — количество гидроперекиси, образовавшейся за время t ; $[A]$ — количество тетралона; $[B]$ — количество тетралона в виде кетона; $[B_{гид}]$ — количество гидратной формы тетралона; $W_{найд}$ — найденная скорость окисления; $W_{выч}$ — скорость окисления, вычисленная по приводимой формуле.

1) На 473 мин. была прибавлена гидроперекись 20 мл O₂.

Все количества отнесены к объему v , занимаемому 30 г тетралина при температуре опыта и выражены в миллилитрах эквивалентного количества кислорода при 0° и 760 мм Hg. Скорости вычислены в миллилитрах кислорода, поглощенного в течение 30 мин.; время — в минутах.

Результаты опытов по выяснению влияния гидроперекиси тетралина на скорость окисления тетралина представлены на табл. 5 и рис. 6, где количество поглощенного кислорода отложено относительно времени. Кривые 1, 2 и 3 относятся к опытам, поставленным с 0,02; 0,12 и 0,26% гидроперекиси (тетралин III). Здесь видно, что при увеличении начального содержания гидроперекиси количество поглощаемого кислорода возрастает. С увеличением содержания гидроперекиси изменяется не только положение кривой на графике, но также и ее форма (ср. например кривые 1 и 4). Прибавление гидроперекиси в середине опыта вызывает тот же эффект. Так, на рис. 7 приведена кривая 3, выражающая

Рис. 7. Действие тетралона и гидроперекиси тетралина на окисление тетралина при 75° С. Тетралин I. Начальное содержание гидроперекиси $\sim 1,7$ мл O_2 . 1 — опыт 52, без тетралона; 2 — опыт 58; 0,34% тетралона; 3 (а) — опыт 56; 6,3% тетралона; 3 (б) — опыт 57; 3,4% тетралона. Пунктирная кривая обозначает ход окисления после прибавления $\sim 0,5\%$ гидроперекиси.



зависимость поглощенного кислорода от времени в двух аналогичных опытах (опыты № 56 и 57). В опыте 57 (отмечено кружочками) на 473 мин. было прибавлено около 0,5% гидроперекиси тетралина. Прибавление гидроперекиси влечет за собой возрастание скорости (пунктирная кривая). Результаты этих опытов приведены в табл. 6.

Предварительными опытами было обнаружено, что продукты распада гидроперекиси тетралина уменьшают скорость окисления.

В дальнейшем оказалось, что тормозящее действие продуктов распада связано с наличием в них тетралона. Результаты опытов, поставленных с различным содержанием тетралона, приведены в табл. 7. На рис. 8 нанесен ряд $O_2(t)$ кривых при начальном содержании тетралона в 0,15, 0,30 и 0,70% (кривые 2, 3 и 4). Для сравнения приведен опыт окисления чистого тетралина (кривая 1). На рис. 7, где приведена другая серия опытов (тетралин I) с различными количествами тетралона (см. также табл. 6), видно, что при концентрации тетралона более 3% дальнейшее прибавление тетралона уже не вызывает никакого изменения в ходе окисления.

Так, кривые для двух опытов, поставленных с 3,3% (опыт 57) и с 6,3% тетралона (опыт 56), ложатся одна на другую. Пунктирной кривой показан эффект добавления гидроперекиси (опыт 57). Факт существования предельной концентрации для тетралона указывает на гетерогенный характер реакций, являющихся причиной торможения.

Влияние поверхности на окисление тетралина подтверждается также и непосредственными опытами. Так, опыт 89 (см. табл. 7) поставлен в присутствии измельченного стекла. Сравнивая диаграмму этого опыта (кривая 5, рис. 8) с аналогичной кривой опыта, поставленного в пустом сосуде (кривая 1, рис. 8), видно, что увеличение поверхности снижает скорость в начале процесса.

В дальнейшем, однако, как это видно из формы сравниваемых кривых, нарастание скорости (увеличение $\frac{dO_2}{dt}$) во времени в случае наполненного сосуда происходит в более быстром темпе, чем то же нарастание в пустом сосуде, и, наконец, скорость в первом случае становится больше, чем во втором.

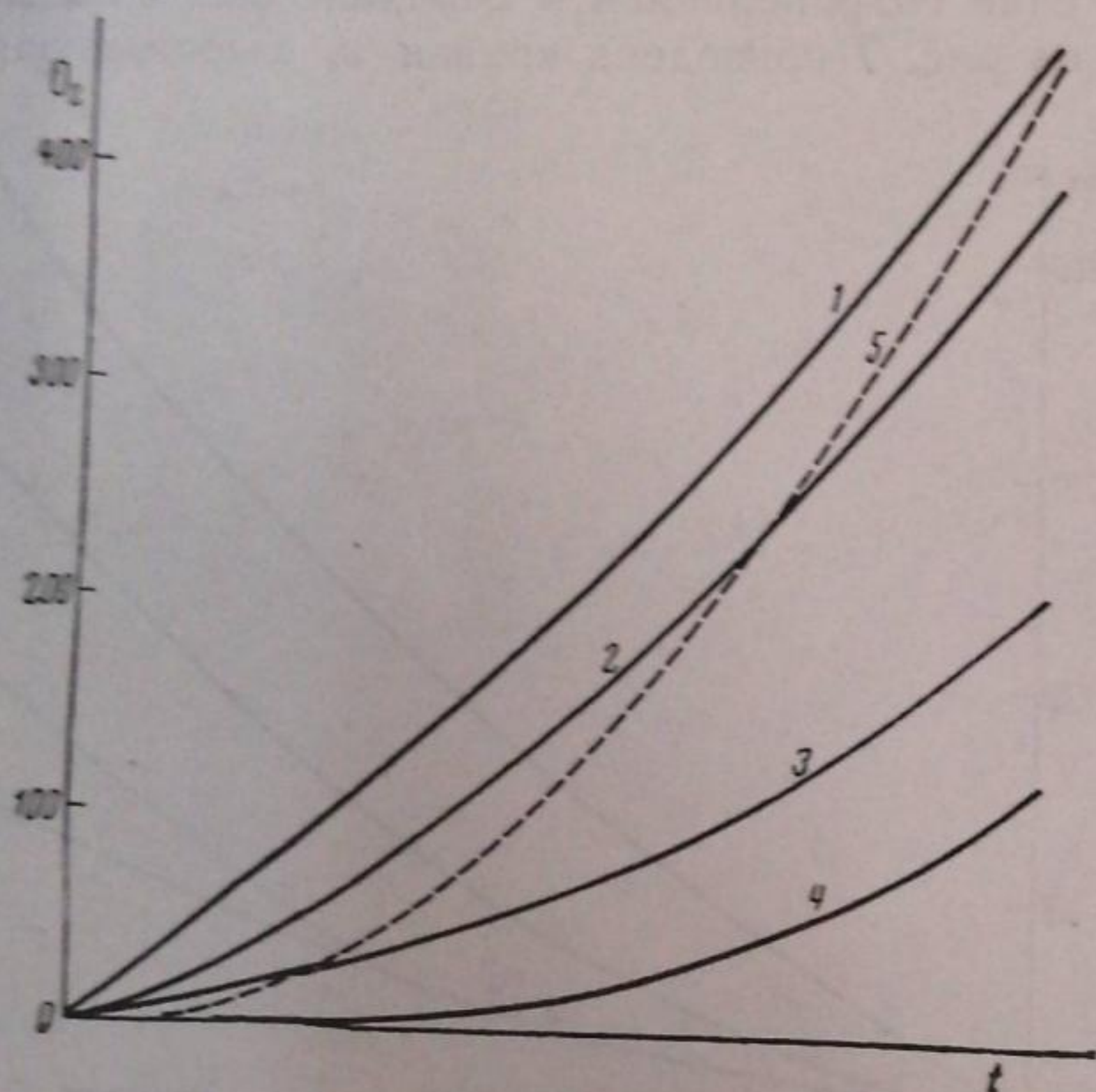


Рис. 8. Влияние тетралона на окисление тетралина при 75° С. Тетралин V. Прибавлено тетралона: 1 — 0,00%, опыт 92; 2 — 0,15%, опыт 91; 3 — 0,30%, опыт 95; 4 — 0,70%, опыт 93; 5 — прибавлено мелкое стекло, опыт 89

Для выяснения влияния температуры на окисление тетралина были поставлены опыты при 65, 75, 85 и 95°, результаты которых приведены в табл. 8. Эти результаты представлены также в виде $O_2(t)$ кривых на рис. 9.

5. Обсуждение полученных результатов

Результаты, приведенные в опытной части, показывают, что скорость окисления тетралина нарастает во времени. Это нарастание не может вызываться увеличением количества активных молекул сверх равновесного распределения (медленность процесса, отсутствие влияния перерыва процесса на дальнейший ход окисления, см. рис. 5). Возрастание скорости, как это было показано прямыми опытами, связано с накоплением в системе гидроперекиси тетралина. Поэтому общую скорость окисления W можно представить в виде суммы скоростей двух устойчивых цепных процессов:

$$W = W_1 + W_2, \quad (1)$$

где W_1 — скорость процесса, возникающего вследствие активации исходного вещества, W_2 — скорость процесса, протекающего под влиянием гидроперекиси тетралина. Прежде чем перейти к обсуждению механизма окисления, рассмотрим полученные результаты. При этом заметим, что об изменении W_1 мы будем судить по изменению начальной скорости W_0 , так как в начале процесса $[P] = 0$, следовательно, W_2 также равно нулю и $W_0 = W_1$.

Таблица 7

Влияние тетралона и поверхности на окисление тетралина при 75°С
Тетралин V

t	[A] · 10 ⁻³	O ₂	[P]	[S]	[B]	[B _{штд}]	W ₁	W ₂	W _{выч}	W _{штд}
Опыт 92										
0	5,09	0	0,7	0	0	0	—	—	—	—
60	5,05	36,6	35,1	2,2	2,0	0,2	16,9	0,6	17,5	18,0
184	4,99	100,5	93,3	7,9	6,7	1,2	8,2	4,5	12,7	16,0
309	4,92	175,0	157,2	18,5	13,5	5,0	4,6	11,4	16,0	18,1
434	4,83	264,4	229,6	35,6	22,2	13,4	2,8	17,5	20,3	22,3
560	4,73	364,9	308,0	56,9	1,0	25,9	2,0	21,3	23,3	25,0
683	4,62	466,4	385,7	81,4	39,4	42,0	1,6	23,4	25,0	25,5
Опыт 91										
0	5,09	0	0,6	0	6,6	0	—	—	—	—
60	5,08	13,1	13,0	0,7	7,2	0,1	7,0	0,7	7,7	7,6
184	5,03	59,5	58,5	1,6	7,9	0,3	6,4	3,5	9,9	10,4
309	4,97	124,5	115,6	9,5	14,2	1,9	3,6	10,9	14,5	16,2
433	4,89	203,2	184,9	18,9	19,1	6,4	2,7	17,1	19,8	19,7
557	4,80	294,5	264,3	31,3	25,2	12,7	1,9	23,1	25,0	23,8
683	4,69	400,4	341,0	60,0	36,7	29,9	1,4	24,8	26,2	26,5
Опыт 95										
0	5,09	0	0,6	0	12,7	0	—	—	—	—
60	5,08	8,9	9,2	0,3	13,0	0	4,1	0,9	5,0	4,5
183	5,06	28,9	28,0	1,5	13,9	0,3	3,8	2,9	6,7	5,6
308	5,03	57,0	50,6	7,0	17,5	2,2	3,1	5,7	8,8	7,9
432	5,00	91,2	78,8	13,0	21,1	4,6	2,6	8,9	10,5	8,8
555	4,95	141,4	121,6	20,5	25,0	8,2	2,2	13,1	15,3	12,9
678	4,88	212,8	169,7	43,7	32,2	21,2	1,7	15,1	16,8	17,8
Опыт 93										
0	5,1	0	0,5	0	29,3	0	—	—	—	—
60	5,1	1,6	1,9	0,3	29,5	0,2	1,8	0	1,8	0,8
183	5,1	4,0	3,1	1,4	30,1	1,8	1,8	0,3	2,1	0,8
308	5,1	11,1	9,3	2,4	30,7	1,4	1,8	1,7	3,5	2,5
431	5,0	30,8	24,8	6,5	32,8	3,5	1,8	4,6	6,3	5,8
555	5,0	68,9	56,2	13,2	36,0	6,7	1,6	9,4	11,0	9,8
678	5,0	125,3	97,3	28,5	42,6	13,3	1,4	12,8	14,2	14,4
Опыт 89										
В реакционный сосуд внесено измельченное стекло										
0	5,1	0	0,6	0	0	0	—	—	—	—
60	5,1	4,2	3,5	1,3	1,2	0,1	2,9	0,2	3,1	2,1
183	5,1	30,5	29,4	1,7	1,6	0,1	3,2	2,0	5,2	6,6
306	5,0	91,7	80,2	12,1	9,3	2,8	1,0	13,9	14,9	15,2
430	4,9	190,3	162,7	32,2	20,7	11,5	0,6	22,7	23,3	24,7
556	4,8	314,5	270,5	44,6	26,1	18,5	0,4	31,1	31,5	31,0
681	4,7	424,1	326,1	98,5	46,1	52,4	0,2	24,8	25,0	27,4

$$W_{\text{выч}} = a \frac{[A]^2}{1 + C_1 [B]} + b \frac{[P] [B]}{1 + C_2 [B_{\text{штд}}]}$$

Значения констант в опытах 91, 92, 93 и 95: $a = 10 \cdot 10^{-6}$, $C_1 = 0,4$; $C_2 = 0,1$; $b = 8,0 \cdot 10^{-3}$.

Значения констант в опыте 89: $a = 2,0 \cdot 10^{-6}$; $C_1 = 0,4$; $C_2 = 0,5$; $b = 4,5 \cdot 10^{-3}$.

Таблица В

Влияние температуры на скорость окисления тетралина. Тетралин IV. Начальное содержание тетралина: 0,0973 г (15 мл O₂) в 30 г тетралина

t	[A] · 10 ⁻³	O ₂	[P]	[S]	[B]	[B _{инд}]	W ₁	W ₂	W _{выч}	W _{найд}
---	------------------------	----------------	-----	-----	-----	---------------------	----------------	----------------	------------------	-------------------

Опыт 78; t = 65° C

0	5,1	0	0,5	0	15,0	0	—	—	—	—
60		2,9	2,8	0,6	15,4	0,2	0,94	0,16	1,1	1,4
183		12,0	11,5	1,0	15,6	0,4	0,88	0,64	1,5	2,1
308		21,4	19,5	2,3	16,5	0,8	0,86	1,15	2,0	2,1
431		32,2	28,7	4,0	17,5	1,5	0,81	1,72	2,5	2,7
54		43,5	3,0	5,1	18,2	1,9	0,78	2,39	3,1	2,9
677		56,5	51,0	6,0	18,7	2,3	0,74	3,12	3,8	3,3

$$a = 0,25 \cdot 10^{-6}; b = 3,8 \cdot 10^{-3}; C_1 = 0,4; C_2 = 7,0 \cdot 10^{-2}; K = 30.$$

Опыт 78; t = 75° C

0	5,1	0	0,6	0	15,0	—	—	—	—	—
63	5,1	8,5	9,1	0	15,0	0	3,1	0,7	3,8	4,2
183	5,1	31,8	30,9	1,5	16,0	0,5	2,9	2,5	5,4	5,8
308	5,0	64,0	57,2	7,5	19,9	2,6	2,3	5,1	7,4	8,0
432	5,0	106,4	96,2	10,8	21,8	4,0	2,1	8,7	10,8	10,6
556	4,9	160,6	143,7	17,5	25,3	7,2	1,8	12,8	14,6	13,5
692	4,8	226,8	195,0	32,4	32,3	15,1	1,3	16,2	17,5	16,5

$$a = 0,82 \cdot 10^{-6}; b = 53 \cdot 10^{-3}; C_1 = 0,4; C_2 = 7,0 \cdot 10^{-2}; K = 37.$$

Опыт 76; t = 85° C

0	5,1	0	0,6	0	15,0	0	—	—	—	—
60	5,1	24,3	24,6	0,3	15,2	0,1	8,6	3,0	11,6	12,1
184	5,0	103,7	95,8	7,5	20,2	2,3	6,3	13,5	19,8	19,8
308	4,8	240,3	213,0	27,9	31,4	11,4	4,1	29,7	33,8	34,1
433	4,7	415,7	354,3	61,0	45,4	30,6	2,5	41,0	43,5	43,8
557	4,6	621,9	519,3	103,2	59,5	58,7	1,9	48,4	50,3	51,5
681	4,2	844,0	653,9	190,7	82,4	123,3	1,1	44,7	45,8	55,5

$$a = 2,3 \cdot 10^{-6}; b = 8,0 \cdot 10^{-3}; C_1 = 0,4; C_2 = 7,0 \cdot 10^{-2}; K = 45.$$

Опыт 77; t = 95° C

0	5,1	0	0,6	0	15,0	0	—	—	—	—
60	5,0	65,8	66,2	0,3	15,2	0,1	22,7	10,3	33,0	32,9
184	4,7	342,2	294,6	48,2	42,3	20,9	8,4	52,2	60,6	69,0
308	4,5	619,5	504,2	115,9	67,2	63,7	4,5	63,9	68,4	69,2
433	4,2	873,9	675,4	199,0	90,0	124,0	3,2	64,6	67,8	63,7
558	4,0	1112,9	793,5	318,1	117,0	216,0	1,9	59,4	51,4	59,7
683	3,8	1314,3	874,3	440,6	140,0	316,0	1,3	54,5	55,8	50,0

$$a = 6,5 \cdot 10^{-6}; b = 10,3 \cdot 10^{-3}; C_1 = 0,4; C_2 = 7,0 \cdot 10^{-2}; K = 55$$

Для сравнительной характеристики W_2 можно воспользоваться кривизной $O_2(t)$ кривых.

Таким образом опытом было показано следующее.

1. При окислении тетралина образуется гидроперекись тетралина, тетралон и небольшие количества продуктов полимеризации. Кислот и альдегидов не образуется.

2. Прибавление гидроперекиси тетралина вызывает увеличение скорости окисления (рис. 6).

3. Прибавление тетралона, являющегося продуктом распада гидроперекиси тетралина, понижает общую скорость окисления. Тормозящий эффект тетралона связан с уменьшением W_1 , как это видно из следующего сопоставления (табл. 9).

W_2 при увеличении количества добавленного тетралона, наоборот, увеличивается (см. рис. 8).

Величина распада гидроперекиси тетралина $[S]$ с увеличением содержания тетралона также увеличивается, как это видно из рис. 10, где $[S]$ представлена в виде функции от концентрации гидроперекиси.

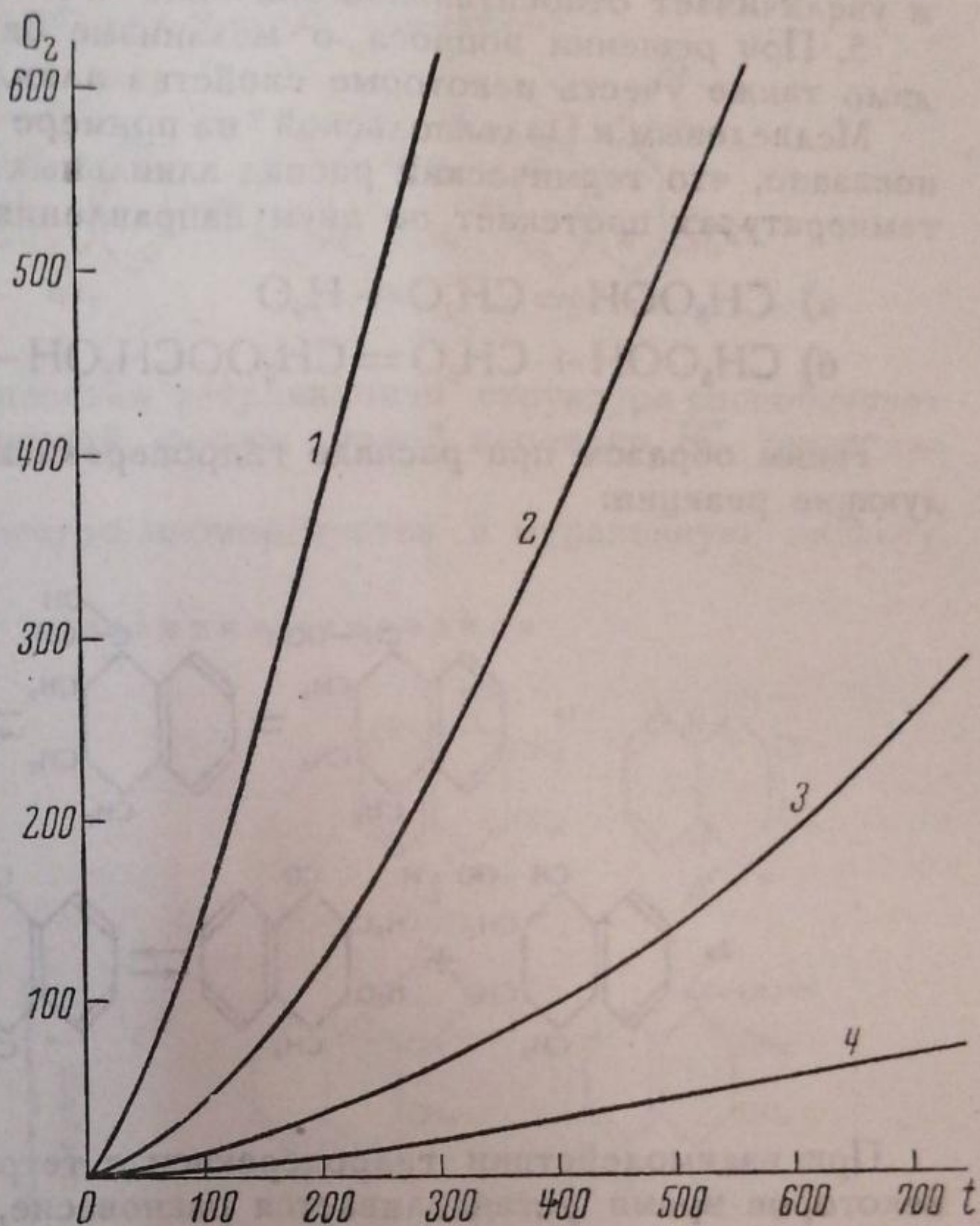


Рис. 9. Окисление тетралина при различных температурах. Тетралин IV. 1 — опыт 77 при 95°; 2 — опыт 76 при 85°; 3 — опыт 75 при 75°; 4 — опыт 78 при 65°.

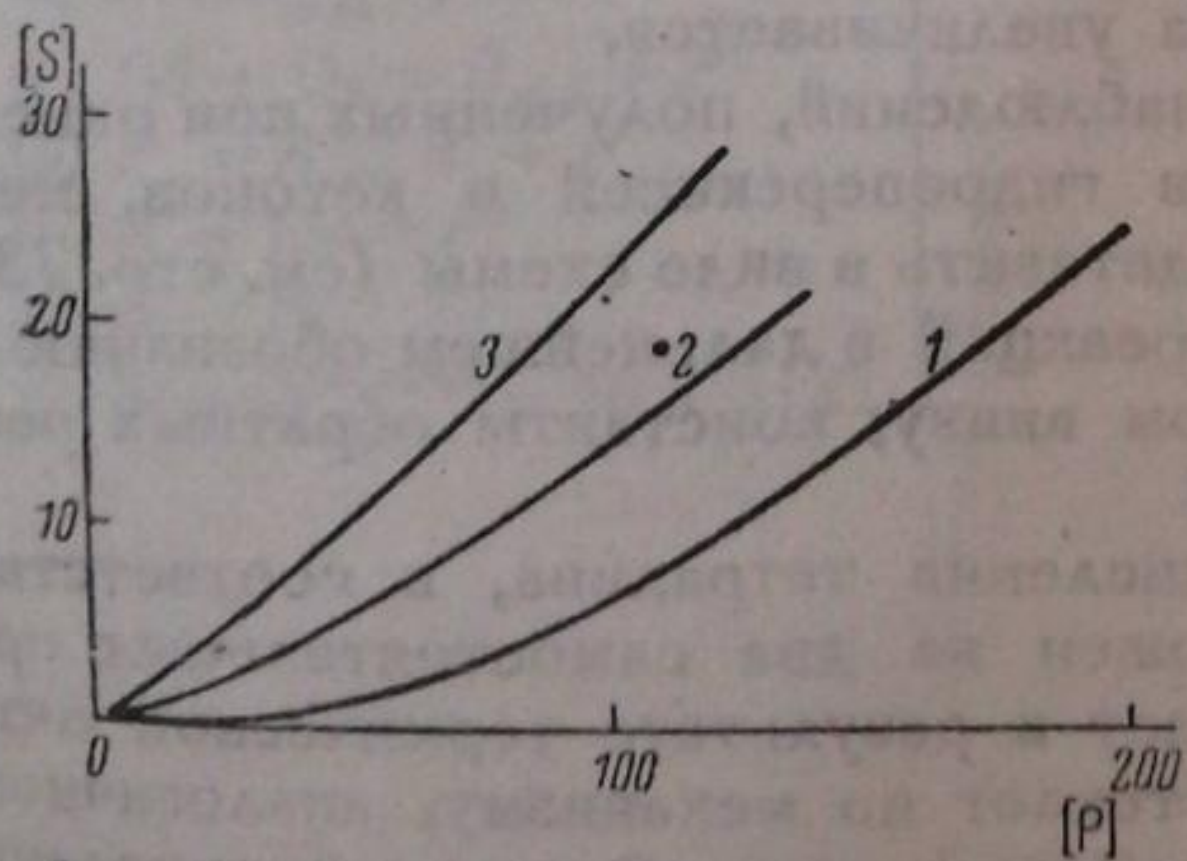


Рис. 10. Зависимость распада гидроперекиси тетралина $[S]$ от ее концентрации $[P]$ в опытах с различным начальным содержанием тетралона при 75° С. Тетралин V. Прибавлено тетралона: 1 — 0,15%, опыт 91; 2 — 0,30%, опыт 95; 3 — 0,70%, опыт 93.

Таблица 9

Зависимость скорости начального окисления тетралина, W_0 от количества добавленного тетралона

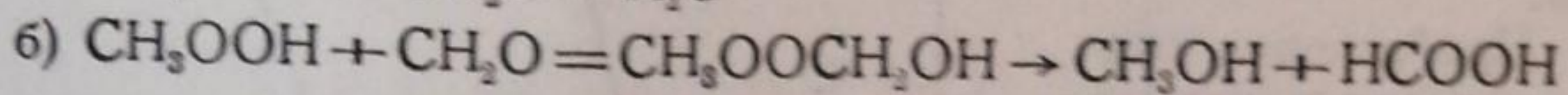
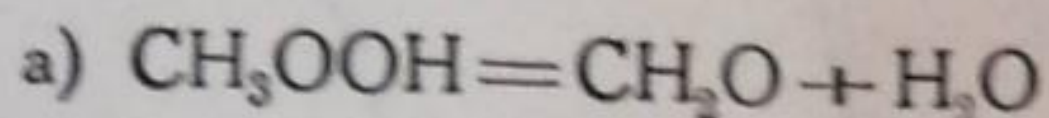
Прибавлено тетралона		$W_0 = W_1$ в мл O_2 в 30 мин.
в %	в мл O_2	
0	0	18,0
0,15	6,6	7,6
0,30	12,7	4,5
0,70	29,3	0,8

4. Существование предельной концентрации для тетралона (см. рис. 7) показывает, что реакции торможения протекают на поверхности сосуда.

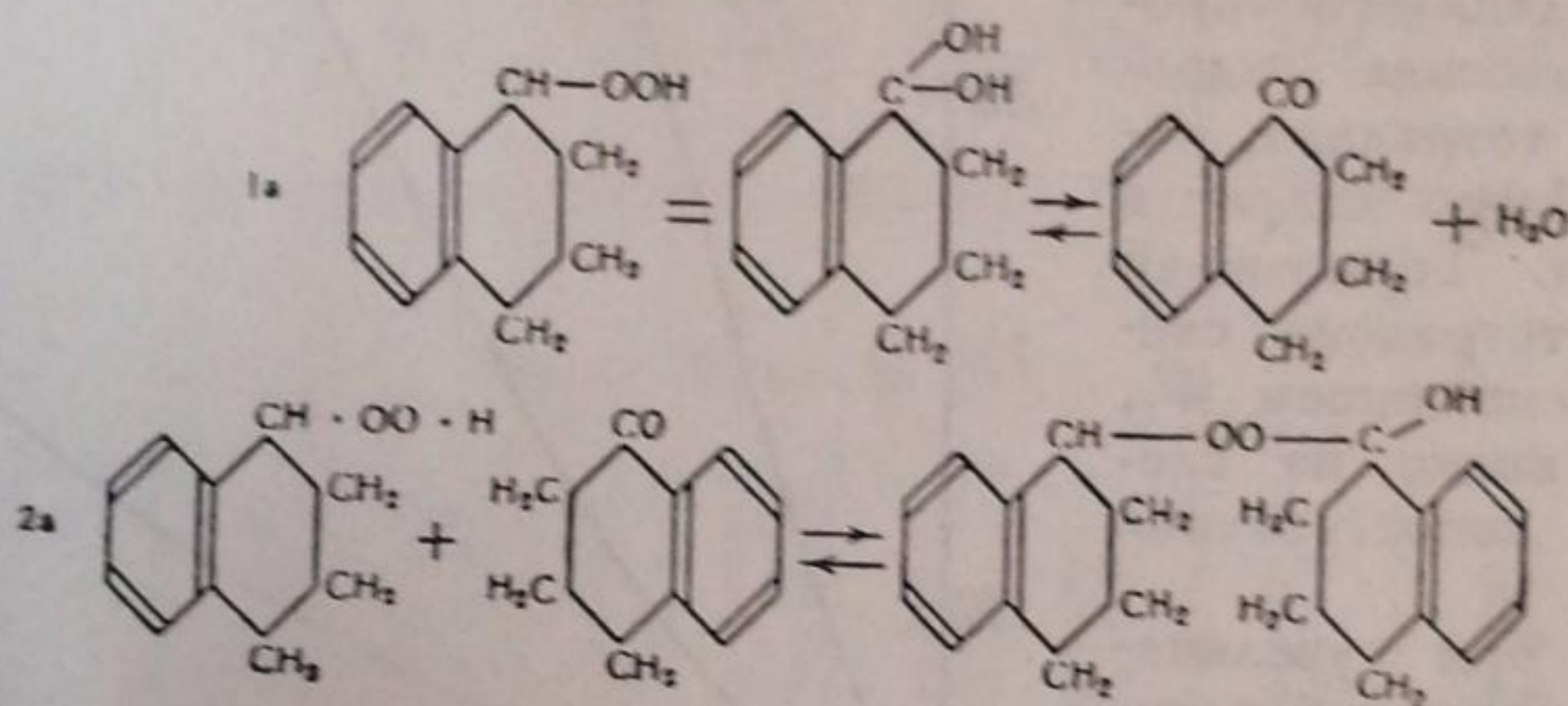
Изменение характера окисления в связи с изменением величины поверхности иллюстрирует рис. 8. Сравнение кривых 1 и 5 на этом рисунке приводит к выводу о том, что увеличение поверхности уменьшает W_1 и увеличивает относительное значение W_2 .

5. При решении вопроса о механизме окисления тетралина необходимо также учесть некоторые свойства алкильных гидроперекисей.

Медведевым и Подъяпольской⁶ на примере гидроперекиси метила было показано, что термический распад алкильных гидроперекисей при низких температурах протекает по двум направлениям:



Таким образом при распаде гидроперекиси тетралина возможны следующие реакции:



При взаимодействии гидроперекиси с тетралоном (см. рис. 1) через некоторое время устанавливается равновесие, так как в этих условиях оксиалкильная перекись, получающаяся согласно 2a, устойчива.

6. Для понимания механизма окисления тетралина необходимо принять еще во внимание возможность образования гидратной формы тетралона, находящейся в равновесии с тетралоном и водой (см. уравнение 1a). Это предположение подтверждается рядом фактов, известных в органической химии (ацетали, сахара, глюкозиды, диоксиметилен, глиоксильная, мезоксалева кислота и т. д.), а также тем, что растворимость воды в тетралине в присутствии тетралона увеличивается.

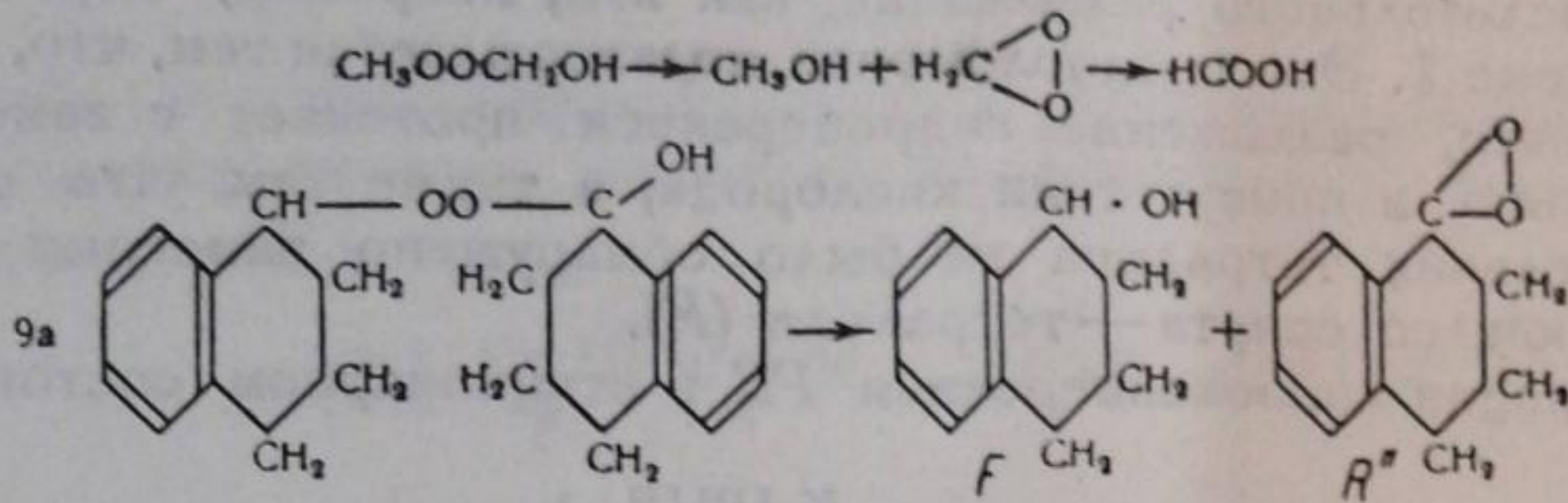
На основании вышеприведенных наблюдений, полученных при окислении тетралина, и при учете свойств гидроперекисей и кетонов, механизм окисления тетралина можно представить в виде схемы (см. стр. 733).

Константы скоростей отдельных реакций в дальнейшем обозначаются буквой K с соответствующим индексом внизу; константы обратных реакций снабжены штрихом (K').

Таким образом весь процесс окисления тетралина, в соответствии с уравнением (1), может быть разложен на два самостоятельных процесса: I и II. Первый из них возникает в результате термической активации исходного углеводорода и протекает по механизму, аналогичному механизму, предложенному Боденштейном⁷ для объяснения окисления ацетальдегида и ацетилен. Цепь продолжается вследствие реакции 3 и обрывается вследствие дезактивации активной формы перекиси при ударе со стенкой (реакция 4, п. 4) и при соударении с молекулами тетралона, адсорбированными на стенке сосуда (реакция 5, п. 4).

Вторичная цепь возникает в результате распада монооксиперекиси PB , образование которой происходит, согласно реакции 2a, на стенке сосуда при налетании молекул перекиси на адсорбированные молекулы тетралона (пп. 3 и 4).

Этот распад можно было бы представить как реакцию, аналогичную разложению монооксидметилперекиси,

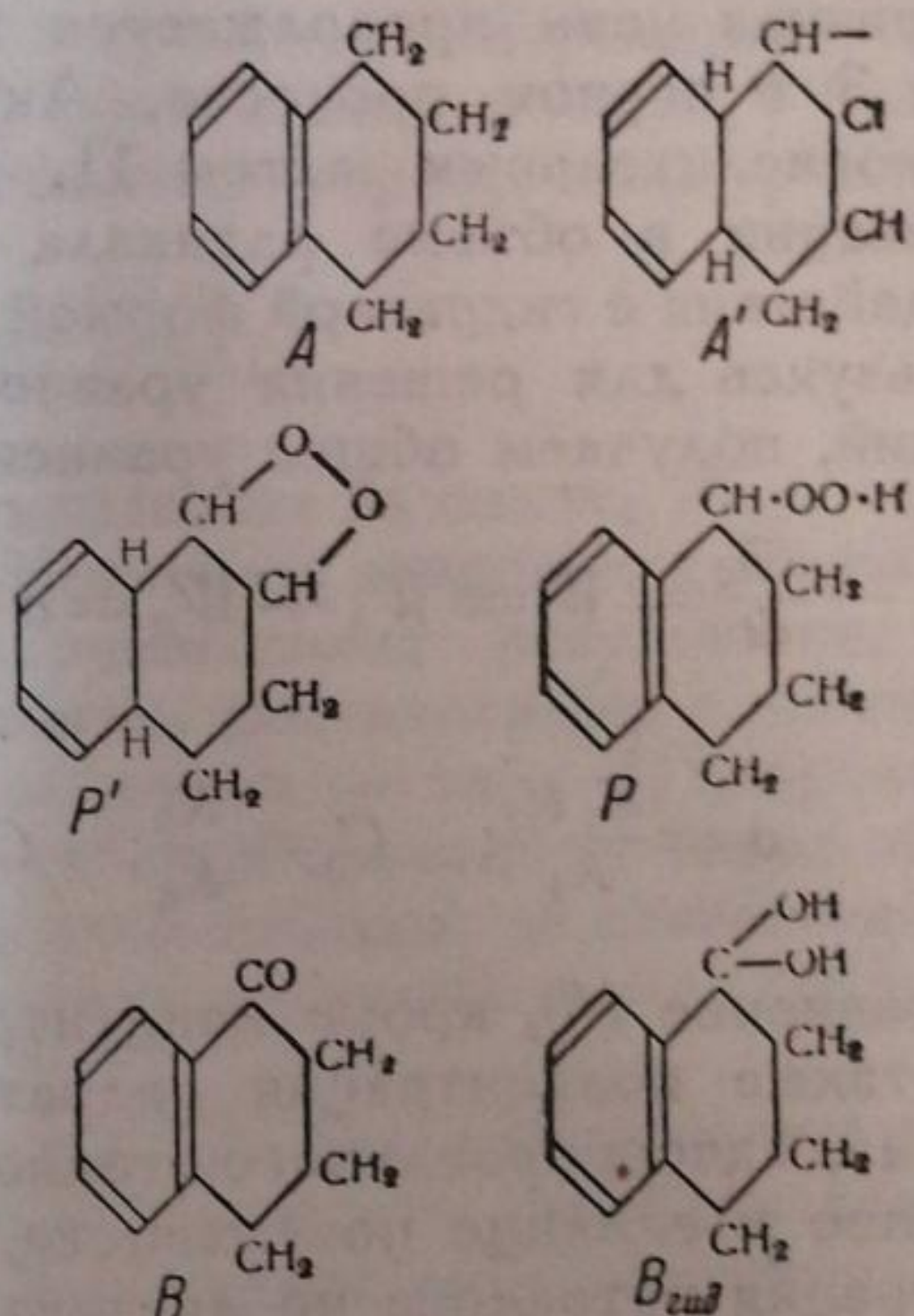


с той разницей, что циклическая тетралиновая структура способствует большей устойчивости активной формы новой перекиси R'' , тогда как $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ не стабильна и быстро изомеризуется в муравьиную кислоту.

Схема окисления тетралина

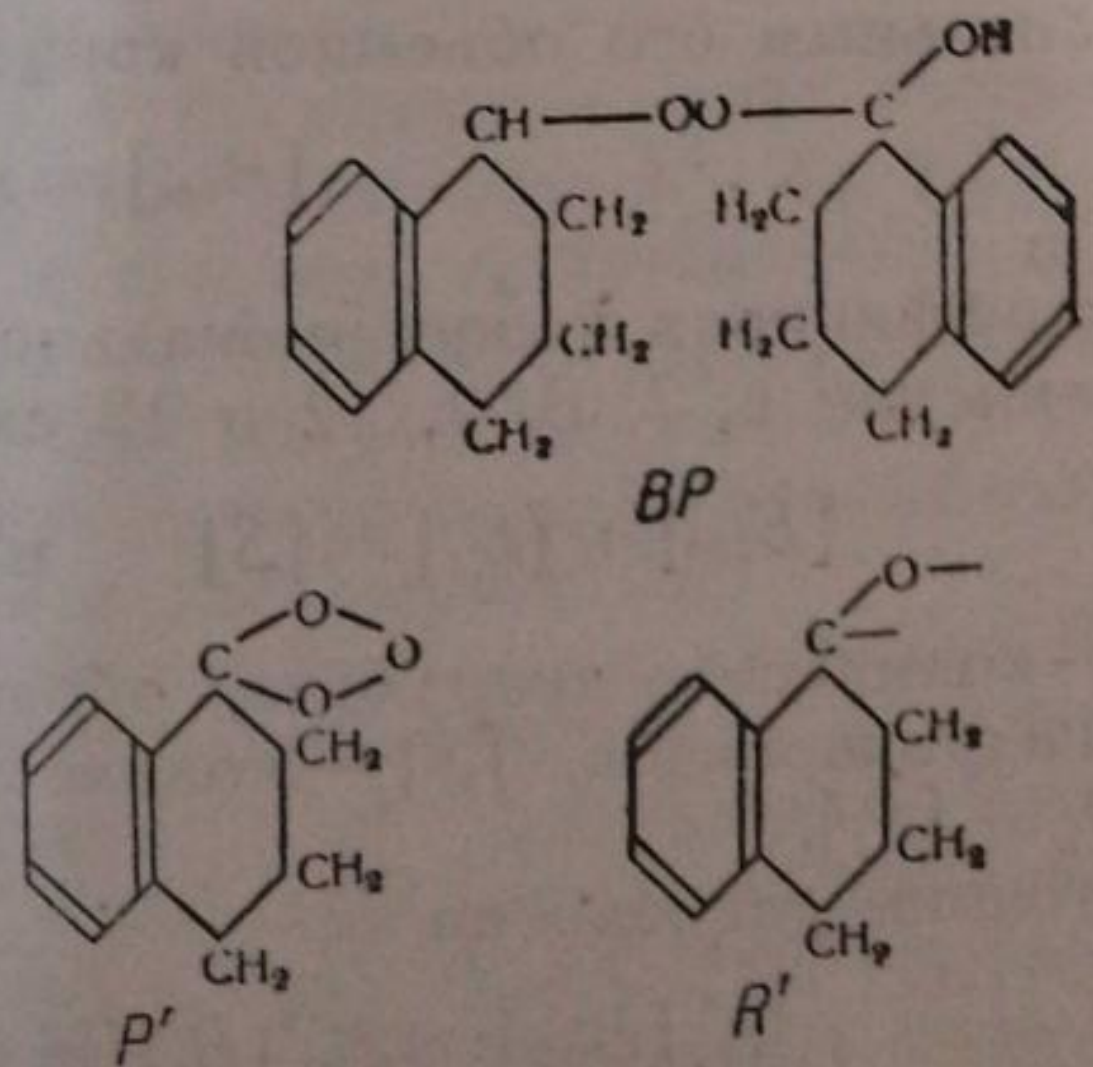
1. $A = A'$
2. $A' + \text{O}_2 = P'$
3. $P' + A = P + A'$
4. $P'_{\text{стенка}} = P$
5. $P' + B_{\text{адс}} = B + P$
6. $P = B_{\text{уд}}$
7. $B_{\text{уд}} \rightleftharpoons B + \text{H}_2\text{O}$

процесс I



8. $P + B_{\text{адс}} \rightleftharpoons BP$
9. $PB + \text{O}_2 = B_{\text{уд}} + P''$
10. $P'' + A \rightleftharpoons R' + P$
11. $R' + \text{O}_2 = P''$
12. $R' = B$
13. $R' + B_{\text{уд}}^{\text{стенка}} = 2B + \text{H}_2\text{O}$

процесс II



Малая энергетическая вероятность этой реакции приводит к выводу о том, что из двух видов мономолекулярного распада PB реакция 9а происходит относительно редко и большая часть PB должна разлагаться обратно на P и B согласно реакции 8. Опыт однако показывает, что большая часть перекиси исчезает не в результате мономолекулярного распада согласно реакции 6, а вследствие реакции 8 с тетралоном

(см. рис. 8), и процесс дальнейшего распада PB не может быть медленным. Это говорит о том, что распад гидроперекиси является некоторой формой окислительного разложения, как это, например, выражено реакцией 9 в схеме 1. Это предположение подтверждается тем, что, как оказалось на опыте, разложение гидроперекиси протекает с заметной скоростью только в присутствии кислорода, а также тем, что среди продуктов окисления тетралина не было обнаружено заметных количеств соответствующего спирта — тетралола (F).

Концентрация монооксиперекиси PB в стационарном состоянии будет равна:

$$[PB] = \frac{K_8 [P] [B_{адс}]}{K_8' + K_9 [O_2]} \quad (2)$$

или, если $K_8 \ll K_9 [O_2]$, как это вытекает из вышеприведенных наблюдений, то

$$[PB] = \frac{K_8 [P] [B_{адс}]}{K_9 [O_2]} \quad (2')$$

Вторичная цепь продолжается вследствие реакции 10, аналогичной реакции 3 в первом процессе. Активная форма перекиси P' регенерируется окислительным актом 11. Обрыв цепи происходит вследствие изомеризации в объеме радикала R' (реакция 12) и в результате его взаимодействия с гидратной формой кетона на стенке сосуда (реакция 13).

Пользуясь для решения уравнений схемы 1 методом стационарных состояний, получаем общее уравнение скорости:

$$-\frac{dO_2}{dt} = W = W_1 + W_2 = a \frac{[A]^2}{1 + C_1 [B_{адс}]} + b \frac{[P] [B_{адс}]}{1 + C_2 [B_{гид}]}, \quad (3)$$

где

$$a = \frac{K_1 K_3}{K_4}; \quad C_1 = \frac{K_5}{K_4}; \quad C_2 = \frac{K_{13}}{K_{12}}; \quad b = \frac{K_8 K_{11}}{K_{12}} [O_2]^{-1} \quad (4)$$

В уравнение (4), кроме концентраций тетралина и его гидроперекиси, входит также концентрация гидратной формы тетралона и количество тетралона, адсорбированного стенкой сосуда $B_{адс}$. Последнее количество, отнесенное к единице поверхности, в большей части опытов, в которых концентрация тетралона не достигла больших значений, можно принять пропорциональным его объемной концентрации:

$$[B_{адс}] = n [B],$$

где n — коэффициент пропорциональности.

Из уравнений 6, 7, 8, 9, 12 и 13 схемы 1 следует:

$$[B_{гид}] + [B_1] = [S] \quad \text{и} \quad [B_1] = [H_2O], \quad (5)$$

где $[B_1]$ — количество тетралона, образующегося в системе вследствие распада гидроперекиси, $[S]$ — количество распавшейся гидроперекиси, равной $O_2 - [P_1]$.

В состоянии равновесия

$$K_7 [B_{гид}] = K_7' [B_1] [H_2O] = K_7' [B_1]^2. \quad (6)$$

Принимая во внимание, (5) получаем,

$$[B_1] = \sqrt{\frac{K_7'}{4} K [S]} - \frac{K}{2}, \quad (7)$$

1) Концентрация кислорода по условию опыта остается в течение всего процесса постоянной и отнесена к константе.

где

$$K = \frac{K_7}{K_7'} = \frac{[B_1]^2}{[B_{инд}]}$$

Если кроме тетралона, образующегося в результате распада гидроперекиси, в системе имеется некоторое количество дополнительно внесенного тетралона $[B_0]$, то

$$[B_1] = \sqrt{\frac{([B_0] + K)}{4} + K[S]} - \frac{[B_0] + K}{2}, \quad (7')$$

так как равенства (5) при этом также сохраняют свое значение. Тогда общее количество тетралона в системе будет

$$[B] = [B_1] + [B_0]. \quad (8)$$

Расчет скоростей по уравнению (5) приводит к удовлетворительному совпадению с величинами, найденными при окислении тетралона в различных условиях.

Если окислению подвергается тетралин, содержащий тетралон и $W_1 \ll W_2$, как, например, в опытах, приведенных в табл. 7 (см. рис. 8), то скорость удовлетворительно описывается упрощенным уравнением

$$W = a \frac{[P][B]}{1 + C_2[B_{инд}]}. \quad (8')$$

В табл. 5 сопоставлена скорость, найденная на опыте, $W_{найд.}$ с результатами расчета по уравнению (8') $W_{выч.}$. Константа равновесия K при 75° была найдена равной 37. Как видно из приводимых результатов, $a = 0,33$, а константа $b = 0,0105 \pm 0,001$. В опытах, поставленных с чистым тетралином и с добавками тетралона, приведенных на табл. 7, скорость вычислена по полному уравнению. В этой таблице приведены также отдельные значения для W_1 и W_2 . Все опыты в этой таблице, за исключением опыта 89, вычислены при следующих значениях констант: $a = 1 \cdot 10^{-6}$; $C_1 = 0,4$; $C_2 = 0,1$; $b = 8 \cdot 10^{-3}$.

В виду того, что реакции 4, 5, 8 и 13, согласно нашему предположению, протекают на поверхности, и константы этих реакций входят в a , b , C_1 и C_2 , то вышеприведенные значения этих констант относятся к поверхности сосуда, принятой за единицу.

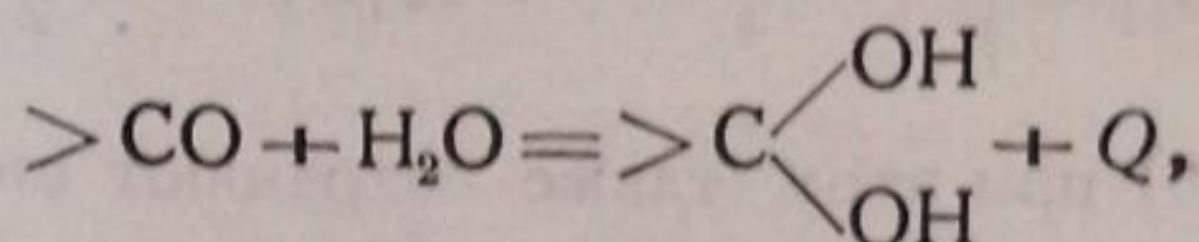
Опыт 89 (табл. 7) проведен в присутствии измельченного стекла. При увеличении поверхности значения констант K_4 , K_5 , K_8 и K_{13} должны увеличиваться в одном и том же отношении. Действительно, опыт показывает, что b и C_2 в присутствии стеклянного порошка увеличиваются приблизительно в 5 раз, a во столько же раз уменьшается, а C_1 , являясь отношением констант двух реакций, протекающих на поверхности, остается без изменения, как это и требуется равенствами (4).

Влияние поверхности на W_1 во всех стадиях процесса будет одинаковым, так как это влияние определяется константой a , которая пропорциональна поверхности (C_1 не зависит от поверхности). Вначале, когда $1 \gg C_2[B_{инд}]$, $W_2 = b[P][B]$, где b пропорционально поверхности; в дальнейшем, однако, вследствие возрастания $C_2[B_{инд}]$ (C_2 пропорциональна поверхности) степень влияния поверхности становится меньшей и, наконец, при $1 \ll C_2[B_{инд}]$ скорость вторичного процесса $W_2 = \frac{b}{C_2} \cdot \frac{[P][B]}{[B_{инд}]}$ практически не зависит от поверхности.

Для расчета скоростей окисления тетралона при различных температурах необходимо знать значения констант a , b , C_1 и C_2 . В виду того, что константы C_1 и C_2 являются отношением констант скоростей реакций обрыва и связаны с отдачей избыточной энергии, то температурная зави-

симось этих констант не может быть большой. Поэтому в расчетах мы принимаем, что значения этих констант в температурном интервале $65-95^\circ\text{C}$ не изменяются и в данной серии опытов (тетралин IV) составляют $C_1 = 0,4$ и $C_2 = 7,0 \cdot 10^{-2}$. Для вычисления соответствующих значений $[B]$ и $[B_{\text{вод}}]$ необходимо знать также температурную зависимость константы $K = \frac{K_7}{K_7}$. Эта константа при 75° была определена равной 37.

Тепловой эффект, связанный с образованием гидратной формы тетралона



представляет собой, повидимому, малую положительную величину порядка теплот растворения кетонов. В дальнейшем мы принимаем, что $Q = 5000$ кал. Считая Q в данном температурном интервале постоянным, константы

вычислялись по формуле: $K = 5,16 \cdot 10^4 e^{-\frac{5000}{RT}}$.

В табл. 8 приведены результаты расчета скоростей W_1 , W_2 и $W_{\text{выч}}$ при различных температурах по уравнению (3). Между вычисленными

Таблица 10
Значения констант a , b , C_1 , C_2 и K при различных температурах

$t^\circ\text{C}$	$a \cdot 10^7$	$b \cdot 10^3$	C_1	C_2	K	
65	0,25	3,8	} 0,4	$7 \cdot 10^{-2}$	{ 30	
75	0,82	5,3				37
85	2,30	8,0				44
95	6,50	10,3				58

и найденными значениями наблюдается удовлетворительное совпадение. Температурная зависимость W_1 и W_2 определяется константами a и b .

Зависимость a и b от температуры удовлетворительно выражается законом Аррениуса.

Кажущаяся энергия активации для первого процесса $E_1 = 25,5$, для второго $E_2 = 8,2$ ккал.

Из приведенных результатов и рассмотрения механизма процесса следует, что кинетика низкотемпературного окисления тетралина в значительной мере определяется накоплением гидроперекиси. Кинетическое значение гидроперекиси связано с тем, что при распаде гидроперекиси (реакции, протекающей с малой энергией активации) образуются новые активные молекулы, являющиеся центрами возникновения вторичных цепей. Величина этой эффективной формы распада зависит от концентрации гидроперекиси и от концентрации тетралона, образующегося также в результате распада гидроперекиси. С другой стороны, накопление тетралона уменьшает скорость первичного процесса, а образование гидратной формы тетралона является одним из факторов обрыва вторичной цепи.

Выводы

1. При низкотемпературном ($65-95^\circ$) окислении тетралина в конденсированной фазе образуется гидроперекись тетралина, тетралон и небольшое количество продуктов уплотнения.

2. Процесс окисления может быть разложен на два стационарных цепных процесса. Первый возникает вследствие термической активации тетралина, второй — в результате использования энергии распада гидроперекиси. Оба процесса ведут к образованию гидроперекиси, накопление которой является причиной автокаталитического характера окисления.

3. Скорость окисления может быть представлена в виде суммы скоростей обоих процессов: $W = W_1 + W_2$. Исследована зависимость W_1 и W_2 от концентраций гидроперекиси и тетралона, от поверхности и от температуры.

4. На основе полученных результатов и рассмотрения вероятного механизма процесса дано общее выражение скорости, находящееся в удовлетворительном согласии с опытом.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория окислительных и
полимеризационных процессов

Поступило в редакцию
1 декабря 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Mondain-Monval et B. Quanguin, C. R., **189**, 94, 1929; Bull. Soc. Ind. Mulhouse, **96**, 265, 1930; Ann. d. Chim., **15**, 307, 1931; Mardles, J. Chem. Soc., **872**, 1928; Stephens, J. Am. Chem. Soc., **50**, 568, 1923; Lehner, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3737, 3752, 1931; R. Fort and C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A, **129**, 284, 1930; Иванов и Савинова, Журнал прикл. химии, **8**, 64, 1935; Иванов, Журнал общей химии, **6**, 470, 1936.
2. П. Коржев и Фролова (в печати).
3. Буриков и Медведев (в печати).
4. Н. Носк и W. Susemihl, Ber., **66**, 61, 1933.
5. Hartmann и Seiberth, Helv. Chim. Acta, **12**, 1390, 1932.
6. С. Медведев и А. Подъяпольская, Acta Physicochimica URSS, **2**, 487, 1935.
7. Н. Bodenstein, Z. phys. Chem., B, **12**, 151; Ber. Preuss. Akad. Wiss., 73, 1931.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР В РЕАКЦИОННОМ СОСУДЕ
И СТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

Д. А. Франк-Каменецкий

Теория теплового взрыва, предложенная Семеновым^{1,2} и являющаяся основой для всех дальнейших работ в этой области, построена в допущении, что температура может быть принята одинаковой во всех точках взрывного сосуда. Это представление о „гомогенном воспламенении“ не согласуется с экспериментальными фактами; хорошо известно, что воспламенение всегда начинается в точке, и затем пламя распространяется по сосуду. Как правильно заметил в свое время Тодес,³ представление о равенстве температуры в предвзрывной период во всех точках сосуда было бы правильным только при такой интенсивности конвекции, при которой весь градиент температуры приходился бы на стенки сосуда. Но при этом предел теплового воспламенения должен был бы прежде всего зависеть от толщины и материала стенки, чего, однако, никогда не наблюдалось на опыте. Напротив, если считать что теплопередача внутри газа чисто кондукционная, то получится некоторое распределение температур в газовой смеси внутри сосуда; наивысшая температура будет в центре сосуда, где и должно начаться воспламенение. Коэффициент теплоотдачи и критическое условие воспламенения будут определяться этим распределением температур: воспламенение должно произойти в тех условиях, когда стационарное распределение температур делается невозможным, подобно рассмотренному Фоком⁴ случаю теплового пробоя диэлектриков. В таком виде задача была впервые поставлена Тодесом и Конторовой,⁵ но в силу стремления к чрезмерной общности решения выведенные ими формулы не только не могут быть применены для численных расчетов, но не дают и возможности делать качественные выводы. Единственный конкретный вывод, который был сделан в этой работе, — это правильная связь между критическим давлением воспламенения и диаметром сосуда, которая, впрочем, легко может быть получена и без аналитического решения из соображений размерности.

Мы решим задачу, приняв следующие три допущения.

1. Будем считать предвзрывной разогрев малым в сравнении с абсолютной температурой стенок: $\frac{\Delta T}{T} \ll 1$.

2. Теплопроводность стенки будем считать бесконечно большой.

3. Скорость реакции будем считать зависящей от температуры, только как $e^{-E/RT}$, т. е. будем пренебрегать зависимостью предэкспоненциального множителя от температуры и изменением плотности в разных частях сосуда и т. п.

Третье допущение всегда может быть сделано без ущерба для точности результата. Первое допущение, как будет показано далее, эквивалентно условию: $RT \ll E$ и, таким образом, ставит вполне определенную границу приложимости теории. Как известно, для реакций с действительно гомогенной кинетикой оно оправдывается практически всегда, во всей той области условий, в которой можно наблюдать взрывы.

Однако можно указать процессы, совершенно аналогичные тепловому взрыву и описываемые тем же уравнением (только, вероятно, не с Арениусовским законом зависимости скорости от температуры), для которых несправедливо допущение 1: таким процессом будет, например, самовозгорание кучи угля. Очевидно, что к подобного рода процессам с большим предварительным разогревом и большими периодами индукции наша теория будет неприложима. Но наше допущение заведомо и без всякого ущерба для точности теории вполне приложимо ко всем тем случаям, которые обычно имеют в виду, говоря о тепловом взрыве.

Что касается допущения 2, то можно конечно создать такие условия, в которых оно будет неправильно — например, если производить взрывы в капилляре с толстыми стенками из мало теплопроводного материала. Однако, так как теплоемкость стенок гораздо больше теплоемкости газа, то даже и полное количество тепла, выделившееся при взрыве, может лишь весьма незначительно повысить температуру стенок. Таким образом было бы совершенно неправильно считать, что внутри стенки установится стационарное распределение температур, как это сделано в цитированной работе Тодеса и Конторовой, поэтому во всех случаях практически разумно считать, что начальная температура взрыва T_0 задана на внутренней поверхности стенок.

Рассмотрим сначала случай, когда конвекция полностью отсутствует. Уравнение теплопроводности для стационарного случая и для поля с непрерывно распределенными источниками тепла плотности QW , где Q — тепловой эффект, а W — скорость реакции, имеет вид:

$$\kappa \Delta T = - \frac{Q}{c\rho} W, \quad (1)$$

где κ — температуропроводность газовой смеси, c — теплоемкость ее и ρ — плотность. Согласно допущению 3 принимаем, что скорость реакции $W = ze^{-E/RT}$, где E — энергия активации; имея кроме того в виду что $c\rho\kappa = \lambda$ — теплопроводности газовой смеси, можем уравнение (1) переписать в виде:

$$\Delta T = - \frac{Q}{\lambda} ze^{-E/RT}. \quad (2)$$

Это уравнение мы должны решать в граничных условиях, заключающихся в задании постоянной температуры T_0 на стенках сосуда; на основании допущения 2 мы можем задавать эту температуру на внутренней поверхности стенок.

Решение уравнения (2), удовлетворяющее граничным условиям, даст стационарное распределение температур в реакционном сосуде при температуре стенок T_0 . При некоторой температуре такое распределение станет невозможным; эту температуру мы и будем считать температурой воспламенения. Связь ее с тепловым эффектом и скоростью реакции, теплопроводностью смеси и формой и размерами сосуда может быть найдена из анализа свойств уравнения (2) и его решений. Нахождение этой связи и является нашей задачей.

Для того чтобы найти общий вид критического условия воспламенения, мы воспользуемся методами теории размерностей. Для этого введем в уравнение (2) безразмерные переменные: вместо температуры T — безразмерную переменную

$$u = \frac{RT}{E}$$

и вместо пространственных координат x_1, x_2, x_3 — безразмерные координаты ξ_1, ξ_2, ξ_3 , определяемые из соотношения:

$$\xi_i = \frac{x_i}{r},$$

где r — определяющий размер сосуда. Тогда уравнение (2) переписывается так:

$$\Delta_{\xi} u = -\frac{R}{E} \cdot \frac{Q}{\lambda} \cdot r^3 z e^{-\frac{1}{u}}. \quad (3)$$

Граничные условия сводятся к заданию определенного значения $u = u_0$ на стенках сосуда, т. е. при симметричной форме его — при $\xi = 1$. Таким образом, все величины, входящие в уравнение и в граничные условия, мы свели к двум безразмерным переменным u и ξ и двум безразмерным параметрам: u_0 и $v = \frac{R}{E} \cdot \frac{Q}{\lambda} \cdot r^3 z$; решение уравнения (3) будет иметь вид:

$$u = f(\xi, v, u_0). \quad (4)$$

Критическое условие воспламенения для сосудов данной геометрической формы должно иметь вид:

$$v_{kr} = f(u_0), \quad (5)$$

так как никаких других параметров ни в уравнении, ни в граничных условиях не содержится.

Выражение (5) дает наиболее общий вид критического условия воспламенения. Однако для всех случаев, подходящих под обычное понимание термина „взрыв“, мы можем это выражение существенно упростить. В самом деле, во всех практически важных случаях $RT_0 \ll E$, т. е. $u_0 \ll 1$. Поэтому целесообразно искать предельный вид выражения (5) для u_0 , стремящегося к нулю. Этим предельным выражением, если оно существует, и можно пользоваться, как достаточно хорошим приближением для всех случаев, имеющих практическое значение. Между тем оно имеет в сравнении с выражением (5) то существенное преимущество, что должно содержать уже не два параметра, а только один, представляющий собою некоторую комбинацию параметров v и u_0 .

Воспользуемся теперь допущением 1. Обозначим $T - T_0$ через ϑ и примем, что в предвзрывной период $\frac{\vartheta}{T_0} \ll 1$. Тогда уравнение (2) переписывается как:

$$\Delta \vartheta = -\frac{Q}{\lambda} z e^{-E/R(T_0 + \vartheta)}. \quad (6)$$

Разлагая показатель в геометрическую прогрессию и опуская члены со степенями $\frac{\vartheta}{T}$ выше первой, получим:

$$\Delta \vartheta = -\frac{Q}{\lambda} z e^{-E/RT_0} \cdot e^{E/RT_0^2 \cdot \vartheta}. \quad (7)$$

Введем в (7) безразмерные переменные: вместо пространственных координат переменные ξ , определяемые так же, как и в предыдущем, а вместо температуры — переменную θ , определяемую как:

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} \vartheta. \quad (8)$$

Тогда уравнение (7) примет вид:

$$\Delta_{\xi} \theta = -\frac{E}{RT_0^2} \frac{Q}{\lambda} \cdot r^3 z e^{-E/RT_0} \cdot e^{\theta} = -\delta e^{\theta}. \quad (9)$$

Здесь в зависимость между безразмерными величинами θ и ξ входит только один безразмерный параметр:

$$\frac{E}{RT_0^2} \cdot \frac{Q}{\lambda} r^2 z e^{-E/RT_0},$$

который мы обозначили через δ .

Граничные условия принимают теперь вид: $\theta = 0$ на стенках сосуда. Таким образом в граничные условия не входят никакие новые параметры, кроме определяемых геометрической формой сосуда. В этом и заключается упрощение, достигаемое с помощью допущения 1.

Решение уравнения (9) должно иметь вид:

$$\theta = f(\xi, \delta). \quad (10)$$

Стационарное распределение температур получится в виде функции от пространственных координат с одним лишь параметром δ . Условие, при котором становится невозможным такое стационарное распределение, т. е. критическое условие воспламенения, сведется к заданию определенного численного значения этого параметра:

$$\delta_{kr} = \text{const}, \quad (11)$$

зависящего от геометрической формы сосуда.

Применяя введенные выше обозначения можно представить введенную сейчас величину δ , как $\frac{\nu}{u_0^2} \cdot e^{-\frac{1}{u_0}}$; таким образом уравнение (11) является частным случаем условия (5).

Подставляя в (10) значение ξ для той точки сосуда, где имеет место наивысшая температура, и значение δ из (11), отвечающее критическому условию воспламенения, получим максимальное значение θ , возможное в условиях стационарного распределения температур, т. е. в предвзрывной период. При данной геометрической форме сосуда это максимальное значение θ будет постоянным числом θ_m . Соответственно значению θ из (8) максимальный предвзрывной разогрев ϑ_m будет пропорционален $\frac{RT_0^2}{E}$, или относительный предвзрывной разогрев $\frac{\vartheta_m}{T_0}$ пропорционален $\frac{RT_0}{E} = u_0$.

Следовательно, допущение 1: $\frac{\vartheta_m}{T_0} \ll 1$ и введенное в предыдущем параграфе допущение $u_0 \ll 1$ оказываются равнозначными, так как величины u_0 и $\frac{\vartheta_m}{T_0}$ пропорциональны друг другу, с коэффициентом пропорциональности, зависящим от геометрической формы сосуда. Ниже будет показано, что для обычных форм сосуда этот коэффициент весьма близок к единице.

Таким образом мы доказали, что уравнение (11) представляет собой как раз тот предельный вид выражения (5) при $u_0 \rightarrow 0$, о котором говорилось выше.

В предыдущих рассуждениях предполагалось, что теплопередача происходит путем чистой кондукции; конвекция полностью отсутствует. Это предположение отвечает собственно только предельному случаю малых размеров сосуда и низких начальных давлений. В какой мере можно к этому предельному случаю приблизиться в тех или иных конкретных экспериментальных условиях, можно установить только путем сопоставления теории с экспериментальными данными. Такое сопоставление, которое будет сделано ниже, позволит установить, в какой мере кон-

векция принимает участие в предвзрывной теплоотдаче в определенных конкретных условиях эксперимента; в этом и заключается одна из главных задач настоящей работы.

Во всяком случае, в некоторой области параметров допущение чистой кондукции несомненно перестанет быть верным, и придется учитывать влияние конвекции. В этих условиях к уравнению теплопроводности, которое мы рассматривали выше [дополненному членом $(v \text{ grad}) T$], прибавится еще уравнение гидродинамики для случая свободной конвекции в газах, и эту систему уравнений¹⁾, которая в обычно применяемом в теории свободной конвекции приближении пишется как:

$$\kappa \Delta T = -\frac{Q}{c_p} W + (v \text{ grad}) T \quad (12)$$

$$(v \text{ grad}) v = g \frac{\partial}{\partial T} + \nu \Delta v \quad (13)$$

и нужно решать, исключая скорость v , которая не входит в граничные условия и не является в случае свободной конвекции определяющим параметром.

Как известно из теории свободной конвекции,^{6,7} обработка уравнения (13) методами теории размерностей приводит к появлению одного определяющего безразмерного параметра, так называемого критерия Грасгофа, который в интересующем нас случае газов, где кинематическая вязкость ν практически равна температуропроводности κ , может быть написан как²⁾:

$$Gr = \frac{gr^3}{\kappa^2} \frac{\Delta T}{T}$$

Здесь, как и в (12), g — ускорение силы тяжести, ΔT — характеристический перепад температур между двумя раз навсегда выбранными точками системы, а T — характеристическая температура, или усредненная по раз навсегда принятому закону по всей системе, или отнесенная к раз навсегда выбранному месту. Мы будем принимать за характеристическую температуру T температуру стенок T_0 .

Легко показать, что обработка системы (12), (13) в принятых нами допущениях методами теории размерностей не даст никаких новых определяющих параметров кроме δ и Gr . Уравнение (12), преобразованное к безразмерным переменным, аналогично (9), даст:

$$\Delta_{\xi} \theta = -\delta e^{\theta} + \frac{V_r}{x} (v' \text{ grad}_{\xi}) \theta, \quad (14)$$

где V — характеристическая скорость, например, усредненная по всему сосуду, согласно условленному закону усреднения, а $v' = \frac{v}{V}$ — безразмерная скорость, функция пространственных координат ξ . Пространственное же распределение скорости по сосуду должно быть найдено из уравнения гидродинамики (13), которое в безразмерных переменных примет вид:

$$(v' \text{ grad}_{\xi}) v' = \frac{gr}{V^2} \frac{RT_0}{E} \theta + \frac{\nu}{V_r} \Delta_{\xi} v'. \quad (15)$$

Уравнения (14) и (15) образуют систему из двух дифференциальных уравнений с двумя неизвестными функциями θ и v' от пространственных

1) Первое уравнение скалярное, второе векторное.

2) Обычно в теории свободной конвекции критерием Грасгофа называется в 8 раз бóльшая величина $Gr' = g \cdot \frac{d^3}{\kappa^2} \cdot \frac{\Delta T}{T}$, где d — диаметр (а не радиус) сосуда.

координат ξ и тремя параметрами δ , $\frac{Vr}{\kappa}$ и $\frac{gr}{V^2} \cdot \frac{RT_0}{E}$; параметр $\frac{\nu}{Vr}$ для газов, где практически $\nu = \kappa$, представляет обратную величину параметра $\frac{Vr}{\kappa}$ и может быть им заменен. Решая эту систему, получим распределение температур θ по сосуду в функции от пространственных координат ξ с тремя параметрами: δ , $\frac{Vr}{\kappa}$ и $\frac{gr}{V^2} \cdot \frac{RT_0}{E}$; однако два последних параметра не являются определяющими, так как содержат характеристическую скорость V , которая в случае свободной конвекции не задается извне, но определяется самим процессом. Поэтому, как это всегда делается в теории свободной конвекции, мы должны из этих двух параметров составить один определяющий параметр, исключив из них величину V . Для этого возведем первый из них в квадрат и помножим на второй; тогда получится параметр $\frac{gr^3}{\kappa^2} \cdot \frac{RT_0}{E}$; теперь окончательно получаем стационарное распределение температур по сосуду:

$$\theta = f\left(\xi, \delta, \frac{gr^3}{\kappa^2} \frac{RT_0}{E}\right) \quad (16)$$

с двумя параметрами.

Условие, при котором становится невозможным такое стационарное распределение, т. е. критическое условие воспламенения, должно иметь вид

$$\delta_{кр} = f\left(\frac{gr^3}{\kappa^2} \frac{RT_0}{E}\right) = f(Gr) \quad (17)$$

за отсутствием в уравнении других параметров.

Если принять за характеристический перепад температур максимальный предвзрывной разогрев без учета влияния конвекции, пропорциональный, как показано выше $\frac{RT^2}{E}$, то параметр $\frac{gr^3}{\kappa^2} \cdot \frac{RT_0}{E}$ будет с точностью до постоянного множителя совпадать с критерием Грасгофа; поэтому мы и будем именовать его так же и обозначать через Gr .

Во всех предыдущих параграфах вопрос шел об отыскании условий, в которых стационарное распределение температуры в сосуде, наполненном реакционной смесью, становится невозможным. Эти условия и принимались за критические условия воспламенения. Подобный метод является нестрогим в двух отношениях. Во-первых, стационарное распределение температур устанавливается не сразу, и в начальный момент теплоотдача может быть совсем иной, чем по установлении стационарного распределения. Во-вторых, за предвзрывной период (период индукции) состав смеси может измениться в сравнении с начальным вследствие выгорания при тихой реакции. Поскольку мы этим выгоранием пренебрегали, наши результаты относятся, строго говоря, только к идеализированному случаю, так называемой реакции нулевого порядка. Эти вопросы относятся к нестационарной теории; мы кратко рассмотрим их с помощью метода размерностей.

Рассмотрим нестационарную задачу теплового самовоспламенения в самом общем виде. Процесс описывается тремя уравнениями:

уравнением выделения и распространения тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (v \text{ grad}) T = \kappa \Delta T + \frac{Q}{c_p} f(n) z e^{-E/RT},$$

уравнением изменения концентраций реагирующих веществ во времени и в пространстве:¹⁾

$$\frac{dn}{dt} + (v \text{ grad}) n = \kappa \Delta n + f(n) z e^{-E/RT},$$

¹⁾ Здесь коэффициенты диффузии всех реагирующих веществ приняты равными коэффициенту температуропроводности смеси.

и уравнением гидродинамики:

$$\frac{dv}{dt} + (v \operatorname{grad}) v = g \frac{\rho}{T} + \nu \Delta v.$$

Здесь n — концентрации реагирующих веществ, от которых скорость химической реакции зависит как $f(n)$.

Обрабатывая эти уравнения методом теории размерностей, мы получим, кроме уже известных δ , u_0 и Gr , только один новый безразмерный параметр $B = \frac{RT_0^2}{E} \cdot \frac{c\rho}{Q} = \frac{T_0}{T_m - T_0} \cdot \frac{RT_0}{E}$, который можно назвать критерием относительного выгорания, так как он по порядку величины равен относительному количеству вещества, выгорающему за адиабатический период индукции.

Как известно из нестационарной теории,³ период индукции адиабатического теплового взрыва находится из соотношения:

$$\frac{1}{\tau_{ad}} = \frac{Q}{c\rho} \frac{E}{RT_0^2} f(n) z e^{-E/RT_0}.$$

Если ввести кроме того характеристическое время кондукционной теплоотдачи $\tau = \frac{d^2}{\kappa}$ и время изотермической реакции: $\frac{1}{\tau_r} = f(n) z e^{-E/RT_0}$, то введенный нами ранее параметр δ может быть представлен как отношение характеристического времени теплоотдачи к адиабатическому периоду индукции: $\delta = \frac{\tau q}{\tau_{ad}}$. Критерий же относительного выгорания есть отношение адиабатического периода индукции ко времени изотермической реакции:

$$B = \frac{\tau_{ad}}{\tau_r}.$$

Никаких новых безразмерных параметров, кроме B , нестационарная теория не дает. Поэтому самый общий вид условия теплового воспламенения, с учетом выгорания и нестационарности теплового режима, будет:

$$\delta_{кр} = f(Gr, u_0, B). \quad (18)$$

Не трудно видеть, что параметр B вообще того же порядка величины, что и u_0 , и обычно несколько меньше его. Однако, роль его в зависимостях существенно иная.

В дальнейшем мы воспользуемся результатами Годеса.⁸ В случае реакций с не автокаталитической кинетикой, уже при незначительном удалении от предела, период индукции приближается к адиабатическому и величина относительного выгорания за период индукции — к значению B . При малых значениях критерия B протекание реакции, хотя бы немногим выше предела, не отличается от протекания реакции нулевого порядка. Поэтому в случае реакций с не автокаталитической кинетикой при малых значениях параметра B можно пользоваться результатами, полученными для реакции нулевого порядка; иными словами, в этом случае, при стремлении B к нулю, функция (18) стремится к определенному пределу, и этим пределом является результат, полученный нами выше для реакций нулевого порядка (т. е. без учета выгорания).

Иное относится к случаю автокаталитических реакций. В этом случае скорость реакции растет с выгоранием, и близ предела взрыв произойдет лишь по достижении максимальной скорости реакции, т. е. период индукции будет порядка времени изотермической реакции τ_r . В случае чисто кондукционной теплоотдачи можно все-таки в первом приближении пользоваться стационарной теорией, подставляя только в нее максимальное значение скорости реакции, как это будет сделано ниже для реакции окисления сероводорода.

В случае кондукции с течением времени интенсивность теплоотдачи уменьшается, в случае конвекции — возрастает. Поэтому в кондукционном

случае взрыв близ предела вообще происходит по достижении стационарной теплоотдачи, если только за время установления стабилизированного теплоотода, которое порядка τ_q , скорость реакции не уменьшится заметно вследствие выгорания, т. е. если $\tau_q \ll \tau_r$, что близ предела, где $\delta \sim 1$ сводится к требованию $B \ll 1$. То же условие сохранится в кондукционном случае и для автокаталитических реакций, где оно будет обозначать, что стабилизированный теплоотвод успеет установиться за время, малое в сравнении с временем достижения максимальной скорости реакции.

В конвекционном случае интенсивность теплоотдачи, наоборот, возрастает со временем, и условия взрыва тем более благоприятны, чем раньше он наступит. Условие взрыва определяется интенсивностью теплоотода в момент взрыва; для реакций с неавтокаталитической кинетикой момент взрыва определяется только адиабатическим периодом индукции, характеристическим временем теплоотдачи и значением критерия Gr . При малых значениях критерия B другие величины размерности времени не существенны и не должны войти в результат. Поэтому мы можем считать, что для реакций с не автокаталитической кинетикой при малых B условие предела имеет вид $\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \delta_{kp} = f(Gr)$. Напротив, в случае автокаталитических реакций момент наступления взрыва определяется не адиабатическим периодом индукции, но временем саморазгона, т. е. изотермическим временем реакции. Условия теплоотдачи в момент взрыва определяются соотношением между этим временем и характеристическим временем теплоотдачи, т. е. величиной $\frac{\tau_q}{\tau_r} = B \cdot \delta$. Поэтому в случае автокаталитических реакций и конвекционной теплоотдачи параметр B не должен выпасть из уравнения, сколь бы ни были малы его значения, и условие предела должно иметь вид: $\delta = f(Gr, B)$, не стремящийся ни к какому определенному пределу при $B \rightarrow 0$.

В теории теплового взрыва при конвекционной теплоотдаче мы не имеем никакого права пользоваться законами стабилизированного теплоотода, так как близ предела период индукции как раз порядка характеристического времени теплоотдачи. Вследствие этого время пребывания газовой смеси во взрывном сосуде до взрыва может оказывать влияние на предел воспламенения. Таким образом время прогрева смеси до температуры стенок сосуда и, следовательно, ее начальная температура перед впуском в сосуд и условия впуска могут оказывать такое влияние.

Стационарная теория в применении к конвекционному случаю может привести к неверным результатам. Однако с помощью метода размерностей легко убедиться, что параметры, входящие в зависимость (17), сохраняют свой вид и в нестационарном случае. Вид аналитической зависимости может не отвечать решению стационарных уравнений (14), (15); но так как мы все равно лишены возможности решить эти уравнения, то зависимость δ от Gr должна быть найдена из экспериментальных данных.

Для бесконечного сосуда с плоскопараллельными стенками уравнение (1) может быть проинтегрировано в общем виде для любого закона зависимости скорости реакции W от температуры. Оно принимает в этом случае вид:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = -\frac{Q}{\lambda} W(T).$$

Общий интеграл этого уравнения при любом виде функции $W(T)$ берется двумя квадратурами и имеет вид:

$$x = - \int \frac{dT}{\sqrt{2 \int \frac{Q}{\lambda} W(T) dT}} \quad (19)$$

с двумя произвольными постоянными. Критическим условием воспламенения будет такая совокупность значений параметров, при которой это выражение ни при каких значениях произвольных постоянных не сможет удовлетворить граничным условиям. Если поместить начало координат в середине сосуда и обозначить ширину его через $2r$, то граничные условия формулируются так: при $x = \pm r$, $T = T_0$. В силу симметрии, можно решать уравнение для половины сосуда, в комбинированных граничных условиях: при $x = r$, $T = T_0$; при $x = 0$, $\frac{dT}{dx} = 0$. Для того чтобы найти критерий выполнимости граничных условий, зададим температуру в середине сосуда T_m в качестве параметра и будем решать уравнение в условиях Коши: при $x = 0$, $T = T_m$ и $\frac{dT}{dx} = 0$; тогда решение примет вид:

$$x = \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{\sqrt{2 \int_{T_0}^{T_m} \frac{Q}{\lambda} W(T) dT}}. \quad (20)$$

Оно содержит один переменный параметр T_m , определяемый из граничного условия:

$$r = \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{\sqrt{2 \int_{T_0}^{T_m} \frac{Q}{\lambda} W(T) dT}}. \quad (21)$$

Второе произвольное постоянное в (20) отсутствует потому, что вид решения (20) автоматически удовлетворяет второму граничному условию: при $x = 0$ ($T = T_m$), $\frac{dT}{dx} = 0$.

Обозначим интеграл, стоящий в правой части (21) через $\psi(T_m, T_0)$. Если этот интеграл есть монотонная функция T_m , то стационарный режим возможен всегда. Если же вид функции $W(T)$ таков, что с изменением T_m ψ проходит через экстремум, то этот экстремум и должен дать критическое условие воспламенения. Он дает непосредственно критический размер сосуда; при размерах, лежащих по другую сторону экстремума, условие (21) не может быть удовлетворено ни при каком значении T_m . Физически очевидно, что критический размер сосуда должен быть максимальным и экстремум, о котором идет речь, есть максимум.

Итак, самый общий вид критического условия воспламенения для плоскопараллельного сосуда есть:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial T_m} \right)_{T_0} = 0. \quad (22)$$

При значениях r , больших критического, стационарное распределение температур в сосуде невозможно. При значениях же r , меньших критического, геометрически очевидно, что каждому значению r должны отвечать два значения T_m , т. е. два различных стационарных распределения температур в сосуде. Этому отвечают в элементарной теории Семенова¹ два пересечения прямой теплоотвода с кривой скорости реакции, вырождающиеся на пределе в точку касания. Очевидно, что устойчивым может быть только то из двух возможных стационарных распределений температуры, которое отвечает меньшей T_m , так как верхнее значение лежит выше температуры предвзрывного разогрева. Последняя представляет собою то значение T_m , при котором лежит максимум ψ . Как видим, стационарное распределение формально получается для любого значения температуры в середине сосуда T_m . Но не все эти распределения устойчивы.

Обратимся теперь к реальному виду зависимости скорости реакции от температуры. Подстановка аррениусовского закона в уравнения (18) — (22)

приведет к выражению, не интегрирующемуся в элементарных функциях и весьма неудобному для вычислений¹⁾. Но, как мы знаем, на основании допущения 1, мы можем от уравнения (2) перейти к (7) или (9), и для малых значений параметра $\frac{RT_0}{E}$ результат останется правильным. После этого уравнение (18) примет вид

$$\frac{d^2 \vartheta}{dx^2} = -\frac{Q}{\lambda} z e^{-E/RT_0} e^{E/RT_0^2 \vartheta} \quad (23)$$

или в безразмерных переменных: $\theta = \frac{E}{RT_0^2} \cdot \vartheta$; $\xi = \frac{x}{r}$, где r — половина ширины сосуда:

$$\frac{d^2 \theta}{d\xi^2} = -\delta e^\theta, \quad (24)$$

где параметр δ имеет значение

$$\delta = \frac{E}{RT_0^2} \frac{Q}{\lambda} z e^{-E/RT_0} r^2. \quad (25)$$

Общий интеграл уравнения (24) имеет вид:

$$e^\theta = \frac{a}{\operatorname{ch}^2 \left(b - \sqrt{\frac{a\delta}{2}} \xi \right)} \quad (26)$$

с двумя произвольными постоянными a и b . По условию симметрии: $\left(\frac{d\theta}{d\xi} \right)_{\xi=0} = 0$, или $\theta(\xi) = \theta(-\xi)$, постоянная b должна быть равна нулю (это есть условие равенства температур обеих стенок сосуда), и интеграл принимает вид:

$$e^\theta = \frac{a}{\operatorname{ch}^2 \sqrt{\frac{a\delta}{2}} \xi}. \quad (27)$$

Произвольная постоянная a определяется из граничного условия: при $\xi=1$, $\theta=0$, откуда получаем для определения a трансцендентное уравнение:

$$a = \operatorname{ch}^2 \sqrt{\frac{a\delta}{2}}. \quad (28)$$

При тех значениях δ , при которых (28) имеет решение, возможно стационарное распределение температур, вид которого найдется подстановкой этого решения в (27). При тех значениях δ , при которых (28) не имеет решения, будет происходить взрыв. Критическое условие воспламенения определится тем значением δ , при котором (28) перестает иметь решение. Для дальнейшего удобно ввести вместо константы интегрирования a новую величину σ , связанную с ней соотношением:

$$a = \operatorname{ch}^2 \sigma.$$

Тогда трансцендентное уравнение (28) примет вид:

$$\frac{\operatorname{ch} \sigma}{\sigma} = \left(\frac{\delta}{2} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (29)$$

Теперь легко видеть, что критическое условие воспламенения определяется минимальным значением величины $\operatorname{ch} \sigma / \sigma$; этот минимум лежит при $\sigma_{кр} = 1,2$ и дает:

$$\delta_{кр} = 0,88, \quad (30)$$

¹⁾ Кроме того аррениусовский закон дает еще не имеющее реального значения третье стационарное распределение температур, возможное при всяких r и отвечающее $T_m \sim \frac{E}{R}$.

как критическое условие воспламенения.

Максимальный предвзрывной разогрев найдем из (27), положив там $\xi = 0$:

$$\begin{aligned} \theta_m \ln a_{kp} &= \ln \text{ch}^2 \sigma_{kp} = 1,2 \\ (\Delta T)_m &= 1,2 \frac{RT_0^2}{E}. \end{aligned} \quad (31)$$

Таким образом задача о самовоспламенении для плоскопараллельного сосуда решена полностью.

Аналитическое выражение (27) дает нам возможность рассмотреть также стационарное распределение температур при протекании реакции в сосуде под взрывным пределом. Если обозначить значение безразмерной температуры θ в центре сосуда через θ_0 , то уравнение (27) переписется как:

$$\theta = \theta_0 - 2 \lg \text{ch} \sigma \xi, \quad (32)$$

где

$$\theta_0 = 2 \lg \text{ch} \sigma. \quad (33)$$

Величина же σ есть функция от параметра δ , выражающего совокупность всех свойств системы (скорость и тепловой эффект реакции, теплопроводность, размеры сосуда), определяемая из трансцендентного уравнения (29). Решение этого уравнения представлено на рис. 1, причем устойчивым распределениям температур отвечает только часть кривой до максимума. При значении $\sigma = 1,2$, соответствующем максимуму δ , происходит взрыв. Меньшие значения σ отвечают устойчивым стационарным распределениям температур, большие — неустойчивым.

Если известны все свойства смеси и условия опыта, а также размеры сосуда, то мы можем подсчитать значение параметра δ . Если это значение окажется больше 0,88, то стационарное распределение температур невозможно — должен произойти взрыв. Если δ меньше 0,88, то по кривой (рис. 1) мы находим соответствующее значение σ (меньшее из двух возможных), а по нему из уравнения (33) можем определить разогрев в середине сосуда, и из уравнения (32) — распределение температур по сосуду.

Интересно рассмотреть некоторые свойства распределения (32), чтобы выяснить размер тех аномалий, которые могут наблюдаться в свойствах смеси под взрывным пределом вследствие разогрева. При малых значениях δ и соответственно σ распределение (32) стремится к параболическому закону:

$$\theta = \theta_0 (1 - \xi^2), \quad (34)$$

который в частности получится при скорости реакции, не зависящей от температуры.

Рассмотрим следующие величины, определяемые распределением температур по сосуду: отношение среднего разогрева к максимальному $\xi = \frac{\theta}{\theta_0}$; отношение скорости реакции в середине сосуда к скорости реакции при температуре стенок $\frac{W_m}{W_0}$; отношение средней по сосуду скорости реакции к скорости реакции при температуре стенок $\frac{W}{W_0}$; и коэффициент теплоотдачи. Последний может быть определен двояким образом: или как отношение теплового потока к максимальному разогреву или

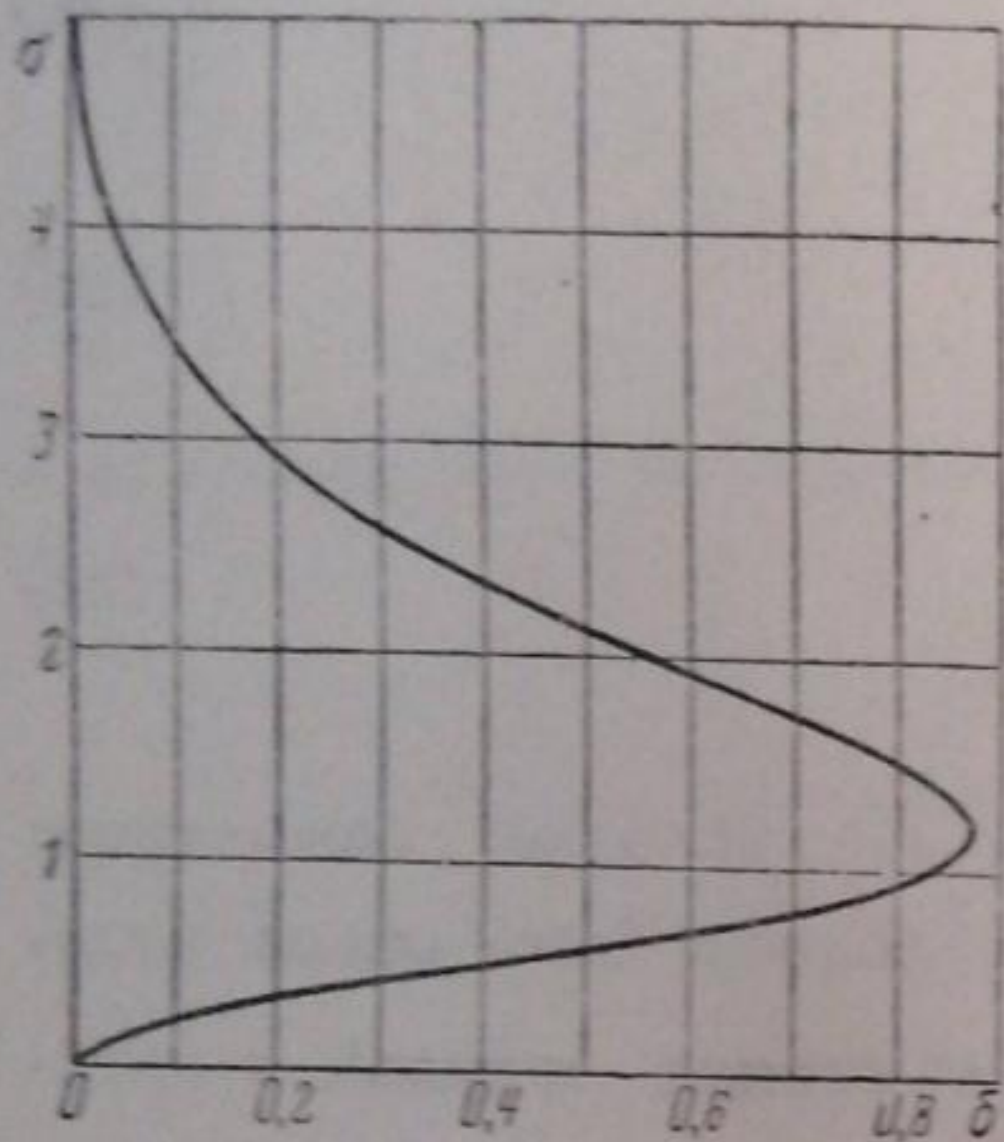


Рис. 1.

как отношение его к среднему разогреву. Во всех случаях мы будем выражать коэффициент теплоотдачи в виде безразмерного числа, так называемого критерия Нуссельта, определяемого как:

$$Nu = \frac{ad}{\lambda},$$

где λ — теплопроводность газовой смеси, $d = 2r$ — поперечник сосуда, и a — коэффициент теплоотдачи, т. е. отношение теплового потока к разности температур. Если при этом за разность температур берется максимальный разогрев θ_0 , то полученную величину мы будем обозначать через Nu_0 , а если средний разогрев $\bar{\theta}$, то через \bar{Nu} . Для определенных таким образом величин распределение (32) даст:

$$\zeta = \frac{\int_0^\sigma z \operatorname{lg} \operatorname{cth} z \, dz}{\sigma \operatorname{lg} \operatorname{ch} \sigma};$$

$$\frac{W_m}{W_0} = e^{\theta_0} = \operatorname{ch}^2 \sigma;$$

$$\frac{\bar{W}}{W_0} = \frac{\operatorname{sh} 2\sigma}{2\sigma};$$

$$Nu_0 = \frac{2\sigma \operatorname{th} \sigma}{\operatorname{lg} \operatorname{ch} \sigma};$$

$$\bar{Nu} = \frac{2\sigma^2 \operatorname{th} \sigma}{\int_0^\sigma z \operatorname{lg} \operatorname{th} z \, dz}.$$

Предельные значения этих величин на самом пределе воспламенения будут:

$$\zeta = 0,64;$$

$$\frac{W_m}{W_0} = 3,3;$$

$$\frac{\bar{W}}{W_0} = 2,28;$$

$$Nu_0 = 3,33;$$

$$Nu = 5,21.$$

Для величин ζ , Nu_0 и \bar{Nu} мы можем найти кроме того и другие предельные значения — при малых σ из параболического закона (34). Эти значения суть:

$$\zeta = \frac{2}{3}; \quad Nu_0 = 4; \quad \bar{Nu} = 6.$$

Таким образом, отношение среднего разогрева к максимальному и коэффициент теплоотдачи в предвзрывной области меняются мало. Средняя же скорость реакции может вследствие разогрева увеличиться более чем в 2 раза и максимальная скорость реакции — более чем в 3 раза в сравнении со скоростью у стенок.

Теперь нам осталось найти критическое значение δ и величину предвзрывного разогрева для сосудов сферической и цилиндрической формы. Для этих случаев уравнение (9) примет вид:

для бесконечно длинного цилиндрического сосуда

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{d\theta}{d\xi} = -\delta e^\theta \quad (35)$$

и для сферического сосуда

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{d\theta}{d\xi} = -\delta e^\theta. \quad (36)$$

Здесь $\xi = \frac{x}{r}$, где r — радиус сосуда. Граничные условия имеют вид: при $\xi = 1$, $\theta = 0$; при $\xi = 0$, $\frac{d\theta}{d\xi} = 0$.

Уравнения (35) и (36) не могут быть проинтегрированы в элементарных функциях. Нахождение общего интеграла впрочем и принципиально не имеет смысла, так как он имеет особую точку при $\xi = 0$, т. е. в центре сосуда. Нам же интересуют только решения, дающие при $\xi = 0$ конечное значение θ .

Для приближенного нахождения критического значения δ воспользуемся численным интегрированием ур-ний (35) и (36), задавая значение температуры в центре сосуда θ_0 в качестве параметра. При этом удобно ввести новые переменные:

$$\begin{aligned} x &= \xi (\delta e \theta_0)^{1/2}; \\ y &= \theta_0 - \theta. \end{aligned}$$

Интегрирование производится в начальных условиях: при $x = 0$, $y = y' = 0$. Каждой паре значений x и y , удовлетворяющих ур-нию (35) или (36), отвечает значение:

$$\delta = x^2 e^{-y},$$

соответствующее условиям (размер сосуда, скорость реакции и пр.), при которых в центре сосуда установится температура:

$$\theta_0 = y.$$

Таким образом, задачей расчета является нахождение θ_0 , как функции δ . Переменные x и y имеют вспомогательное значение.

Интегрирование удобно начинать с помощью рядов: для цилиндрического сосуда

$$y = \frac{1}{4} x^2 - \frac{1}{64} x^4 + \frac{1}{768} x^6$$

и для сферического

$$y = \frac{1}{6} x^2 - \frac{1}{120} x^4 + \frac{1}{1890} x^6.$$

Дальнейшее интегрирование производилось численно по методу Адамса.

Таблица 1
Цилиндрический сосуд

δ	θ_0	δ	θ_0	δ	θ_0	δ	θ_0
0,0000	0,0000	0,7909	0,2346	1,7792	0,8102	1,9944	1,5070
0,0100	0,0025	0,9137	0,2809	1,8341	0,8774	1,9845	1,5775
0,0396	0,0100	1,0354	0,3299	1,8803	0,9455	1,9712	1,6477
0,0880	0,0224	1,1531	0,3823	1,9176	1,0146	1,9548	1,7178
0,1538	0,0396	1,2658	0,4372	1,9486	1,0839	1,9351	1,7875
0,2351	0,0615	1,3718	0,4946	1,9706	1,1541	1,9135	1,8565
0,3297	0,0879	1,4705	0,5545	1,9874	1,2243	1,8896	1,9254
0,4351	0,1188	1,5612	0,6158	1,9967	1,2949	1,8646	1,9939
0,5487	0,1538	1,6423	0,6794	2,0008	1,3657	1,8368	2,0618
0,6685	0,1920	1,7155	0,7441	1,9999	1,4365	1,8085	2,1293

Результаты численного интегрирования приведены в табл. 1 для цилиндрического сосуда и табл. 2 для сферического. В соответствии с изложенным, в таблицах дана зависимость между δ и θ_0 .

Так же, как и в рассмотренном выше случае плоскопараллельного сосуда, δ как функция θ_0 имеет максимум. Это значит, что каждому значению δ отвечают два стационарных распределения температуры, из которых устойчиво отвечающее меньшему значению θ_0 . Максимальное значение δ дает критическое условие воспламенения, а значение θ_0 , при котором лежит этот максимум, — максимальный предвзрывной разогрев. Зависимость θ_0 от δ дает стационарный разогрев под взрывным пределом.

Из табл. 1 и 2 находим критическое условие воспламенения.

Таблица 2
Сферический сосуд

δ	θ_0	δ	θ_0	δ	θ_0	δ	θ_0
0,0000	0,0000	1,4547	0,2981	3,0027	0,9598	3,3188	1,6702
0,0100	0,0017	1,6062	0,3382	3,0587	1,0114	3,3153	1,7186
0,0397	0,0067	1,7513	0,3797	3,1086	1,0631	3,3086	1,7664
0,0887	0,0150	1,8941	0,4225	3,1521	1,1148	3,3007	1,8138
0,1558	0,0265	2,0308	0,4672	3,1887	1,1665	3,2904	1,8611
0,2399	0,0411	2,1620	0,5127	3,2213	1,2180	3,2782	1,9075
0,3394	0,0590	2,2856	0,5596	3,2484	1,2695	3,2671	1,9536
0,4525	0,0796	2,4021	0,6075	3,2707	1,3206	3,2509	1,9992
0,5771	0,1035	2,5115	0,6561	3,2880	1,3716	3,2375	2,0443
0,7116	0,1295	2,6122	0,7056	3,3020	1,4222	3,2200	2,0889
0,8531	0,1589	2,7060	0,7555	3,3211	1,4726	3,2042	2,1330
1,0005	0,1901	2,7912	0,8062	3,3173	2,5227	3,1854	2,1766
1,1508	0,2241	2,8689	0,8571	3,3216	1,5722	3,1668	2,2197
1,3026	0,2603	2,9393	0,9082	3,3217	1,6214	3,1490	2,2623

Для цилиндрического сосуда оно имеет вид:

$$\delta_{кр} = 2,00.$$

Для сферического сосуда имеем:

$$\delta_{кр} = 3,32.$$

Максимальный предвзрывной разогрев составляет в цилиндрическом сосуде $1,37 \cdot \frac{RT_0^2}{E}$ и в сферическом $1,60 \frac{RT_0^2}{E}$.

Мы нашли теперь окончательный вид критического условия воспламенения для сосудов плоскопараллельной, цилиндрической и сферической формы в предположении чисто кондукционной теплоотдачи. Оно сводится к определенному численному значению безразмерного параметра δ , равному для плоскопараллельного сосуда 0,88, для цилиндрического 2,00 и для сферического 3,32.

Сопоставим полученные результаты с теорией^{1, 2, 3}, в которой температура принимается постоянной по всему объему сосуда, а тепловой поток пропорциональным некоторому, ближе неопределяемому, коэффициенту теплоотдачи a , о котором предполагается, что он может быть определен экспериментально. В этой теории для предела воспламенения получается, как известно, выражение:

$$\frac{E}{RT_0^2} \frac{Q}{c_p} z e^{-E/RT_0} = \frac{aS}{c_p V e}, \quad (40)$$

где S — поверхность сосуда и V — его объем. Нетрудно видеть, что это выражение совпадает с нашим с точностью до численного множителя, или вернее до ближе неопределенной величины a . Таким образом все качественные закономерности и связь между отдельными взрывными параметрами остаются в нашей теории теми же, что и в теории Семенова; однако мы получаем возможность вычислять также и абсолютные значения критических параметров в той области условий, где теплоотдачу можно считать чисто кондукционной. Представления теории Семенова удобны тем, что позволяют строить нестационарную теорию с учетом выгорания за период индукции и особенно важного саморазгона автокаталитических реакций.⁸ Так как интегрирование полного нестационарного уравнения в частных производных с учетом зависимости температуры как от координат, так и от времени слишком сложно математически, то для решения нестационарных задач можно предложить следующий при-

ближенный метод. Из сопоставления уравнений (40) и (25) и найденных нами критических значений δ найдем эффективные значения коэффициента теплоотдачи, при подстановке которых в элементарную теорию она для стационарного случая дает результат, совпадающий с точной теорией, и в дальнейшем будем пользоваться этими эффективными коэффициентами теплоотдачи при исследовании нестационарных случаев.

Найденные таким образом значения эффективных коэффициентов теплоотдачи будут:

для плоскопараллельного сосуда:

$$a_{eff} = 4,8 \frac{\lambda}{d};$$

для цилиндрического сосуда:

$$a_{eff} = 5,4 \frac{\lambda}{d};$$

для сферического сосуда:

$$a_{eff} = 5,9 \frac{\lambda}{d},$$

где d — поперечник сосуда и λ — теплопроводность газовой смеси.

Остается вопрос о том, в какой области значений параметров справедливо предположение о чисто кондукционном характере теплоотдачи в течение периода индукции и как поступать за пределами этой области. Для решения этого вопроса необходимо обратиться к эксперименту.

Непосредственные измерения теплоотдачи свободной конвекцией между газом и стенками сосуда, в который он заключен^{10, 11, 12} дают как для сферического, так и для цилиндрического сосуда соотношение:

$$Nu \sim Gr^{\frac{1}{4}}$$

с коэффициентом пропорциональности, весьма близким к единице¹⁾. Сопоставление этого соотношения со значением Nu , отвечающим чисто кондукционному случаю, показывает, что при значениях Gr , не превышающих 1000—10 000, экспериментально измеренный коэффициент теплоотдачи практически не отличается от подсчитанного в предположении чистой кондукции, и, следовательно, конвекция в этих условиях не может иметь значения.

Экспериментальное определение коэффициента теплоотдачи от нагретого газа стенкам сосуда, как это предполагалось в простой теории,^{1, 2} едва ли может служить надежным способом проверки теории теплового взрыва. Коэффициент теплоотдачи не есть физическая константа, определяемая только составом смеси и формой сосуда, как это предполагалось в элементарной теории. Он в действительности зависит самым существенным образом от распределения температур и скоростей в газовой смеси. Средний по всему сосуду коэффициент теплоотдачи, определяемый указанным экспериментом, может не соответствовать тепловым условиям в отдельных частях сосуда, где могут образовываться, при определенном характере конвективного движения, «мешки» неподвижного газа, которые и могут служить очагами взрыва. Вычисляя по экспериментальным данным значения параметра δ на пределе теплового взрыва и сравнивая их с теоретическими значениями $\delta_{кр}$, мы можем более строго установить, в каких условиях справедливы допущения теории. Если полученные значения δ окажутся того же порядка, что и теоретические, то можно заключить, что в условиях данных экспериментов теплоотдача в течение периода индукции близка к чисто кондукционной. Конвекция, как можно строго показать,⁹ может только усилить теплоотдачу и, следовательно, только затруднить воспламенение. Поэтому, если в теплоотдаче за период

1) Здесь, как принято в теории теплопередачи, Gr определяется, как $\frac{\mu d^3}{\nu^2} \frac{\Delta T}{T}$, т. е. отличается от введенного выше G_r множителем B .

индукции конвекция играет существенную роль, то эксперимент должен дать более высокие значения $\delta_{кр}$, чем теория. Наконец, если экспериментальные значения $\delta_{кр}$ окажутся значительно меньше теоретических, то это может служить указанием только на нетепловой характер взрыва.

Как будет показано ниже, результаты экспериментов, сделанных при низких давлениях (ниже 200 мм рт. ст.) в сосудах малого (1—3 см) диаметра, т. е. при $Gr' \sim 5000$, довольно близко сходятся с теорией; в этих условиях мы, следовательно, можем считать теплоотдачу за время периода индукции чисто кондукционной. Несомненно, что при более высоких давлениях (а также больших размерах сосуда) конвекция неизбежно должна вмешаться в дело, хотя экспериментальный материал, в котором ее влияние ясно проявлялось бы, пока отсутствует. Единственно целесообразным методом исследования в конвекционной области являются обработка экспериментальных данных согласно уравнению (17) и установление эмпирического вида зависимости параметра δ от критерия Грасгофа. Эта зависимость должна быть одинаковой для всех случаев, где и в конвекционной области приложима стационарная теория, т. е. практически для всех реакций с неавтокаталитической кинетикой. Поэтому, получив ее раз навсегда, в дальнейшем можно пользоваться ею как универсальной.

В настоящее время экспериментальный материал для построения такой теории еще отсутствует. Для этого следовало бы на одной реакции по возможности с простой и не изменяющей своего механизма кинетикой снять предел теплового воспламенения в возможно более широкой области значений внешних параметров (давление, размер сосуда). Только таким образом можно точно установить границы приложимости теории, развитой для кондукционного случая, и закон, действующий в конвекционной области.

Для сопоставления теории с экспериментальными данными необходимы данные о пределах теплового самовоспламенения для реакций, кинетика которых под пределом известна. Количество таких реакций в настоящее время весьма ограничено; к ним не относится большая часть типичных реакций горения, кинетика которых чрезвычайно сложна и плохо изучена.

В литературе имеются следующие экспериментальные данные, пригодные для сопоставления с теорией: данные Райса и его сотрудников по распаду азометана¹³ и этилазида,¹⁴ данные Аппина¹⁵ по распаду метилнитрата, данные Яковлева¹⁶ по окислению сероводорода. Кроме того, уже после того как настоящая теория была разработана, на основании ее было предсказано и наблюдалось Зельдовичем и Яковлевым¹⁷ тепловое самовоспламенение закиси азота — явление ранее неизвестное. Воспламенение произошло при условиях, весьма близких к предвычисленным.

Для распада азометана, метилнитрата и закиси азота и для окисления сероводорода экспериментальные данные хорошо согласуются с теорией. Для распада этилазида получается значительное расхождение, причина которого неясна. Возможно, что принятое Райсом и Кэмпбеллом значение теплового эффекта этой реакции неправильно.

Результаты сопоставления теории с экспериментальными данными для перечисленных реакций приведены в табл. 3, 4, 5 и 6. Целесообразно сравнивать наблюдаемую и вычисленную температуру воспламенения, так как величина δ и критическое давление зависят от температуры экспоненциально, и потому небольшие ошибки в измерении температуры вызовут резкое изменение этих величин.

Для вычисления температуры воспламенения по заданным давлению и размерам сосуда нужно решить трансцендентное уравнение:

$$\frac{Q}{\lambda} \cdot \frac{E}{RT^2} \cdot r^2 z e^{-E/RT} = \delta_{кр}$$

Так как температура, стоящая перед экспонентом, оказывает на величину левой части этого уравнения лишь ничтожное влияние в сравнении

с экспоненциальным множителем, то решить его очень легко по методу последовательных приближений, предварительно прологарифмировав.

Значения тепловых и кинетических констант, входящих в уравнение, брались при расчетах по возможности из цитированных кинетических работ. Для теплопроводностей азометана, этилазида и метилнитрата принято значение $1,0 \cdot 10^4 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В противоположность остальным четырем реакциям для распада этилазида из экспериментальных данных получаются значения $\delta_{кр}$ около 20, против теоретического 3,32. В виду такого резкого расхождения с теорией нет необходимости в сопоставлении вычисленных и наблюдаемых температур воспламенения для этой реакции.

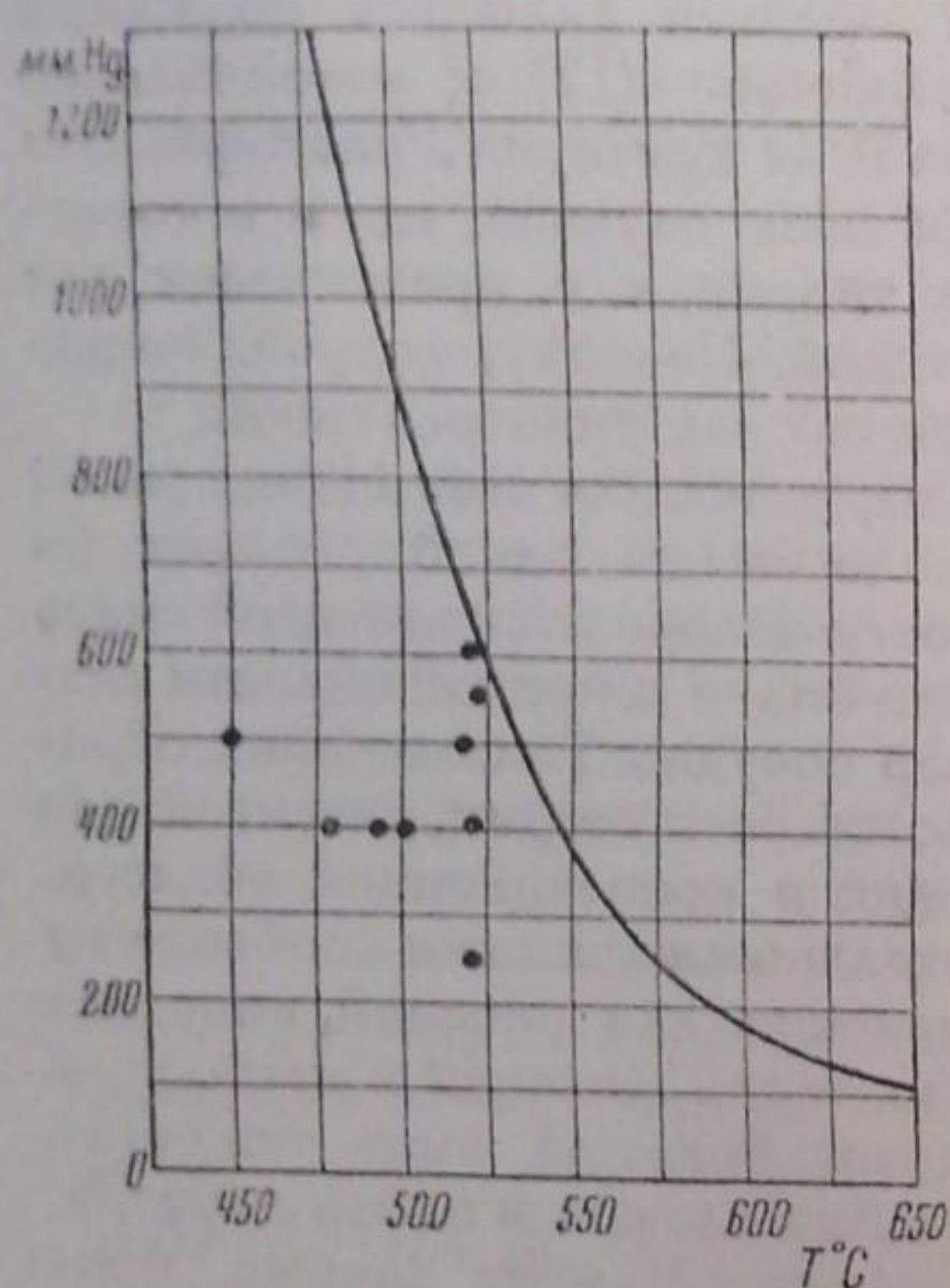
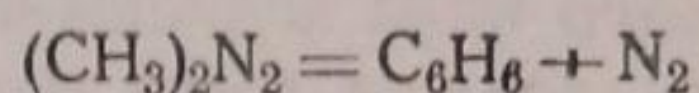


Рис. 2.

Таблица 3

Распад азометана (Райс)



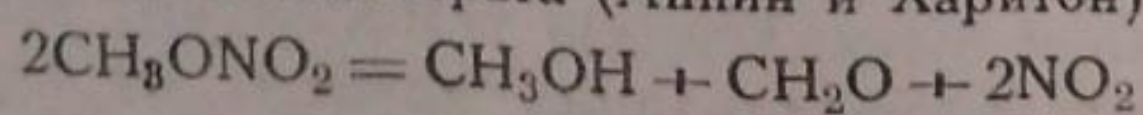
$P_{\text{мм}}$	$T_{\text{выч}} \text{ } ^\circ\text{K}$	$T_{\text{набл}} \text{ } ^\circ\text{K}$
191	619	614
102	629	620
67	635	626,3
55	638	630,7
38	644	636,4
31	647	643,4
28	649	644,9
22,5	653	651,2
18	656	659

Реакции распада азометана, метилнитрата, этилазида и закиси азота имеют простую мономолекулярную кинетику. Расчет для этих реакций производился по начальной скорости реакции, без учета выгорания за период индукции. Реакция окисления сероводорода обладает резко выраженным автокаталитическим характером. Для нее расчет велся по максимальной скорости реакции.

Кроме того, пользуясь данными Чиркова¹⁸ по кинетике окисления водорода, мы рассчитали предел воспламенения для этой реакции, в сосуде диаметром 5 см (условия опытов Чиркова). Результаты расчета приведены на рис. 2. Экспериментальные данные по пределу воспламенения, пригодные для сопоставления с теорией, отсутствуют; точками представлены условия, в которых проводились опыты Чиркова. Они все лежат ниже

Таблица 4

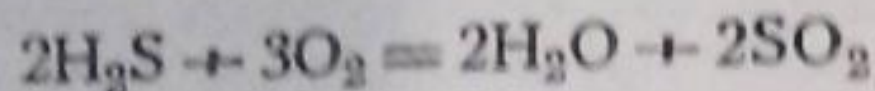
Распад метилнитрата (Аппин и Харитон)



$P_{\text{мм}}$	$T_{\text{выч}} \text{ } ^\circ\text{K}$	$T_{\text{набл}} \text{ } ^\circ\text{K}$	$P_{\text{мм}}$	$T_{\text{выч}} \text{ } ^\circ\text{K}$	$T_{\text{набл}} \text{ } ^\circ\text{K}$
4,2	590	597	33,5	556	534
5,5	586	584	45,4	551	529
8,5	578	567	87,0	541	522,5
12,5	572	553	107,0	538	521
16,5	566	546	163,0	531	519,5

Таблица 5

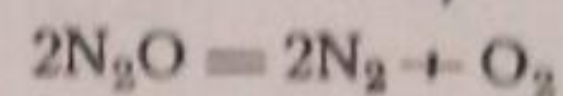
Окисление сероводорода (Яковлев)



$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{H}_2\text{S}}$	$T_{\text{выч}}$	$T_{\text{набл}}$
244	98	544	578
400	160	523	552
745	298	499	525

Таблица 6

Распад закиси азота (Зельдович и Яковлев)



$P_{\text{мм}}$	$T_{\text{выч}}$	$T_{\text{набл}}$
170	1255	1285
330	1175	1195
590	1110	1100

рассчитанного предела, и высшие из них подходят довольно близко к нему.

Выражаю благодарность Е. Е. Фридману за выполнение численных расчетов.

Выводы

До сих пор теория теплового воспламенения давала только связь между критическим давлением, температурой воспламенения и размерами сосуда. С помощью детального анализа механизма теплоотдачи в реагирующей смеси нам удалось дать метод расчета абсолютного значения предела воспламенения, исходя из кинетики и теплового эффекта реакции, теплопроводности газовой смеси и размеров сосуда. Проверенный на ряде реакций, этот метод для всех реакций, за исключением одной, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Ленинград
Институт химической физики

Поступило в редакцию
25 ноября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов, Z. Physik. Chem., 42, 571, 1928.
2. Семенов, Цепные реакции, 116, Ленинград, 1934.
3. Годес, Журнал физич. химии, 4, 78, 1933; Acta Physicochimica USSR, 5, 785, 1936.
4. Фок, Труды Ленинградской физико-технической лаборатории, 5, 52, 1928.
5. Годес и Конторова, Журнал физич. химии, 4, 81, 1933.
6. Nusselt, Gesundheitsingenieur, 477, 1915.
7. Нерманн, Z. Physik. Chem., 4, 425, 1932.
8. Годес, Теория теплового взрыва. Диссертация (не опубликована).
9. Зельдович, Журнал exper. теор. физики, 7, 12, 1937.
10. Schmidt, Z. Ver. Dtsch. Ing., 1938.
11. Барский и Зельдович, ДАН СССР (в печати).
12. Годес и Карадин (неопубликованная работа).
13. Rice a. Allen, J. Am. Chem. Soc., 57, 310, 1935.
14. Rice a. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 57, 1044, 1935.
15. Аппин, Годес и Харитон, Журнал физич. химии, 8, 866, 1936.
16. Яковлев (неопубликованная работа).
17. Зельдович и Яковлев, ДАН СССР, 19, 699, 1938.
18. Чирков, Acta Physicochimica USSR, 6, 915, 1937.

К ДИФFUЗИОННОЙ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Д. А. Франк-Каменецкий

В случае реакций газов (или растворенных веществ) с твердыми телами, происходящих на поверхности твердого тела, наблюдаемая скорость суммарного процесса определяется, с одной стороны, истинной скоростью химической реакции на поверхности, а с другой — скоростью транспорта реагирующего вещества к этой поверхности, молекулярной или турбулентной диффузией.

В зависимости от соотношения этих двух скоростей можно различать две предельные области. В условиях, в которых скорость реакции гораздо меньше скорости диффузии (низкие температуры, низкие давления, большие скорости потока или перемешивания), концентрация реагирующего вещества у поверхности такая же, как и в объеме, и наблюдаемая скорость суммарного процесса совпадает с истинной скоростью химической реакции у поверхности. Эту область значений внешних параметров, в которой мы можем непосредственно измерять истинную скорость химической реакции, можно назвать кинетической областью.

Противоположный предельный случай будет наблюдаться при высоких температурах, высоких давлениях и малых скоростях конвекции, когда скорость реакции гораздо больше скорости диффузии. В этой диффузионной области наблюдаемая скорость суммарного процесса всецело определяется скоростью транспорта реагирующего вещества к поверхности. Концентрация реагирующего вещества у поверхности в диффузионной области гораздо меньше, чем концентрация в объеме, и может быть положена равной нулю.

Область, промежуточную между диффузионной и кинетической, обычно избегают рассматривать. Цель настоящей работы — предложить простой общий метод рассмотрения для этой области.

Пусть скорость реакции на поверхности произвольным образом зависит от концентрации ζ реагирующего вещества у этой поверхности:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = f(\zeta), \quad (1)$$

где $\left(\frac{dn}{dt}\right)$ — количество вещества, реагирующего на единице поверхности в единицу времени.

Если концентрацию реагирующего вещества в объеме обозначить через c , то количество вещества, поставляемое диффузией к единице поверхности за единицу времени, может быть представлено как

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)' = \frac{D}{\lambda}(c - \zeta), \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии, а λ — величина размерности длины, зависящая от геометрической конфигурации системы и условий перемешивания.

Величины $\left(\frac{dn}{dt}\right)$ и $\left(\frac{dn}{dt}\right)'$ могут быть различны только в самом начале протекания процесса. Так как общее количество вещества близ поверх-

ности гораздо меньше, чем в объеме, то уже чрезвычайно быстро должно установиться такое значение ζ , при котором $\left(\frac{dn}{dt}\right) = \left(\frac{dn}{dt}\right)'$; это значение ζ мы можем определить из алгебраического уравнения:

$$f(\zeta) = \frac{D}{\lambda} (c - \zeta). \quad (3)$$

Определив значение ζ из (3) и подставив его в (1) или (2), мы получим общее выражение для скорости суммарного процесса. Описанный метод аналогичен методу квази-стационарных концентраций Боденштейна в гомогенной кинетике и также может быть назван квази-стационарным. Роль концентрации промежуточного продукта здесь играет количество вещества, находящегося у поверхности. Так как последнее всегда чрезвычайно мало, то допустимость пользования квази-стационарным методом несомненна во всех случаях.

Если реакция на поверхности идет по первому порядку по концентрации реагирующего вещества:

$$f(\zeta) = k\zeta, \quad (4)$$

то мы получим из (3):

$$\zeta = \frac{c}{\frac{k\lambda}{D} + 1}, \quad (5)$$

и для скорости суммарного процесса получится простое выражение:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = \frac{kc}{\frac{k\lambda}{D} + 1}. \quad (6)$$

Выражение (6) можно представить в особенно простом виде, если ввести обратные величины скоростей — характеристические времена реакции τ_r , диффузии τ_d и суммарного процесса τ . Тогда уравнение (6) примет вид:

$$\tau = \tau_r + \tau_d. \quad (7)$$

Таким образом в случае реакции первого порядка складываются обратные величины скорости реакции и скорости диффузии — диффузионное и кинетическое „сопротивления“.

Частные случаи уравнения (6) были впервые получены Тю, Дэвисом и Хоттелем¹ и Дамкелером².

В случае, когда реакция на поверхности идет не по первому порядку, получатся значительно более сложные выражения. Так, для реакции второго порядка $f(\zeta) = k\zeta^2$ получим:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = \frac{Dc}{\lambda} \left(1 + \frac{a}{2} - \sqrt{a + \frac{1}{4}a^2}\right), \quad (8)$$

где

$$a = \frac{D}{\lambda kc} = \frac{\tau_r}{\tau_d}.$$

Приведенный метод применим в тех случаях, когда $\left(\frac{dn}{dt}\right)'$ одинаково для всех участков поверхности, т. е., когда все части поверхности одинаково доступны в диффузионном отношении. Такую поверхность можно назвать равнодоступной. К равнодоступным поверхностям относятся все простейшие случаи диффузионной кинетики — тела простой геометрической формы в бесконечно неподвижной или беспорядочно движущейся среде; канал, по которому течет поток, и т. п.

Противоположный случай пористой поверхности, различные участки которой характеризуются весьма различной доступностью в диффузионном отношении, т. е. различными значениями λ или τ_d , непрерывно меняющимися в определенных, достаточно широких пределах, может быть рассмотрен в общем виде только с помощью метода размерностей, что и было сделано Зельдовичем³.

Ленинград
Физико-химическая лаборатория
Академии Наук СССР

Поступило в редакцию
25 ноября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Тц, Davis a. Hottel, Ind. Eng. Chem., 26, 749, 1934.
2. Damköhler in Eucken-Jacob's, Chemie-Ingenieur, 3, 413.
3. Зельдович, Журнал физич. химии, 13, 163, 1939.

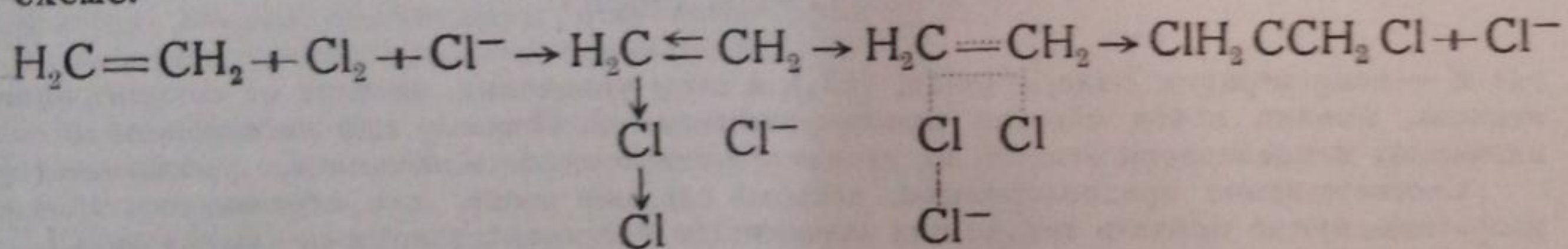
КИНЕТИКА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ХЛОРОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

V. РЕАКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА ИЗ ЭТИЛЕНА И HOCl ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

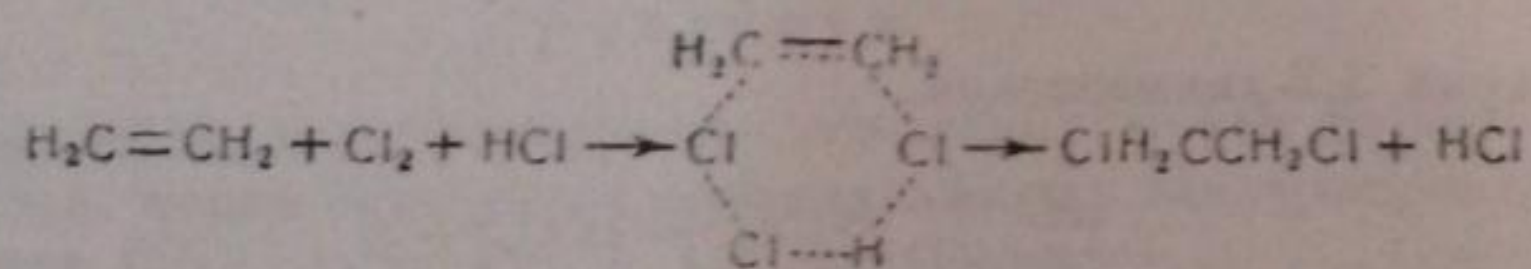
Е. А. Шилов, С. Н. Солодушенков и А. Н. Куракин

При изучении кинетики реакции между этиленом и хлорноватистой кислотой в водном растворе¹ было установлено, что образование 2-хлорэтанола идет через негидролизированный хлор без предварительного образования хлорноватистой кислоты. Отсюда должен был возникнуть вопрос о кинетических условиях и о механизме образования 1,2-дихлорэтана. Как известно, это соединение является нежелательным спутником в технике получения 2-хлорэтанола из этилена и хлорной воды, причем его выход увеличивается при накоплении в растворе соляной кислоты или ее солей².

Современная теория³ приводит к представлению, что образование 1,2-дихлорэтана может происходить по ионному механизму согласно схеме:

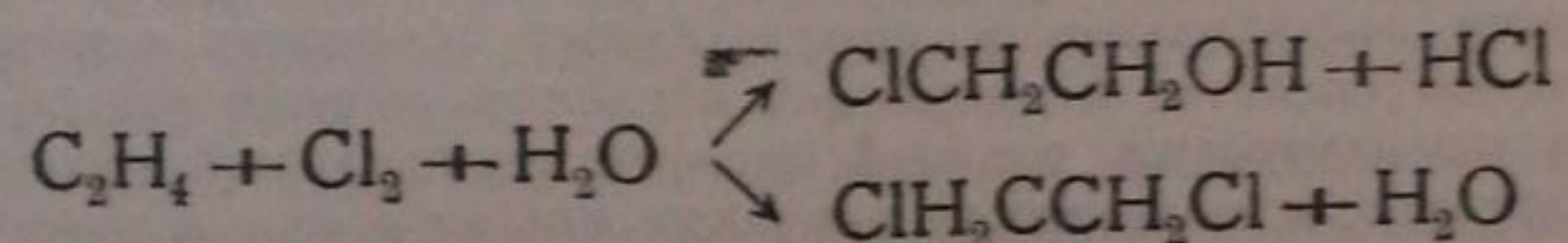


Не исключена, однако, нам казалось, возможность, что ион водорода играет в этой реакции роль катализатора, замыкая кольцо критического комплекса:



Имея в виду две эти возможности, мы предприняли настоящую работу с целью установить зависимость скорости образования 1,2-дихлорэтана от концентрации соляной кислоты. Выбранный метод связывал нас с необходимостью изучать реакцию при низких концентрациях ионов водорода и хлора.

Опыты привели к заключению, что 1,2-дихлорэтан может образовываться и без участия соляной кислоты. Оказалось, что в известных условиях реакция между этиленом и молекулярным хлором протекает одновременно по двум направлениям:

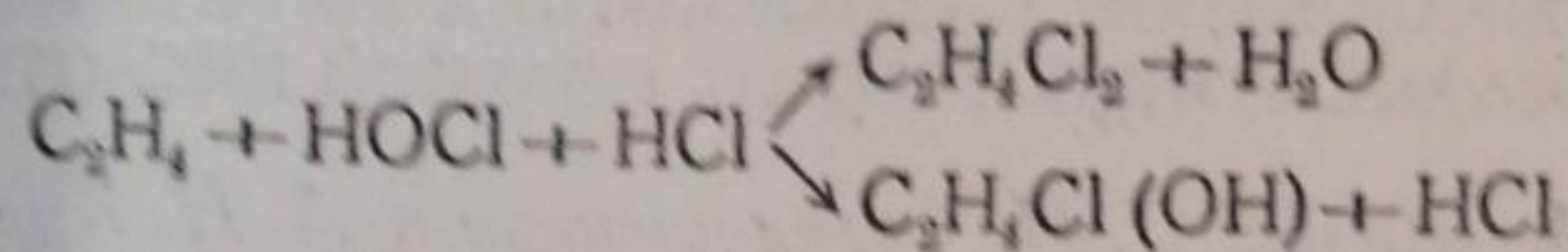


из которых первое, конечно, значительно преобладает. Новый эффект помешал разрешить в этом исследовании вопрос о значении концентрации соляной кислоты для направления реакции между этиленом и хлорной водой.

Только изменив метод, удалось впоследствии установить, что при достаточных концентрациях иона хлора реакция образования 1,2-дихлорэтана отвечает схеме (1), а ион водорода не имеет каталитического действия. Эта часть исследования составит содержание следующего сообщения.

Обоснование метода

Как видно из химических уравнений реакции, при образовании дихлорэтана из смеси исчезает соляная кислота, при образовании хлорэтанола ее концентрация остается неизменной:



Таким образом, смешивая водный раствор хлорноватистой кислоты с солянокислым раствором этилена, можно судить по падению концентрации соляной кислоты о количестве образовавшегося дихлорэтана.

При не слишком малых концентрациях соляной кислоты и этилена скорость реакции определяется¹⁾ уравнением⁴⁾:

$$-\frac{d[\text{HOCl}]}{dt} = I_1 [\text{HOCl}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] = KI_1 [\text{Cl}_2], \quad (1)$$

где K — константа гидролиза хлора.

Хлор, образующийся при взаимодействии HOCl и HCl , расходуется весьма быстро в реакции с этиленом, поэтому его действительная концентрация $[\text{Cl}_2]_i$ значительно ниже равновесной, представленной в уравнении (1).

Если скорость реакции выразить через $[\text{Cl}_2]_i$, то для хлорэтанола уравнение должно иметь вид:

$$\frac{dE}{dt} = K [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Cl}_2]_i,$$

где E — концентрация 2-хлорэтанола; $[\text{Cl}_2]_i$ в этом уравнении зависит от концентрации этилена, именно почти обратно пропорциональна ей. Поэтому при не слишком малых значениях концентрация этилена не входит в эмпирическое кинетическое уравнение (1).

Соответственно предположениям, которые сделаны выше, для образования 1,2-дихлорэтана нужно принять тот же вид зависимости скорости реакции от $[\text{C}_2\text{H}_4]$ и $[\text{Cl}_2]_i$, как и для 2-хлорэтанола, но сверх того следует ожидать появления в кинетическом уравнении $[\text{Cl}^-]$ или $[\text{Cl}^-]$ и $[\text{H}^+]$. В общем виде будем иметь:

$$\frac{dD}{dt} = K_1 [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Cl}_2]_i [\text{Cl}^-]^x [\text{H}^+]^y,$$

где D — концентрация 1,2-дихлорэтана.

Отсюда:

$$\frac{dD}{dE} = \frac{K_1}{K} [\text{Cl}^-]^x [\text{H}^+]^y.$$

Так как $dD = -d[\text{Cl}^-]$ и для случая добавки HCl $[\text{Cl}^-] = [\text{H}^+]$, то

$$-\frac{d[\text{Cl}^-]}{dE} = \frac{K'}{K} [\text{Cl}^-]^{x+y}.$$

Это уравнение дает возможность установить показатели, с которыми концентрация иона хлора входит в кинетическое уравнение образования 1,2-дихлорэтана.

Экспериментальная методика

Опыты в принципе сводились к тому, что растворы хлорноватистой кислоты известной концентрации смешивались в определенных объемных отношениях с известными растворами соляной кислоты, насыщенной этиленом, взятым всегда в избытке. По окончании реакции концентрация соляной кислоты определялась путем измерения электропроводности раствора, и полученное значение сравнивалось с начальным значением со-

¹⁾ При малых концентрациях соляной кислоты надо учесть еще независимую реакцию этилена с хлорноватистой кислотой без участия иона хлора⁴⁾. Соответствующий член кинетического уравнения, равный $I_2 [\text{HOCl}]^2$, имеет, впрочем, некоторое значение лишь для малой части наших опытов, в расчисление которых и введена необходимая поправка.

ляной кислоты в опыте после смешения растворов, которое находилось путем вычисления из разбавления.

Малая растворимость этилена в воде даже при 0° ограничивала концентрацию применяемой хлорноватистой кислоты величиной $0,003-0,005 M$. В связи с этим и концентрация соляной кислоты не могла быть увеличена выше $0,01-0,02 M$, потому что в противном случае разница между начальной и конечной концентрациями составляла бы слишком малый процент измеряемой величины. Это обстоятельство и было главным поводом к тому, чтобы применить для определения соляной кислоты метод электропроводности: как известно, точное титрование очень разбавленных кислот связано с серьезными затруднениями.

Аппаратура

Установка для измерения электропроводности включала электронно-ламповый генератор звуковой частоты, составленный из двух ламп СО-118. Одна из них, включенная по трехточечной схеме, являлась генерирующей; сетка второй была соединена с концом выходной обмотки трансформатора генерирующего контура. Ток звуковой частоты снимался с выходной обмотки трансформатора, включенного в анодной цепи второй лампы, что позволяло в схеме включать любые сопротивления без изменения частоты колебаний генератора.

В схему моста был включен двухламповый усилитель. Регулировка усиления осуществлялась при помощи переменного сопротивления смещения сетки первой усилительной лампы, что способствовало устранению звука в точке минимума. Для той же цели в обе ветви моста параллельно сопротивлениям были включены конденсаторы переменной емкости по $750 \mu F$ каждый. Накал ламп усилителя производился от сети через трансформатор ТС-14, аноды питались от аккумуляторной батареи напряжением $80 V$. Этот способ питания анодов усилителя вполне обеспечивает отсутствие шума в телефонных трубках при достижении точки минимума.

Мостик Кольрауша и магазин сопротивлений (работы завода „Эталон“) были прокалиброваны по обычным методам.

Платинированные электроды в сосудике для определения электропроводности были укреплены вертикально на трубках, впаянных в стенку. Емкость сосудика определялась с помощью $1/50 M$ раствора хлористого калия при 0° .

Реактивы

Вода для измерений электропроводности готовилась путем перегонки лабораторной дистиллированной воды через кварцевый холодильник. Ее электропроводность составляла $0,4-0,6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ при 0° .

Существенную часть нашего перегонного аппарата составляет насадка, представленная на рис. 1. Пары кипящей воды входят в насадку через боковые отверстия в колене *A*, имеющем длину 22 см и диаметр 2 см , и оставляют брызги воды на обрезах стеклянных трубок, которыми наполнена насадка (на рисунке не показаны). Впаянный внизу сифон *S* имеет значение для начала перегонки, когда конденсирующаяся вода могла бы образовать в насадке пробку. Из шаровой части *B* насадки пары поступают в кварцевую трубку либиховского холодильника, укрепленную в корковой пробке. Таким образом конденсат нигде не соприкасается со стеклом. Перегонным кубом служит круглодонная колба на $7-8 \text{ л}$. Чтобы не развешивать колбу при налипании воды и выливании остатков, через пробку введена сифонная трубка.

При разгонке 6 л в течение 8 час. , отбрасывая первые $1-1,5 \text{ л}$, мы получаем $2-2,5 \text{ л}$ средней фракции с электропроводностью $0,4 \cdot 10^{-6}-0,6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ при 0° (или $1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ при комнатной температуре). Можно понизить электропроводность воды еще вдвое, если через кипящую воду пропускать воздух, очищенный от углекислоты, или, что удобнее, кислород из баллона.

Титр стандартного $0,1 N$ раствора соляной кислоты, приготовленного из химически чистого препарата, устанавливался по перекристаллизованной буре марки Merck garantiert rein.

Хлорноватистая кислота готовилась перегонкой в вакууме хлорной воды, обработанной фосфорнокислым серебром. Чистота растворов хлорноватистой кислоты контролировалась определением удельной электропроводности (на гладких электродах). Полученные значения приведены ниже в табл. 2. Для разведения около 100 они составляют по большей части $4 \cdot 10^{-6}-5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ при 0° (без поправки на электропроводность воды).

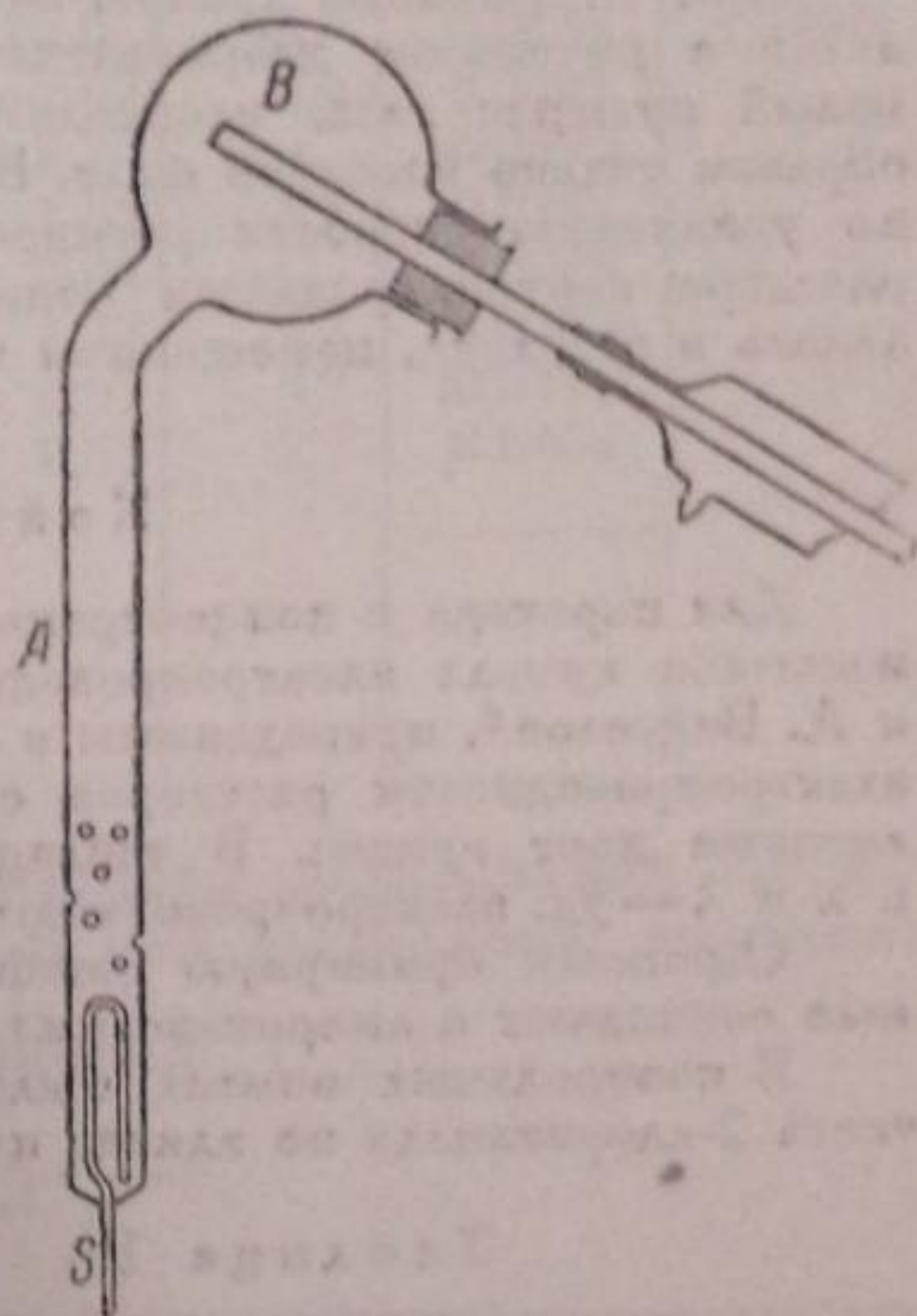


Рис. 1.

Величина константы электролитической диссоциации хлорноватистой кислоты при 0° неизвестна. Если принять ее близкой к константе электролитической диссоциации при комнатной температуре³ именно около $3 \cdot 10^{-8}$, то собственная электропроводность $0,01 M$ раствора хлорноватистой кислоты при 0° должна составить $4,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Отсюда следует, что наша хлорноватистая кислота практически свободна от соляной кислоты и других сильных электролитов.

Этилен получался из чистого бромистого этилена обработкой его гранулированным цинком в спиртовом растворе с добавкой медной или платиновой соли. Газ очищался серной кислотой и щелочью и хранился в газометре над дистиллированной водой. Он практически нацело поглощался бромной водой в аппарате Орса.

Проведение опыта

Опыт ставился в сосудах из двух шаров, соединенных трубкой с кранами, той формы, которая описана в работе Шилова, Каняева и Отменниковой.¹ В нижний шар помещался определенный объем титрованной хлорноватистой кислоты, в верхний — раствор соляной кислоты известной концентрации, насыщенный этиленом. Аппарат ставился в термостат, снабженный мешалкой и наполненный водой со льдом.

При открывании кранов, запирающих шары, солянокислый раствор этилена смешивался с раствором хлорноватистой кислоты. По наполнении в сосуде оставался лишь малый пузырек газа, необходимый для успешного перемешивания. Реакция шла таким образом только в жидкой фазе. Время, необходимое для окончания реакции, вычислялось по уравнению скорости регидролиза хлора⁴. Отсутствие активного хлора в конечном растворе контролировалось иодистым калием и крахмалом. Электропроводность определялась в сосудике, помещенном в тающем льду.

Контрольные измерения

Для перехода к концентрациям от электропроводностей была построена в большом масштабе кривая электропроводности соляной кислоты при 0° по данным М. Рендала и А. Ванселов⁶, приведенным в интерполированном виде⁷. Наши контрольные значения электропроводности растворов соляной кислоты сопоставлены в табл. 1 со значениями, которые дает кривая. В таблице C означает концентрацию соляной кислоты в молях в л и λ — уд. электропроводность в Ω^{-1} .

Оценивая суммарную ошибку опыта в $0,2 - 0,3\%$, можно считать, что наши данные совпадают с американскими.

В контрольных опытах было установлено, что присутствие в растворе малых количеств 2-хлорэтанола не влияет на электропроводность соляной кислоты.

Таблица 1

$10^3 C$	$10^3 \lambda$ (опытное)	$10^3 \lambda$ (по кривой)
0,8308	0,2301	0,2302
1,000	—	0,2614
1,7616	0,4597	0,4595
2,000	—	1,5212
4,404	1,146	1,142
5,000	—	1,2957
6,412	1,650	1,653
8,915	2,2940	2,2948
8,959	2,308	2,306
10,000	—	2,572
17,83	4,542	4,546
20,00	—	5,0886

почти нацело. Опираясь на эти соображения, мы отказались от каких-нибудь поправок на этилен.

Наоборот, измерение электропроводности соляной кислоты, насыщенной этиленом, дает по большей части пониженные значения, иногда на несколько десятых процента. Это явление не может быть объяснено ни реакцией этилена с хлористым водородом, ни какими-нибудь примесями к этилену. На самом деле оказывается, что достигнутое значение электропроводности не увеличивается при дальнейшем пропускании этилена. Повидимому, дело сводится к окклюзии этилена на платинированных электродах, изменяющей емкость сосудика.

Нам казалось затруднительным как-нибудь учесть это влияние этилена. Можно думать, однако, что в наших условиях оно не может иметь значения, потому что концентрация этилена должна быть ничтожной при измерении электропроводности соляной кислоты после реакции, в которой этилен расходуется

Результаты опытов

В табл. 2 собраны данные наших опытов, расположенных в порядке возрастания концентрации соляной кислоты. Температура 0° .

Табл. 2 показывает, что содержание соляной кислоты за время опыта всегда убывает. Процент убыли тем больше, чем меньше концентрация соляной кислоты и чем больше начальная концентрация HOCl . Последняя

Таблица 2

№ опыта	НОСІ		НСІ		Уменьшение содержания НСІ		$\frac{K_1}{K}$				
	исходная		начальная $10^3 C_0$	после опыта		$10^5 (C_0 - C)$	%	$x+y=1$ $\left(\frac{K_1}{K}\right)_1$	$x+y=0$ $\left(\frac{K_1}{K}\right)_0$	без поправки $\left(\frac{K_1}{K}\right)_0$	
	$10^3 g$	$10^6 \lambda$		$10^3 \lambda$	$10^3 C$						
17	9,487	3,9	2,678	0,2538	0,0460	0,1760	7,78	30,7	139	0,0336	0,030
16	9,487	3,9	2,678	0,2538	0,0456	0,1745	7,93	31,2	—	0,0343	0,0304
1	—	—	1,193	0,6088	0,1484	0,5725	3,63	5,96	—	0,0315	0,0314
8	8,675	4,05	2,648	0,612	0,1380	0,5325	7,95	13,0	—	0,0314	0,031
12	8,386	—	2,448	0,6234	0,1409	0,540	8,34	13,4	69	0,0356	0,0353
13	8,386	—	2,367	0,632	0,1450	0,556	7,6	12,0	56	0,0335	0,0332
31	11,23	7,1	3,171	4,57	1,152	4,450	12,0	2,62	5,9	0,0393	
32	17,22	6,2	4,652	4,646	1,156	4,470	17,6	3,77	—	0,0393	
7	9,725	4,4	2,967	6,1966	1,572	6,100	9,66	1,56	5,5	0,0337	
5	14,47	6,0	4,416	6,1966	1,564	6,070	12,66	2,04	—	0,0295	
4	10,9	4,0	3,312	6,1966	1,569	6,090	10,66	1,72	5,4	0,0333	
10	8,68	4,05	2,648	12,38	3,152	12,26	12	0,97	3,2	(0,0475)	
14	9,06	4,9	2,558	15,34	3,900	15,24	10	0,65	2,7	(0,0408)	
										0,0341	

графа таблицы устанавливает зависимость скорости образования 1,2-дихлорэтана от концентрации соляной кислоты. В ней вычислены значения коэффициента $\frac{K'}{K}$ установленного выше уравнения:

$$\frac{dD}{dE} = - \frac{d[Cl^-]}{dE} = \frac{K'}{K} [Cl^-]^{x+y},$$

где D — концентрация дихлорэтана и E — концентрация 2-хлорэтанола. Обозначим еще начальную концентрацию иона хлора через C_0 и конечную через C . Тогда для случая $x+y=1$ интегрирование даст:

$$\left(\frac{K'}{K}\right)_1 = \frac{1}{E} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Для случая $x+y=0$ будем иметь:

$$\left(\frac{K'}{K}\right)_0 = \frac{C_0 - C}{E} = \frac{D}{E};$$

C_0 , C и $C_0 - C$ даны в таблице, величина $E = g - (C_0 - C)$.

В вычислении константы $\left(\frac{K_1}{K}\right)_0$ в опытах с малой концентрацией соляной кислоты, именно №№ 17, 16, 18, 12 и 13, внесена поправка на параллельную реакцию хлорноватистой кислоты с этиленом без участия НСІ.

Она вычислялась, как среднее, для начального и конечного значений C в опыте из приближенного уравнения:

$$\left(\frac{K'}{K}\right)_0 = \frac{C_0 - C}{E} = \frac{D}{E}.$$

Неисправленные значения $\left(\frac{K_1}{K}\right)_0$ даны рядом с исправленными, и из сравнения видно, что только в 16 и 17 опытах поправка имеет некоторое значение.

Табл. 2 показывает, что при малых значениях концентрации соляной кислоты константой оказывается отношение $\frac{D}{E}$. Величина $\frac{K_1}{K}$ для $x+y=1$ обнаруживает, соответственно, очень большой ход вплоть до относительно высоких значений C . При концентрациях соляной кислоты более $0,01 M$ появляется, по видимому, зависимость скорости реакции от концентрации иона хлора. От расчисления относящихся сюда опытов (10, 14) мы должны, однако, воздержаться, потому что наблюдаемые изменения концентрации соляной кислоты составляют чересчур малую долю измеряемой величины.

Для низких концентраций соляной кислоты следует вывод, что количество образующегося 1,2-дихлорэтана не зависит от концентрации Cl^- , составляя постоянную долю, равную 3,4 мол. % от образующегося одновременно 2-хлорэтанола.

Эффект связывания соляной кислоты в силу образования 1,2-дихлорэтана позволяет уточнить кинетические условия реакции между этиленом и хлорноватистой кислотой. В работе Шилова, Каяева и Отменниковой¹ наблюдалось, что коэффициент l_1 в кинетическом уравнении образования 2-хлорэтанола падает во время опыта, за исключением тех случаев, когда содержание соляной кислоты относительно велико.

Теперь становится очевидным, что это замедление должно быть связано, по крайней мере в некоторой части, с удалением из раствора каталитически действующей соляной кислоты. Мы пересчитали опыты табл. 3 сообщения Шилова, Каяева и Отменниковой, пользуясь уравнением, в котором учтена убыль HCl во время реакции, именно

$$-\frac{dg}{dt} = (l_1 + l'_1) \cdot g \cdot [C - 0,034(g_0 - g)]^2 + l_2 g^2.$$

В этом уравнении $g = [HOCl]$, $C = [Cl^-] = [H^+]$ и l_1 , l'_1 и l_2 — константы, причем l'_1 означает константу скорости образования 1,2-дихлорэтана.

Пересчет показал, что значение константы l_1 не изменяется в тех случаях, когда концентрация HCl относительно велика; она составляет попрежнему величину $0,6 \cdot 10^6$. При меньших содержаниях соляной кислоты константа l_1 , в отличие от прежнего, не обнаруживает хода во время опыта, колеблясь около значений $0,6 \cdot 10^6 - 0,7 \cdot 10^6$. Исключение составляют те случаи, когда этилена очень мало по сравнению с хлорноватистой кислотой (например опыт 8); тогда коэффициент l_1 остается убывающим, хотя и в меньшей степени, чем раньше. Надо думать, что при недостаточном содержании этилена скорость реакции к концу опыта перестает быть независимой от концентрации C_2H_4 .

Опыты с аллиловым алкоголем

Как отмечено выше, малая растворимость этилена не позволяла поднять начальную концентрацию хлорноватистой кислоты в опыте и тем самым ограничивала и допустимую концентрацию соляной кислоты.

В связи с этим мы попытались заменить этилен легко растворимым в воде аллиловым алкоголем, имея в виду с помощью прежней методики изучить распределение хлора между хлороалкоголем и дихлоридом при более высоких концентрациях $HOCl$ и HCl .

Контрольные опыты показали, что аллиловый алкоголь и продукты его реакции с хлорноватистой кислотой при концентрациях, какие мы могли иметь в опыте, не влияют на определение концентрации HCl по электропроводности раствора.

Опыты ставились в той же аппаратуре и в тех же условиях (в частности, при 0°), как опыты с этиленом.

Результаты опытов даны в табл. 3

Данные табл. 3 показывают, что при реакции с аллиловым алкоголем связывание соляной кислоты, или, иными словами, образование дихлорида развивается гораздо слабее, чем при этилене. Коэффициент $\left(\frac{K_1}{K}\right)_0$ составляет только десятую долю величины этого коэффициента при этилене.

Таблица 3

№ опыта	CH ₂ :CH ₂ CH ₂ OH в опыте 10 ³ f	HOCI начальная 10 ³ g ₀	HCl			Уменьшение концентрации HCl		$\left(\frac{K_1}{K}\right)_0$
			начальная 10 ³ C ₀	после опыта		10 ⁵ (C ₀ - C)	%	
				10 ³ λ	10 ³ C			
35	5,71	4,408	0,3598	0,0906	0,3467	1,31	4,0	0,0030
36	5,81	4,221	0,3658	0,0923	0,3532	1,26	4,0	0,0030
33	5,53	4,861	1,731	0,445	1,707	2,40	1,4	0,0050
34	18,0	14,79	32,78	8,211	32,65	13	0,3	0,0088

При значительном повышении концентрации соляной кислоты $\left(\frac{K_1}{K}\right)_0$ возрастает; однако, при всех условиях изменения концентрации соляной кислоты остаются столь незначительными, что было бы рискованно на их основании делать какие-нибудь количественные выводы.

Таким образом аллиловый алкоголь не оправдал наших надежд: то, что мы выиграли на возможности повысить начальную концентрацию хлорноватистой кислоты, было утеряно на понижении относительной скорости образования дихлорида.

О механизме образования 1,2-дихлорэтана

Результаты наших опытов приводят к выводу, что существует способ образования 1,2-дихлорэтана из этилена и молекулярного хлора, в котором ион хлора не принимает участия. Независимо от присутствующей соляной кислоты, по крайней мере при малых ее концентрациях, реагирующий хлор распределяется в постоянном отношении между 1,2-дихлорэтаном и 2-хлорэтаноном.

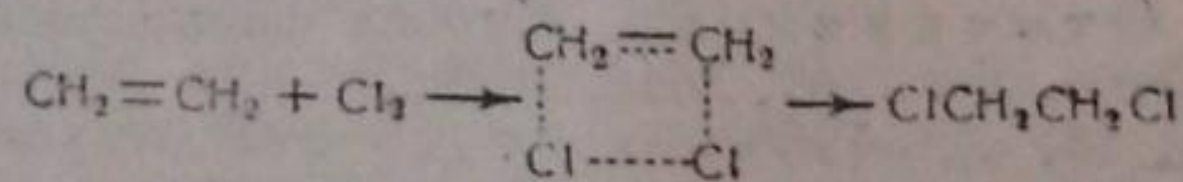
Как указано выше, есть и другой путь образования 1,2-дихлорэтана, в котором ион хлора действует каталитически прямо пропорционально своей концентрации:

$$\frac{dD}{dt} = K[C_2H_4][Cl_2][Cl^-].$$

В этом последнем способе образования 1,2-дихлорэтана действует, по всему вероятно, ионный механизм, указанный в начале этой статьи.

Возникает вопрос, какой механизм определяет реакцию, не связанную с концентрацией иона хлора.

Проще всего было бы представить, что налицо случай прямого присоединения хлора согласно простейшей схеме:



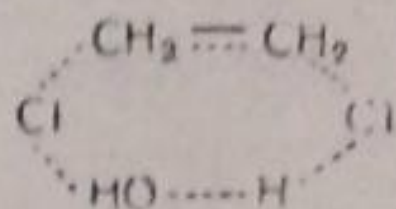
Следующее соображение заставляет, однако, отвергнуть это предположение. В самом деле, реакция образования 1,2-дихлорэтана идет очень быстро. Ее продолжительность при 0° и практически применимых концентрациях реагентов измеряется десятками долями секунды.

Между тем относительно некаталитической темновой реакции этилена с хлором в газовой фазе или в растворах известно,⁸ что она протекает чрезвычайно медленно; можно даже сомневаться в том, что она вообще имеет место.

Очевидно, что и для образования 1,2-дихлорэтана необходимо допустить каталитическое влияние молекул всды.

Какое строение имеет промежуточный критический комплекс в этой реакции, остается неясным.

Можно было бы предположить форму:



Однако такое предположение исключает специфическую роль соляной кислоты в ускорении реакции: очевидно, что всякая сильная кислота должна бы давать аналогичный продукт присоединения. Наши опыты не подтверждают этого заключения. Кроме прежних данных,¹ можно привести один контрольный опыт из этой работы, когда, взяв вместо соляной азотную кислоту, мы за 4 часа не наблюдали падения электропроводности в смеси этилена и хлорноватистой кислоты.

Повидимому, приходится ограничиться выводом, что присоединение двух атомов хлора к молекуле этилена проходит через стадию негидролизованного хлора, причем роль переносчика играет молекула воды.

Выводы

1. С помощью метода электропроводности изучено распределение хлора между 1,2-дихлорэтаном и 2-хлорэтанолам при реакции этилена с хлорноватистой и соляной кислотами в разбавленных водных растворах.

2. При концентрациях соляной кислоты до 0,006 *M* количество образовавшегося 1,2-дихлорэтана не зависит от концентрации соляной кислоты и составляет постоянную долю, равную 3,4 мол. %, от получившегося одновременно 2-хлорэтанола.

3. Аналогичные опыты с аллиловым алкоголем показали, что для этого соединения, в присутствии малого количества соляной кислоты, отношение количеств образовавшихся дихлорида и хлороалкоголя составляет 0,3 мол. %.

4. Механизм образования дихлоридов в изученных реакциях остается неясным, но во всяком случае следует считать исключенным прямое некаталитическое присоединение хлора по двойной связи.

Иваново
Химико-технологический институт
Лаборатория органической химии

Поступило в редакцию
14 ноября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шилов, Каняев, Отменникова, Журнал физич. химии, 8, 909, 1936.
2. Gomberg, J. Am. Chem. Soc., 41, 1414, 1919.
3. Шилов, ДАН СССР, 18, 643, 1938.
4. Шилов, Каняев, Отменникова, Журнал физич. химии, 8, 921, 924, 926, 1936.
5. E. Shilov, J. Am. Chem. Soc., 60, 491, 1938.
6. M. Randall, A. Vanselow, J. Am. Chem. Soc., 46, 2428, 1924.
7. Critical Tables, 6, 242, 1929.
8. B. Brocks, J. Humphrey, Ind. Eng. Chem., 9, 750, 1917; Stewart, K. Edlund, J. Am. Chem. Soc., 45, 1014, 1923; R. Norrish, G. Jones, J. Am. Chem. Soc., 55, 1926; Stewart, Fowler, J. Am. Chem. Soc., 48, 1187, 1926.

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. И. Красильщиков

Согласно неоднократно высказанным взглядам^{1, 3, 4} первым этапом разложения мочевины в водных растворах является ее изомеризация, т. е. превращение в цианат аммония с последующим переходом цианата в карбонат и далее в аммиак и уголекислоту.

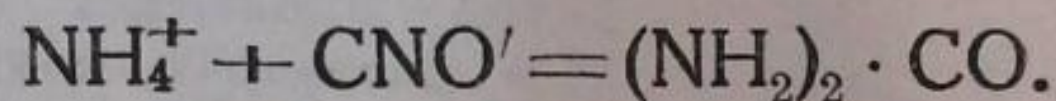
Переходу мочевины в цианат аммония был посвящен ряд исследований. Уокер и Вуд¹ отметили, что твердая сухая мочевина не переходит самопроизвольно в цианат аммония даже при продолжительном нагревании до 110°, тогда как обратный переход совершается легко при незначительном нагревании.

Кинетику изомеризации мочевины в разбавленных водных растворах при температурах 90,1 и 99,2° изучал Фауситт² путем измерения электропроводности. Автор приходит к выводу, что реакция является мономолекулярной, причем отмечает, что константа скорости несколько возрастает по мере уменьшения начальной концентрации раствора.

Позднее Бюрроу и Фауситт³ изучили влияние прибавок алкоголя и HCl на скорость изомеризации. Они также указывают, что реакция во всех случаях — мономолекулярна.

Обратный переход цианата в мочевины был изучен в водных растворах рядом исследователей^{4, 5, 6, 7, 8}, которые нашли, что эта реакция является бимолекулярной.

Уокер и Гамбли⁴, а также Уокер и Кэй⁵ полагают, что процесс сводится к взаимодействию между ионами цианата и протекает по схеме:



Те же взгляды развивают Варнер и Ститт, Варнер и Варрик, Свирбели и Варнер⁶. Гольдшмидтом⁹, Чатэвэем¹⁰ и Вернером¹¹, а также Е. Е. Уокером⁷ были предложены другие схемы реакции.

Исходя из численных данных Уокера и Гамбли⁴, Мельвин-Хьюз¹² указывает, что реакция изомеризации цианата протекает с аномальной скоростью, а именно в 10 раз быстрее, чем этого следовало бы ожидать по обычной теории столкновений.

Целью этой работы является изучение кинетики перехода мочевины в цианат аммония в водных растворах в температурном интервале от 50 до 100°.

Изучение кинетики проводилось посредством измерения электропроводности растворов. Метод Фауситта² был, однако, существенно видоизменен.

Фауситт производил измерения, охлаждая каждый раз свой раствор до комнатной температуры и внося соответствующие поправки на время, потребное для охлаждения раствора.

Нами было установлено, что отношение электропроводности растворов цианата аммония при какой-либо температуре в пределах 50—100° к его электропроводности при 18° является величиной, практически постоянной для растворов различных концентраций с незначительным содержанием цианата.

Присутствие мочевины практически мало влияет на электропроводность растворов цианата, что уже отмечалось Фауситтом. Удельная электропроводность растворов цианата различной концентрации была нами измерена при 18° ($H = 0,0102$ для 0,1 M раствора; 0,00527 для 0,05 M; 0,00271 для 0,025 M; 0,00113 для 0,01 M и 0,00039 для 0,0032 M).

Эти данные служили для расчета концентрации испытуемых растворов, причем электропроводность раствора измерялась непосредственно при температуре опыта и затем пересчитывалась на 18°. Сопротивлению раствора в 1 Ω при 18° соответствовало 0,87 Ω при 25°; 0,79 при 30°; 0,67 при 40°; 0,58 при 50°; 0,50 при 60°; 0,46 при 70°; 0,43 при 80°; 0,40 при 90° и 0,38 при 100° C.

Электропроводность воды, которой мы пользовались при наших измерениях, колебалась в пределах от $0,4 \cdot 10^{-5}$ до $1,6 \cdot 10^{-5}$. Электропроводность мочевины в децимолярных растворах колебалась от $1,8 \cdot 10^{-5}$ до $2,6 \cdot 10^{-5}$. Эти величины определялись каждый раз непосредственно перед опытом.

Схема установки для измерения электропроводности представлена на рис. 1. Здесь А — аккумулятор 2 V, З — зуммер, К — электролитический конденсатор, Р — реохорд, r — сопротивление в 12 тыс. Ω , R — магазин сопротивлений, С — перемен-

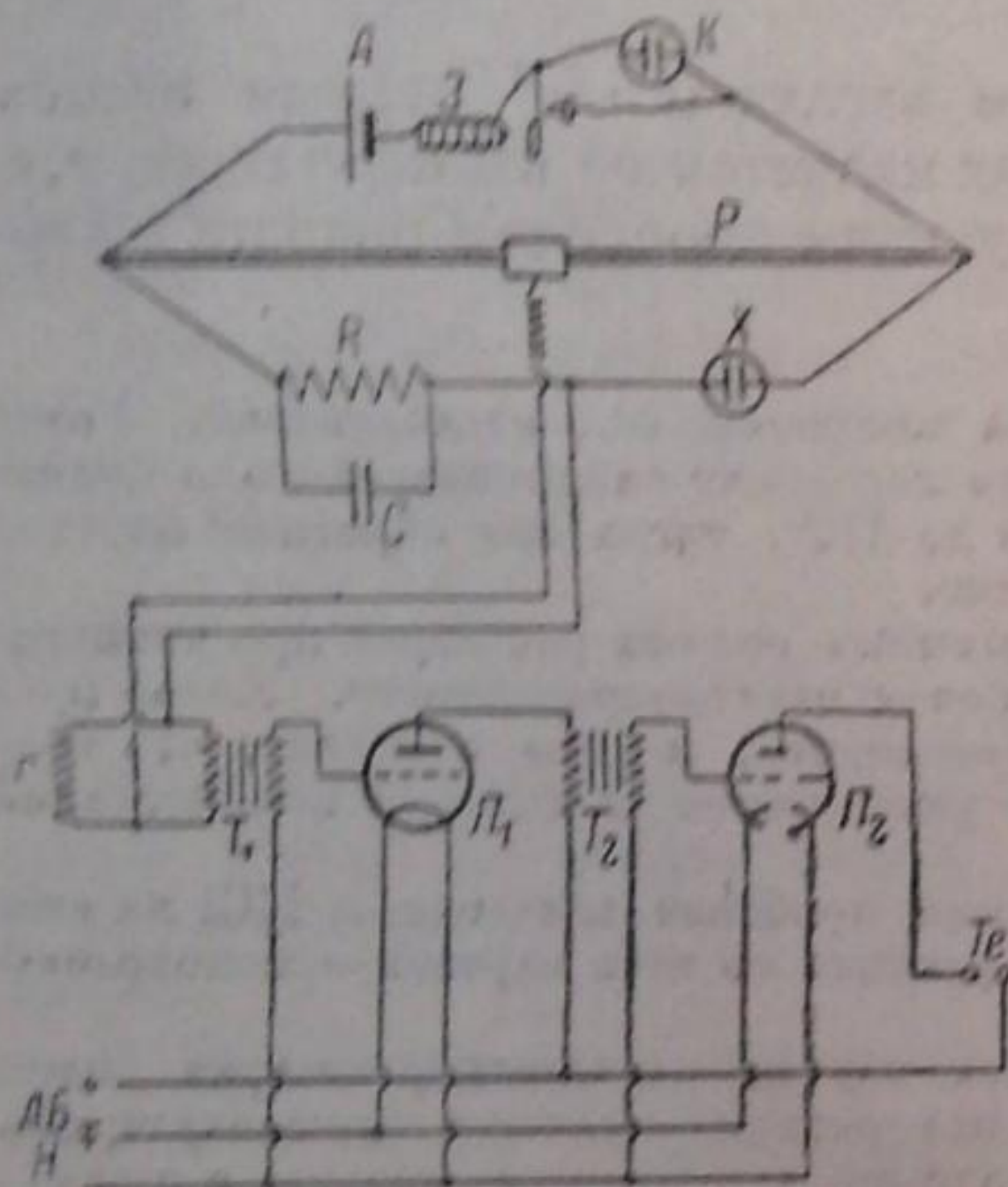
ная емкость, X — испытуемый раствор; T_1 и T_2 — трансформаторы низкой частоты, A_1 и A_2 — электронные лампы типа УБ-152, AB — анодная батарея 80 В, H — батарея накала 2 В, T_e — телефон.

Применение электронного усиления позволяло производить весьма точные измерения электропроводности; сопротивление r усилило чистоту звука; конденсатор переменной емкости C позволял компенсировать электролитическую емкость растворов и повысить отчетливость минимумов звука; электролитический конденсатор K практически совершенно устранял вредное индуктивное действие аэметра на усилительное устройство.

Измерения электропроводности производились в стеклянном цилиндрическом сосуде с припаянным обратным холодильником. Следует отметить, что испарение даже при

высоких температурах было весьма незначительным. Электроды были изготовлены из платины и затем платинированы. Оба электрода были пропущены в сосуд через общий шпиф. Самый сосуд вместе с испытуемым раствором был опущен в масляный термостат обычной конструкции.

Для опытов применялась мочевины, полученная синтетическим путем из аммиака и углекислоты и затем дважды перекристаллизованная и высушенная сначала в сушильном шкафу при температуре 70–80°, а затем в вакуумэксихаторе. При перекристаллизации было обращено внимание на то, чтобы температура жидкости не превышала 60°, во избежание частичного перехода в цианат аммония.



[Рис. 1.]

Результаты измерений

Кинетика перехода мочевины в цианат аммония была изучена при температурах 50,0°; 60,0°; 70,2°; 80,5°; 90,6° и 99,6°. Все измерения производились в растворах децимолярной концентрации. Кроме того для температуры 70,2° мы произвели дополнительные измерения в растворах концентрации 0,05 и 0,025 М

Подсчет константы скорости производился по уравнению для скорости мономолекулярной реакции

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C},$$

где τ — время и C_0 и C — начальная концентрация и концентрация в момент времени τ . Начальное измерение производилось нами после установления температуры опыта; с этого момента и начинался отсчет времени.

В табл. 1 приведены результаты измерений¹⁾. Здесь τ — время от начала опыта в минутах; C — концентрация мочевины в растворе; K — константа мономолекулярной реакции. Результаты относятся к децимолярным растворам.

Как видно из приведенных данных, реакция достаточно хорошо подчиняется мономолекулярному закону.

Для растворов различной концентрации при температуре 70,2° нами были получены следующие значения константы скорости:

раствор	0,1	М	$K = 0,88 \cdot 10^{-4}$
"	0,05	"	$K = 0,97 \cdot 10^{-4}$
"	0,025	"	$K = 1,04 \cdot 10^{-4}$

Таким образом значения константы действительно несколько повышаются по мере увеличения разбавления раствора. Данные приведены в табл. 2.

¹⁾ Для сравнения укажем, что Фауситт (l. c.) считает наиболее достоверными значения $K = 0,26 \cdot 10^{-3}$ при 99,2° и $K = 0,83 \cdot 10^{-3}$ при 90,1°

Таблица 1

$t = 50,0^{\circ} \text{C}$			$t = 60,0^{\circ} \text{C}$			$t = 70,2^{\circ} \text{C}$		
$\tau_{\text{мин}}$	C	$K \cdot 10^{-5}$	$\tau_{\text{мин}}$	C	$K \cdot 10^{-4}$	$\tau_{\text{мин}}$	C	$K \cdot 10^{-4}$
0	0,099884	—	0	0,099889	—	0	0,099858	—
11	0,099877	0,63	18	0,099851	0,22	10	0,099772	0,85
16	0,099874	0,58	28	0,099830	0,21	19	0,099688	0,89
22	0,099872	0,53	31	0,099820	0,22	23	0,099652	0,89
27	0,099869	0,51	40	0,099803	0,22	26	0,099624	0,90
31	0,099865	0,59	52	0,099780	0,21	30	0,099587	0,90
41	0,099861	0,56	61	0,099756	0,22	37	0,099534	0,88
51	0,099856	0,58	68	0,099742	0,22	40	0,099505	0,88
59	0,099847	0,62	75	0,099729	0,21	49	0,099431	0,87
68	0,099844	0,61	89	0,099704	0,21			
83	0,099835	0,61						
$K_{\text{cp}} = 0,58 \cdot 10^{-5}$			$K_{\text{cp}} = 0,22 \cdot 10^{-4}$			$K_{\text{cp}} = 0,88 \cdot 10^{-4}$		
$t = 80,5^{\circ} \text{C}$			$t = 90,6^{\circ} \text{C}$			$t = 99,6^{\circ} \text{C}$		
$\tau_{\text{мин}}$	C	$K \cdot 10^{-3}$	$\tau_{\text{мин}}$	C	$K \cdot 10^{-3}$	$\tau_{\text{мин}}$	C	$K \cdot 10^{-2}$
0	0,09996	—	0	0,09964	—	0	0,09876	—
11	0,09966	0,27	8	0,09911	0,69	6	0,09722	0,26
17	0,09952	0,27	15	0,09854	0,75	7	0,09684	0,27
20	0,09945	0,26	16	0,09829	0,86	11	0,09546	0,21
23	0,09934	0,28	20	0,09800	0,84	15	0,09568	0,21
27	0,09929	0,26	23	0,09771	0,86	17	0,09499	0,23
28	0,09926	0,25	29	0,09730	0,82	21	0,09441	0,22
39	0,09905	0,24	31	0,09718	0,81	30	0,09373	0,18
47	0,09886	0,24	34	0,09694	0,81			
			39	0,09658	0,80			
			43	0,09638	0,78			
$K_{\text{cp}} = 0,26 \cdot 10^{-3}$			$K_{\text{cp}} = 0,81 \cdot 10^{-3}$			$K_{\text{cp}} = 0,23 \cdot 10^{-2}$		

Таблица 2
 $t = 70,2^{\circ}$

0,1 M			0,05 M			0,025 M		
$\tau_{\text{мин}}$	C	$K \cdot 10^{-4}$	$\tau_{\text{мин}}$	C	$K \cdot 10^{-4}$	$\tau_{\text{мин}}$	C	$K \cdot 10^{-4}$
0	0,099858	—	0	0,049844	—	0	0,024940	—
10	0,099772	0,85	11	0,049785	1,09	12	0,024909	1,05
19	0,099688	0,89	16	0,049759	1,08	26	0,024873	1,03
23	0,099652	0,89	25	0,049721	0,99	29	0,024863	1,07
26	0,099624	0,90	32	0,049694	0,94	35	0,024850	1,03
30	0,099587	0,90	35	0,049683	0,93	41	0,024833	1,05
37	0,099534	0,88	37	0,049675	0,92	48	0,024819	1,02
40	0,099505	0,88	39	0,049659	0,95	51	0,024809	1,03
49	0,099431	0,87	41	0,049651	0,95	56	0,024798	1,02
			45	0,049634	0,94	61	0,024782	1,04
			46	0,049628	0,95	64	0,024779	1,02
$K_{\text{cp}} = 0,88 \cdot 10^{-4}$			$K_{\text{cp}} = 0,97 \cdot 10^{-4}$			$K_{\text{cp}} = 1,04 \cdot 10^{-4}$		

На рис. 2 представлена зависимость между $\ln K$ и $1/T$, которая весьма хорошо передается прямой линией.

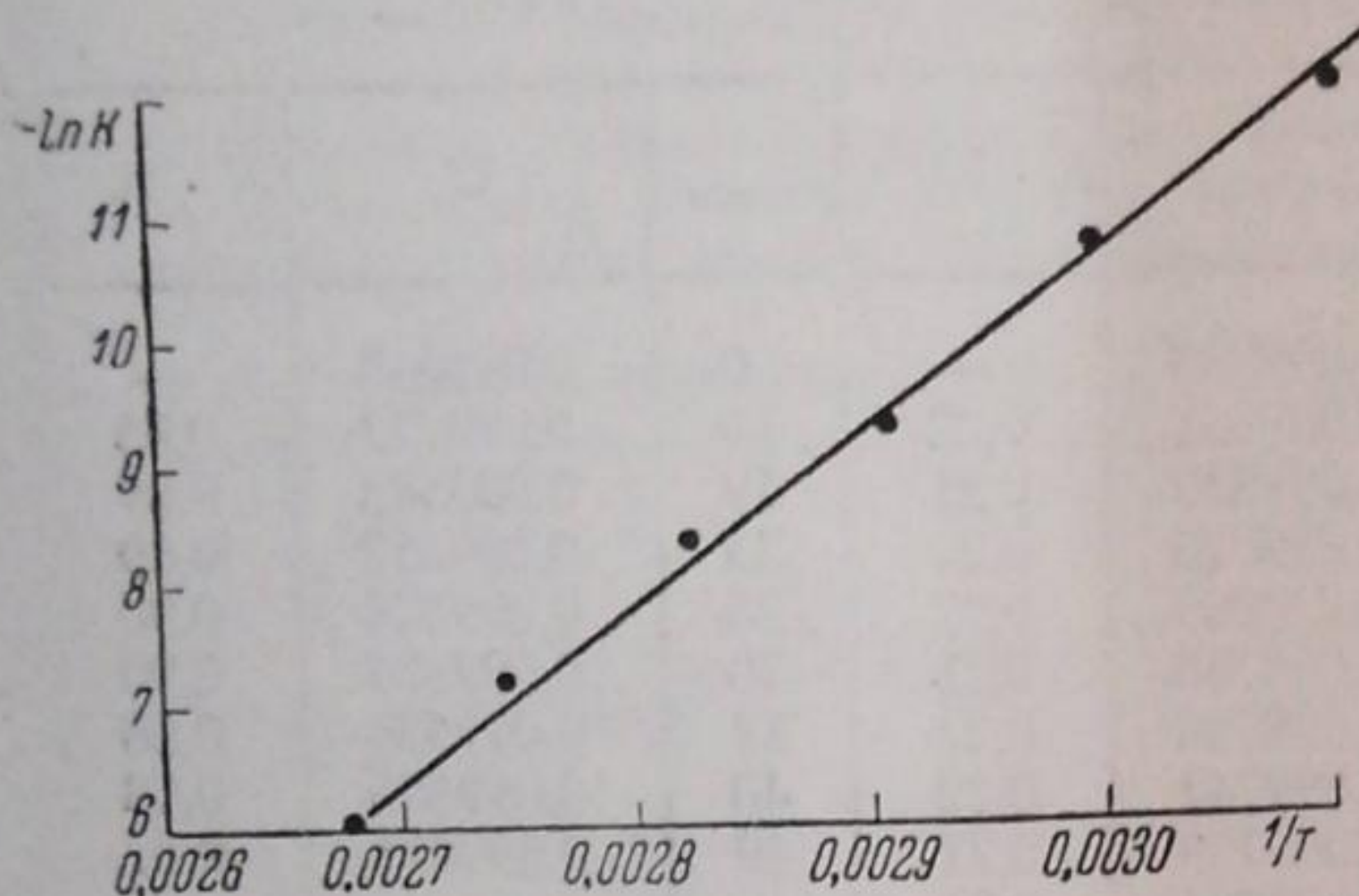


Рис. 2.

По температурной зависимости константы скорости нами была вычислена энергия активации данной реакции. Для десятимолярного раствора было найдено значение $E = 28\,400$ кал.

Выводы

1. Изучена скорость реакции изомеризации мочевины в десятимолярном водном растворе при температурах $50,0^\circ$; $60,0^\circ$; $70,2^\circ$; $80,5^\circ$; $90,6^\circ$ и $99,6^\circ$ в 0,05 и 0,025 моль растворах при $70,2^\circ$

по измерению электропроводности растворов.

2. Подтверждено, что эта реакция является мономолекулярной; вычислены константы скорости для указанных выше температур и концентраций.

Подтверждено также, что константа скорости несколько повышается по мере увеличения начального разбавления раствора.

3. Вычислена энергия активации реакции, оказавшаяся равной $28\,400$ кал.

Москва
Государственный институт азота

Поступило в редакцию
25 октября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Walker a. Wood, J. Chem. Soc., 77, 21, 1900.
2. Fawsitt, Z. physik. Chem., 41, 601, 1902.
3. Burrows a. Fawsitt, J. Chem. Soc., 105, 609, 1914.
4. Walker a. Hambly, J. Chem., Soc., 67, 746, 1895.
5. Walker a. Kay, J. Chem. Soc., 71, 489, 1897.
6. Warner a. Stitt, J. Am. Chem. Soc., 55, 4808 1933; Warner a. Warrick, *ibid.*, 57, 1494, 1935; Svirbely a. Warner, *ibid.*, 57, 1883, 1935; *ibid.*, 60, 330, 1938.
7. E. E. Walker, Proc. Roy. Soc., A 87, 540, 1912.
8. Dunstan a. Mussell, J. Chem. Soc., 99, 565, 1911; Patterson a. McMillan, *ibid.*, 93, 1041, 1908.
9. Goldschmidt, Z. Elektrochem., 11, 5, 1905.
10. Chattaway, J. Chem. Soc., 101, 170, 1912.
11. Werner, J. Chem. Soc., 117, 1046, 1920.
12. Moelwyn Hughes, The kinetics of reactions in solution, Oxford, 1933.

ЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

V. ЛИНЕЙНАЯ АДсорбция НА ДВУХМЕРНОМ КОЛЛОИДЕ ПАРАФИНА

Т. А. Краснова, П. Ф. Похил и Д. Л. Талмуд

Как было показано в предыдущем сообщении¹, для количественного измерения линейной адсорбции необходимо соблюдение двух основных условий: 1) двухмерный коллоид, служащий линейным адсорбентом, должен обладать большой степенью дисперсности и 2) адсорбируемое линейно-активное вещество должно находиться в монослое в газовом состоянии. В качестве двухмерного коллоида были взяты нерастворимые металлические мыла, агрегация которых в поверхностном слое с течением времени достигала определенного предела. В качестве адсорбируемого двухмерным коллоидом линейно-активного вещества был взят монослой метилового эфира тетрадекан-дикарбоновой кислоты, находящийся в газовом состоянии вплоть до поверхностного давления в 0,2 дин/см. Хотя в результате опытов удалось безупречно снять изотерму линейной адсорбции, однако оказалось, что степень дисперсности двухмерного коллоида металлических мыл сравнительно не велика², так что уже при минимальном измеримом поверхностном давлении монослоя эфира двухосновной кислоты адсорбция его молекул на линейной границе раздела достигала насыщения. Это не позволило выяснить экспериментально приложимость адсорбционного уравнения Лангмюра для характеристики зависимости между количеством линейно адсорбируемого вещества и концентрацией его в газовом монослое. Металлические мыла в качестве линейного адсорбента обладают еще тем недостатком, что они, в зависимости от величины рН, образуют „кислые“ мыла переменного состава³, а степень агрегации такого двухмерного коллоида сильно зависит от концентрации других ионов, присутствующих в растворе.

Все это побудило нас к поискам нового двухмерного коллоида, который не обладал бы описанными выше недостатками. Наиболее подходящим оказался двухмерный коллоид парафина, применение которого в качестве линейного адсорбента описано в первом сообщении⁴, хотя вследствие адсорбции не из газового монослоя тогда не удалось измерить количество линейно адсорбируемых молекул.

Недавно Харкинс⁵ изучил поверхностные слои из парафинового масла и нашел, что они образуют грубо дисперсную поверхностную эмульсию, частицы которой достигают величины 1—2 μ . Это объясняется коалесценцией капелек жидкого парафинового масла, ведущей к непрерывному укрупнению частиц. Процесс коалесценции капелек в поверхностном слое замедляется, когда вследствие роста уменьшается их подвижность и увеличивается расстояние между ними.

Если исключить коалесценцию частиц, то должен образоваться двухмерный золь с чрезвычайно большой степенью дисперсности. Исключить коалесценцию очень легко, если вместо жидкого парафинового масла взять твердый парафин.

Высокодисперсные двухмерные коллоиды парафина изготовлялись следующим образом. Тщательно очищенный парафин с точкой плавления 68—72° С растворялся в гексане. Несколько капель раствора, содержащих известное количество парафина, наносилось на водную

поверхность „весов“ Адама по одну сторону от подвижного барьера. После испарения растворителя на поверхности воды оставался неомогенный слой парафина. Степень агрегации молекул парафина достигала предельной величины в очень короткий промежуток времени. Это доказывает тем, что линейная адсорбция не уменьшалась по мере „старения“ двухмерного золя парафина.

В особых опытах двухмерные золи парафина подвергались ультрамикроскопическому исследованию с помощью кардиоидконденсора, вмонтированного через дно ванны под самую поверхность воды⁶. При этом оказалось, что огромное большинство частиц парафина меньше той величины, которая еще может быть обнаружена с помощью ультрамикроскопа. Только изредка можно обнаружить в поле зрения отдельные

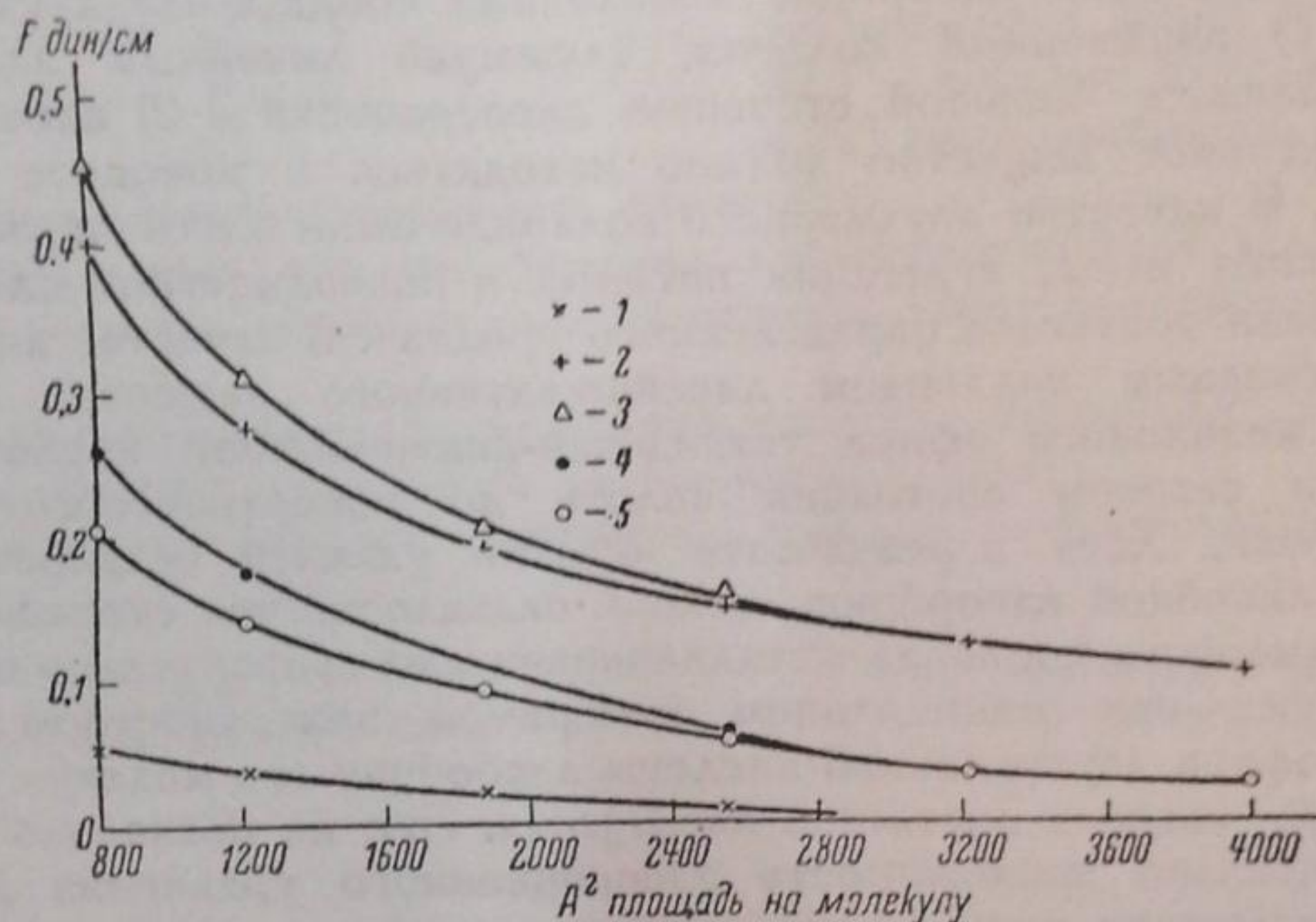


Рис. 1. 1 — кривая парафина на воде; 2 — кривая $F-A$ эфира на воде; 3 — суммарная кривая эфира на воде + парафин; 4 — кривая $F-A$ эфира на воде в присутствии парафина; 5 — кривая $F-A$ эфира на воде в присутствии парафина с вычетом давления парафина.

звездочки, может быть, относящиеся к частицам оседающей на поверхности воды пыли, полное удаление которой почти недостижимо в условиях опыта. Между тем при сильном сжатии парафинового слоя, когда частицы, повидимому, соприкасаются друг с другом, а, может быть, образуются даже многослойные куски, в ультрамикроскопе появляется картина сильно отражающей, твердой шероховатой поверхности.

Хорошим адсорбентом для линейной адсорбции может служить также двухмерный золь *p*-азоксианизола, получившийся совершенно так же, как и двухмерный золь парафина. В отличие от видимых в поле зрения ультрамикроскопа частиц парафина, очень сходных с частицами пыли, частицы *p*-азоксианизола кажутся в поле зрения отчетливо желтыми. Благодаря этому, удалось подсчитать количество пылинок, садящихся на водную поверхность в условиях опыта (в течение 20 мин.). Результаты оказались следующие: при увеличении в 680 раз в поле зрения в среднем из 35 отсчетов можно было уловить одну частицу; при сжатии поверхностного слоя вдвое в поле зрения можно было заметить две частицы пыли; при сжатии поверхностного слоя в 5 раз в поле зрения можно было в среднем уловить семь частиц пыли.

Результаты измерения линейной адсорбции на двухмерном коллоиде *p*-азоксианизола оказались совершенно аналогичными измерениям линейной адсорбции на двухмерном золе парафина.

Измерение линейной адсорбции производилось так. Вначале на водной поверхности „весов“ Адама получался разбавленный двухмерный золь парафина. Затем снималась кривая $F-A$ для этого двухмерного коллоида (кривая 1, рис. 1) (в области низких поверхностных давлений двухмерный золь парафина ведет себя строго обратимо, т. е. после сжатия, растягиваясь, дает ту же кривую). После этого на поверхность воды наносился слой 1—16-диметил-тетрадекан-дикарбонового эфира $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$, кривая $F-A$ для которого предварительно снималась на чистой воде (кривая 2, рис. 1).

Если бы линейная адсорбция вовсе не имела места, то кривая $F-A$ для эфира на золе парафина была бы суммарной кривых 1 и 2 (кривая 3, рис. 1). В действительности кривая $F-A$ для эфира на парафине лежит значительно ниже (кривая 4, рис. 1), свидетельствуя о значительной линейной адсорбции. Из данных этой кривой надо, однако, вычесть данные кривой 1 для поверхностного давления золя парафина. Тогда получаем кривую 5 (рис. 1), которая может быть названа изотермой линейной адсорбции.

Точное определение количества адсорбированных на линейной границе раздела молекул нерастворимого эфира может быть произведено только для поверхностных давлений $< 0,2$ дин/см, когда для идеального двухмерного газа

$$FA = RT.$$

Если выразить A в Å^2 на одну молекулу, то $R=1.372$, а RT при комнатной температуре (18°C) равно 400. Находя при определенном A разность поверхностного давления $F_1 - F_2$ из кривой 2 для эфира и кривой 5 для эфира на парафине, можно легко вычислить количество N линейно-адсорбированных молекул эфира на 1 см^2 двухмерного золя парафина:

$$N = \frac{1}{\frac{RT}{F_1 - F_2}}$$

В табл. 1 приведены соответствующие значения.

Из максимальной адсорбции можно вычислить длину линейной границы раздела. Она равна числу линейно-адсорбированных молекул, помноженному на сечение полярной группы одной молекулы: $2,5 \cdot 10^{12} \cdot 4,5 \cdot 10^{-8} = 1,12 \cdot 10^5 \text{ см} = 1,12 \text{ км/см}^2$.

Из табл. 1 видно, что при переходе от малых поверхностных концентраций эфира (когда площадь на одну молекулу очень велика) к большим концентрациям количество линейно-адсорбируемых молекул эфира возрастает, повидимому, стремясь к насыщению. Однако в исследованном диапазоне поверхностных концентраций, вплоть до самых больших, еще лежащих в области газового состояния монослоя эфира, захвачен только конечный отрезок кривой адсорбции, и рост количества линейно-адсорбированных молекул составляет только 20% от максимального количества адсорбированных молекул. Для получения всей кривой постепенного насыщения линейной границы раздела необходимо начать измерения от поверхностных концентраций в 3—4 раз меньших, а это требует соответствующего повышения чувствительности „весов“ Адама. Если, однако, экстраполировать значения поверхностного давления для кривой 2, то нетрудно убедиться в хорошем согласии также и экспериментального участка с адсорбционным уравнением Лангмюра.

Таблица 1

A	$F_1 - F_2$	N
1800	0,100	$2,5 \cdot 10^{12}$
2000	0,095	$2,4 \cdot 10^{12}$
2200	0,092	$2,3 \cdot 10^{12}$
2400	0,090	$2,25 \cdot 10^{12}$
2800	0,085	$2,1 \cdot 10^{12}$
4000	0,080	$2,0 \cdot 10^{12}$

Выводы

1. Описано получение двухмерных коллоидов парафина.
2. Ультрамикроскопическое исследование двухмерных коллоидов парафина доказывает их высокую степень дисперсности.
3. Измерена линейная адсорбция диметилового эфира тетрадекандикарбоновой кислоты на линейной границе раздела, образуемой периметрами частиц двухмерного золя парафина.
4. Из полученных данных относительно линейной адсорбции вычислено количество линейно-адсорбированных молекул и показано постепенное насыщение линейной границы раздела.

Ленинград
Институт физических и химических
исследований
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
23 ноября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, Т. И. Зильберман и Д. Л. Талмуд, Журнал физич. химии, 11, 519, 1938.
2. П. Ф. Похил, Т. И. Зильберман и Д. Л. Талмуд, Acta Physicochimica URSS, 7, 849, 1937.
3. Langmuir a. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 58, 284, 1936.
4. Д. Л. Талмуд, Б. А. Талмуд и С. Е. Бреслер, Журнал физич. химии, 4, 136, 1933.
5. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 59, 593, 1937.
6. Zocher u. Stiebel, Z. physik. Chem., A 147, 401, 1930.