

МАРТОВСКАЯ СЕССИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР

25—26 марта с. г. состоялось общее собрание Отделения химических наук, где были заслушаны следующие доклады:

1. Основы химической динамики — акад. Белорусской Академии Наук Н. С. Акулов.
2. Условия горения взрывчатой газовой смеси — д-р физ.-мат. наук Я. Б. Зельдович (Ин-т хим. физики АН СССР).
3. Топливо для скоростных дизелей — д-р хим. наук А. Д. Петров (Ин-т органич. химии АН СССР).
4. Синтезы полиадерных углеводов из бензантрона — чл.-корр. А. Е. Арбузов и Н. П. Гречкин (Казанский хим.-технол. ин-т им. Кирова).
5. Новые данные по синтезу β-аминокислот — чл.-корр. В. М. Родионов.
6. Исследования в области смешанных жирноароматических азосоединений — д-р хим. наук В. В. Феофилакт.

1. Основы химической динамики¹

Н. С. Акулов сообщил о том, как он, анализируя кинетику распада аустенита и сравнивая результаты ее анализа с данными А. С. Предводителя по дегидратации квасцов и Ерофеева по восстановлению нитридов железа в водороде, обнаружил качественное совпадение кинетических кривых для этих столь разнородных процессов. Во всех указанных случаях в течение некоторого времени — периода индукции — превращения не наблюдается, а затем превращение сразу начинает идти с заметной скоростью.

При анализе экспериментального материала, собранного и обработанного акад. Н. Н. Семеновым в его книге «Цепные реакции», по словам Н. С. Акулова, оказалось, что в ряде случаев кинетические кривые имеют такой же вид, как это было описано выше. По схеме Н. Н. Семенова, максимальная скорость реакции должна быть тогда, когда превратимась ровно половина вещества. Если же взять экспериментальные данные Бона и Хилла (1931 г.) по окислению этана, то для них максимум скорости лежит близко к началу превращения и вся кривая очень близка к кривой, наблюдаемой при фазовых превращениях.

Подобная общность протекания процессов должна, повидимому, указывать на общность механизма фазовых и химических превращений; как в случае фазовых превращений имеются два процесса — зарождение центров кристаллизации и их дальнейший рост, так и в случае химической реакции должны быть тоже два процесса. Аналогом второго процесса в химии является автокатализ; аналогом первого процесса должно являться самопроизвольное зарождение центров превращения — автогенезис, по терминологии докладчика.

Если обозначить через α относительное количество прореагировавшего вещества, то скорость реакции $\frac{dx}{dt}$ есть сумма этих двух процессов:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{кат}} + \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{генет}} = kx(1-\alpha) + gt \frac{dx}{dt}(1-\alpha). \quad (A)$$

Явное выражение для скорости автогенезиса $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{генет}} = gt \frac{dx}{dt}(1-\alpha)$ обосновывается следующими положениями: 1) в периоде индукции должна нарастать со временем «химическая неустойчивость» системы (множитель t) и 2) автогенезис должен прекращаться, когда скорость реакции обращается в нуль (множитель $\frac{dx}{dt}$). Коэффициенты g и k полагаются равными для того, чтобы не вводить лишних эмпирических постоянных, или исходя из того, чтобы в начальной стадии реакции автокатализ и автогенезис совпадали.

¹ Составлено О. М. Тодес.

Кроме этого вывода, опубликованного подробнее в книге¹, Н. С. Акулов в докладе изложил второй вывод своего основного уравнения (А), базирующийся, по его словам, на основных представлениях теории цепных реакций и коренным образом исправляющий выводы последней. Рассматривая цепную реакцию соединения водорода с хлором и определяя длину цепи как число ее звеньев, он утверждает, что длина цепи, следовательно, пропорциональна концентрации конечных продуктов.

С другой стороны, число цепей, существующих в данный момент, пропорционально мгновенной концентрации промежуточных продуктов n . Полагая скорость реакции пропорциональной концентрациям исходных и промежуточных продуктов

$$\frac{dx}{dt} \approx n(1 - \alpha), \quad (1)$$

для определения концентрации последних Н. С. Акулов вводит среднюю по времени концентрацию

$$\bar{n} = \frac{1}{t} \int_0^t n dt. \quad (2)$$

Далее вводится понятие о средней по времени длине цепи

$$\bar{l} = \frac{L}{\bar{n}}, \quad (3)$$

где $L = L_0 \cdot \alpha$ есть полная (а не относительная) концентрация продуктов реакции. Подставляя (2) и (3) в (1), имеем

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{d}{dt}(\bar{n}l)(1 - \alpha) = L_0 \frac{d}{dt} \left(\frac{\alpha t}{\bar{l}} \right) (1 - \alpha). \quad (4)$$

Отсюда, если положить среднюю длину цепи $\bar{l}$ постоянной, мы получим

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{L_0}{\bar{l}} \frac{d}{dt}(\alpha t)(1 - \alpha) = \frac{L_0}{\bar{l}} \left(\alpha + t \frac{d\alpha}{dt} \right) (1 - \alpha),$$

т. е. формулу (А), полностью совпадающую, по мнению автора, с опытом. Если отвлечься теперь от методов вывода основной формулы (А), то для получения нового закона химической динамики можно ограничиться одним постулатом, что «во всех случаях скорость автокатализа относится к скорости автогенезиса как α к $t \frac{d\alpha}{dt}$ ».

В случае гетерогенных реакций с показателем ν , это отношение будет

$$\alpha^\nu : t \frac{d\alpha^\nu}{dt}.$$

Получающаяся из (А) интегральная формула

$$\frac{t}{\tau} = -\frac{1}{\alpha} \lg(1 - \alpha) \quad (5)$$

очень проста, содержит лишь одну эмпирическую константу $\left(\tau = \frac{1}{k} \right)$ и объясняет, по словам докладчика, все наиболее важные и принципиальные особенности, которые существуют в ходе химических реакций. Для подтверждения этого положения докладчик продемонстрировал собранию экспериментальные кривые, взятые из работ Бона и Хилла по окислению этана, Кена и Кордеса по фотохимическому хлорированию метана, и кривую, составленную по данным Миркина, для распада аустинита. Все эти кривые количественно хорошо согласуются с теоретическими кривыми Н. С. Акулова.

Доклад вызвал оживленную дискуссию.

А. А. Ковальский, анализируя экспериментальные данные, приведенные докладчиком, указал, что из кривых Бона Н. С. Акулов и в своей книге и в докладе привел для сравнения со своей формулой ту серию, которая была дана Боном лишь в виде рисунков. По этим рисункам трудно судить, где находится максимум скорости — при половине превращения, как это должно быть по автокаталитической схеме, или в самом начале, как это следует из схемы докладчика. В этой же статье Бона приведены кривые, подвергавшиеся более тщательному исследованию с химическим анализом продуктов. Эти кривые симметричны.

Как известно, само понятие периода индукции не является чем-то вполне определенным, а зависит от степени точности методики измерения.

По формуле Акулова, задание величины этого периода индукции полностью и однозначно определяет весь дальнейший ход превращения. В качестве примера

¹ См. Н. С. Акулов, Основы химической динамики, изд. МГУ, 1941.

Козальским были приведены кривые кинетики окисления водорода и сероводорода, а которых соответствующим изменением масштаба времени периоды индукции были совмещены. Оказалось, однако, что дальнейший ход превращения в этих случаях не совпадает и кривые очень резко расходятся (фиг. 1).

Для более быстрой проверки сходимости теории с опытом может служить введенный Н. С. Акуловым критерий

$$A = \left(\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} t \right)_{\alpha=1} = 2.25$$

который, по схеме докладчика, должен точно равняться 2,25. Расчет, произведенный Н. С. Акуловым, по данным Хиншельвуда, для окисления метана, дал для A значение 2,2. Однако если взять остальные кривые, полученные Хиншельвудом, то для них A меняется от 3,1 до 3,6. В той же статье Хиншельвуда приведены данные по окислению метилового спирта и формальдегида, для которых вычисленный критерий A оказывается колеблющимся от 1 до 1,2.

Далее А. А. Ковальский продемонстрировал собранную таблицу, в которой были собраны вычисленные им значения A для самых различных реакций, по данным разных авторов. Оказалось, что эта величина может принимать значения от 0,5 до 10 и закономерно меняется с температурой, составом смеси и условиями реакции. Этот факт находится в полном противоречии с основными положениями докладчика и легко объясняется с точки зрения цепной теории.

М. И. Темкин и М. Б. Нейман остановились на явно тенденциозной обработке Акуловым данных Неймана по окислению пентана (дополнение 2-е в книге Н. С. Акулова, стр. 86). Во-первых, оказалось, что теоретическая кривая, приведенная Н. С. Акуловым для сравнения с кривой концентрации перекиси, не совпадает с его же собственной формулой. Если же провести эту кривую точнее, то она значительно сильнее отклоняется от экспериментальной кривой. Во-вторых, в работе М. Б. Неймана на том же чертеже была приведена кривая превращения другого промежуточного продукта окисления — альдегида. Эта кривая качественно отличается от предсказанной Акуловым зависимости концентрации промежуточных продуктов от времени и была им поэтому в книге просто опущена.

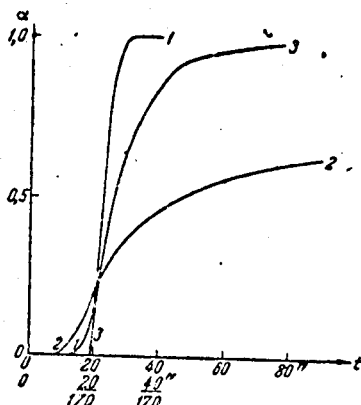
М. Б. Нейман остановился дополнительно на зависимости скорости реакции от предвзятительно вносимой затравки — величины α_0 по терминологии Н. С. Акулова. Согласно последнему, время 50%-ного превращения при малой затравке ($\alpha_0 \leq 1$) должно линейно укорачиваться при увеличении α_0 . Из автокаталитической же схемы следует линейная зависимость времени 50%-ного превращения от логарифма величины затравки. Экспериментальные результаты по влиянию очень малых добавок перекиси на кинетику окисления этана и пропана, продемонстрированные М. Б. Нейманом собранию, прекрасно подтверждают вторую из этих зависимостей.

О. М. Тодес в начале своего выступления выдвинул ряд весьма веских возражений против обоих математических выводов, изложенных докладчиком.

Если отвлечься от методов вывода уравнения (А) и принять последнее за постулат, то из него вытекают два совершенно невероятных следствия, о которых автор, повидимому, не подозревал.

1) Уравнение (А) имеет две интегральные кривые, изображенные на фиг. 2, которые пересекаются в особой точке $t = \tau$. Никаких оснований для перехода с одной кривой на другую нет, и, как указывает сам автор, может оказаться, что α останется равным нулю и при $t > \tau$. Если, однако, во время течения процесса флюктуационно возникнет или будет внесен извне конечный продукт, то, как показано на фиг. 2, при $t < \tau$ этот продукт, автокатализируя реакцию, начнет увеличиваться в количестве по кривой 1. Если же этот процесс произойдет при $t > \tau$, то конечный продукт будет не нарастать, а, наоборот, распадаться (кривая 2). Любопытно выглядит «химическая неустойчивость», которая до $t = \tau$, по Акулову, нарастала, а при $t > \tau$ неожиданно пропала!

2) Кинетика накопления промежуточных продуктов по Акулову противоречит закону сохранения материи.

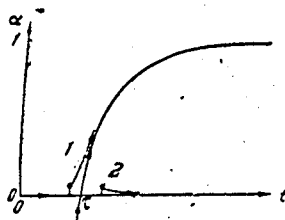


Фиг. 1

- 1—окисление H_2 , по Ковальскому
2—окисление H_2S , по Эмануэлю
3—теоретическая кривая Акулова

И. Я. Френкель отмечает, что введенное Н. С. Акуловым понятие о нарастающей со временем и не могущей быть измеренной неустойчивости не имеет ни физического, ни химического смысла. Вся теория, предлагаемая Н. С. Акуловым, является чисто метафизической.

Д. А. Франк-Каменецкий, отвечая на обвинения в математических ошибках, выдвинутых Н. С. Акуловым в его книге и тезисах доклада против цепной теории, указал, что эти обвинения основаны на элементарных недоразумениях. Вычисляя скорость стационарной реакции, мы, действительно, иногда приходим к выводу, что она равна бесконечности или даже отрицательна. Это, однако, не является недостатком метода или математической ошибкой, а просто указывает на то, что в данном



Фиг. 2

случае реакция перестает быть стационарной. Точно так же в теории колебаний при вычислении частоты колебаний последняя иногда оказывается комплексной или даже мнимой. Как известно, это опять-таки связано не с математическими ошибками, а с тем, что в данном случае процесс перестает быть чисто колебательным, а начинает затухать.

Акад. Н. Н. Семенов с сожалением отметил, что, несмотря на то, что современная химическая кинетика в значительной степени создавалась у нас в Советском Союзе, она не пользуется популярностью в таком центре, как Московский университет, издавший книгу Н. С. Акулова, которая является плодом чистейшего недоразумения. Математические недоразумения, возникшие у Н. С. Акулова при первом знакомстве с цепной теорией, столь элементарны, что их надо не дискутировать, а просто разъяснять.

Теория цепных реакций в настоящее время значительно продвинулась вперед. Мы знаем, что реакцию всегда ведут несколько активных нестойких промежуточных веществ. Кинетика всего процесса описывается не одним, а совокупностью нескольких уравнений, содержащих большое число констант, много больше даже, чем число различных веществ, ведущих реакцию. Однако, несмотря на такое многообразие, в начальной стадии процесса возможны лишь два случая. Либо очень быстро устанавливается квазистационарный режим и скорость далее медленно падает по мере израсходования исходных продуктов, либо стационарный режим оказывается невозможным, и концентрации всех получающихся веществ начинают экспоненциально возрастать. В этом случае начальная стадия реакции всегда автокаталитична. При значительных выгораниях скорость процесса может вести себя по-разному, во всяком случае получаются S-образные кривые, а максимум скорости может оказаться как раньше, так и позже половины превращения. Для значительной группы реакций он оказался лежащим почти точно посередине. Дальнейший путь развития химической кинетики заключается в изучении природы активных центров реакции и создании своеобразной химии промежуточных продуктов. Предлагаемый Н. С. Акуловым путь чисто формального описания и отказа от всяких моделей является методологически неправильным и философски вредным.

В своем заключительном слове акад. Н. С. Акулов отметил, что не все специалисты относятся столь резко отрицательно к его теории, как это было здесь на собрании. Московские профессора А. А. Баландин и Кобозев, напротив, отнеслись весьма одобрительно к его идеям.

Возражая А. А. Ковальскому, Н. С. Акулов пытался утверждать, что из таблицы, приведенной первым для величины A , надо исключить данные самого Ковальского, ибо последние сняты в условиях, когда идут консекитивные реакции и давление потом снова падает¹. Если же исключить эти данные и некоторые другие советских авторов и взять среднее арифметическое значение A из остальных данных, то оно

¹ А. А. Ковальский с места указал, что его данные получены не с углеводородами, а с окислением водорода, где давление все время падает, получается вода, и нет никаких последующих реакций.

близко к 2,5. По цепной же теории, по мнению Н. С. Акулова, А должно было бы меняться в очень широких пределах — от нуля до бесконечности.

Отвечая М. Б. Нейману и М. И. Темкину, докладчик утверждал, что ошибка, допущенная им в книге, количественно невелика и возможно, что за нее ответственен просто чертежник. В его теории впервые поставлен и разрешен вопрос о кинетике промежуточных продуктов, и поэтому небольшие ошибки не являются существенными.

Что касается положения максимума скорости, то при учете дополнительных параметров (автокаталитические нарушения, гетерогенность), произведенном в конце

книги Н. С. Акулова, этот максимум может передвигаться к $\alpha = \frac{1}{2}$.

Не отвечая на остальные возражения, приводившиеся в прениях, Н. С. Акулов перешел к дальнейшему нападению на цепную теорию и книгу акад. Н. Н. Семенова «Цепные реакции».

Итоги дискуссии подвел председательствующий акад. А. Н. Фрумкин.

1) В работе Н. С. Акулова выдвинут постулат об одинаковом протекании всех химических реакций, имеющих период индукции. Для химика это предположение столь же невероятно, как предположение о том, что все химические соединения кристаллизуются в одной и той же решетке. Поэтому линия развития работ по химической кинетике, упор на изучение настоящего химизма процесса, взятые Институтом химической физики, являются правильными, а линия, намечаемая Н. С. Акуловым, является методологически ошибочной.

2) Формула Н. С. Акулова, повидимому, далеко не так хорошо передает опытные данные, как это могло показаться на основании изложения докладчика.

3) Нападки на ряд мест в книге акад. Н. Н. Семенова свидетельствуют лишь о том, что акад. Н. С. Акулов не разобрал некоторых сравнительно простых вещей.

Поэтому для детализации вопроса о том, в какой мере опытные данные могут быть описаны уравнением Акулова, акад. А. Н. Фрумкин предлагает поручить редакции «Журнала физической химии» на своих страницах открыть дискуссию по книге Н. С. Акулова и на основании этой дискуссии подвести окончательные итоги.

2. Условия горения взрывчатой газовой смеси

Я. Б. Зельдович сообщил, что за последние годы теория распространения взрыва, благодаря работам, проводившимся в Институте химической физики, получила дальнейшее развитие.

Согласно старым, классическим представлениям (Ле-Шателье, Михельсон), при сгорании одного слоя вещества нагревается другой слой за счет выделяющегося тепла, доводя последний до воспламенения. Качественно эти представления правильно передают процесс горения смеси.

Но в пламени химическая реакция идет очень быстро, воспламенение происходит при температуре гораздо более высокой, чем та, которая обычно указывается в таблице. Оказывается, что почти вся химическая реакция идет при температуре, близкой к окончательной температуре горения; удаётся скорость движения пламени по горючей смеси, выражаемую метрами в секунду, связать со скоростью химической реакции, т. е. с числом молекул, ежесекундно подвергающихся превращению в единице объема, в котором идет реакция.

Известно, что при содержании 15% CO в воздухе смесь сгорает вся при зажигании в одной точке, при содержании же 10% CO пламя не распространяется по смеси. Скорость пламени непрерывно зависит от состава; можно было бы одинаково вычислить скорость и для первой смеси (15%), которая горит, и для второй смеси (10%) — в действительности не горящей.

Более 100 лет назад Дэви изобрел шахтерскую безопасную лампу, в которой пламя горит за плотной медной сеткой и не воспламеняет окружающую взрывчатую атмосферу. Таким образом пламя не проходит через узкие отверстия в сетке.

Действие огнепреградителей основано на том, что пламя гаснет, отдавая тепло поверхности сетки, зерен гравия или металла. Чем более узки промежутки, тем быстрее должно быть пламя, чтобы суметь проскочить через них. Теория приводит к некоторому минимальному значению произведения скорости пламени, ширины щелей (пор) и давления, при котором еще возможно проникновение пламени.

Чем шире поры или трубки, тем медленнее может быть пламя, тем шире область концентрации взрывчатых смесей, способных гореть, потому что в широкой трубке стенки дальше поверхность их относительно (на единицу объема) меньше, следовательно, меньше потери тепла от пламени в момент горения. Но это расширение не беспредельно. В широких трубках, как бы мало тепла ни забирали стенки, остается другой источник потерь — отдача тепла инфракрасным (термическим) излучением продуктов горения. Для широких труб оно является решающим, изучение это хорошо изучено; зная его, мы смогли независимо вычислить минимальные скорости, с которыми еще может распространяться пламя (не меньше нескольких сантиметров