ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 2, 1966

УДК 542.943+546.11+546.21+546.221.1

Изучение поведения атомов водорода и кислорода и продуктов реакции методом ЭПР в разреженном пламени сероводорода

Г. А. Сачян и А. Б. Налбандян

Изучены разреженные пламена сероводорода методом ЭПР. Установлена зависимость изменения концентрации атомов водорода и кислорода, а также продуктов реакции (SO_2 и H_2O) от состава реагирующей смеси. Показано, что при отсутствии полного выгорания появляется новый продукт. Рассмотрено влияние добавок *н*-бутана на нижний предел воспламенения сероводорода.

С применением ЭПР для изучения механизма химических реакций в газовой фазе [1—3] становится возможным более подробное изучение некоторых цепных разветвленных реакций. Окисление сероводорода относится к реакциям, протекающим по цепному разветвленному механизму. Изучение этого процесса Фаркасом [4], Томсоном и Келандом [5] показало, что реакция протекает медленно в широком интервале давлений и температур и только в определенных условиях переходит во взрыв. Шантаровичем и Яковлевым [6] показано наличие полуострова воспламенения для смесей $H_2S + O_2$. В пламени сероводорода методом оптической спектроскопии обнаружены следующие промежуточные соединения — SO, OH, S_2 [7].

Медленное окисление сероводорода широко исследовалось Эмануэлем [8]. Им установлен ряд закономерностей протекания процесса в этих условиях. Открыто образование больших концентраций радикалов SO в медленной реакции. При изучении окисления сероводорода в квазиадиабатических и квазиизотермических условиях методом флешфотолиза [9] в спектре реагирующей смеси были обнаружены SH, OH, S_2O_2 и SO_2. Радикал SO в этих условиях не был обнаружен. Масс-спектрометрическое [10] исследование медленного окисления сероводорода показало наличие S_2O, причем все закономерности, наблюденные для поведения частиц SO [8], были установлены для поведения S_2O. Было показано также, что в начале медленной реакции накапливается молекулярный водород, который расходуется во время воспламенения.

Является очень важным исследование реакции окисления сероводорода методом ЭПР, позволяющим регистрировать свободные атомы и радикалы и изучать их роль в процессе. Ранее, нами методом ЭПР были обнаружены в пламени сероводорода атомы водорода, кислорода и двухатомные радикалы OH и SO [5, 7]. Замечено, что

SO возникает в начале пламени, концентрация его постепенно уменьшается вдоль зоны пламени и становится равной нулю в конце зоны. Напротив, концентрация радикалов OH в начале зоны пламени очень мала, она возрастает вдоль нее и достигает максимального значения в конце пламени.

Для окисления сероводорода в литературе приводится ряд механизмов, в частности [11]. Однако, атомам водорода во всех схемах уделяется малая роль, либо они вообще не рассматриваются. В наших работах [2, 3] показано, что атомы водорода присутствуют в больших концентрациях и, следовательно, должны играть серьезную роль в механизме процесса.

В настоящей работе сделана попытка найти зависимость между концентрациями атомов водорода и кислорода и продуктами реакции.

Методика эксперимента

Исследования проводились на ЭПР-2 Института Химической Физики АН СССР. При этом использовался цилиндрический резонатор с типом волны H_{011}. Сероводород получался из сернистого железа и тщательно очищался от примесей. Кислород осушался от влаги при температуре сухого льда, а сероводород при температуре —60, —70°C. Опыты проводились на вакуумной струевой установке. Для получения пламени внутри резонатора использовалась кварцевая трубка с внутренним диаметром 8 *мм* и длиной 60 *мм*. Обогрев осуществлялся платиновыми проволочками, расположенными перпендикулярно электрическому составляющему полю СВЧ [12]. Температура измерялась термопарой, расположенной между кожухом и стенкой реактора. Реактор предварительно обрабатывался плавиковой кислотой, а затем тетраборатом калия.

Сероводород и кислород смешивались до реактора. Температура в реакторе была относительно высокой —600°, т. к. лишь при этом удается получить пламя в широком интервале изменения соотношения сероводород/кислород.

Продукты реакции вымораживались в стеклянных ловушках, погруженных в жидкий азот. Для разделения продукты размораживались в известный объем и их количество определялось по давлению. Размораживание производилось для H_2S при температуре —90°, для SO_2 при температуре —30°, остаток (вода) размораживался при комнатной температуре.

Опыты проводились при давлениях реагирующей смеси 5 и 10 *мм* рт. ст. При давлениях в 5 *мм* рт. ст. реагирующая смесь подавалась со скоростью 20 $см^3$/мин, а при давлениях в 10 *мм* — со скоростью 40 $см^3$/мин. Образующаяся в процессе горения сера оседала на холодных стенках кварцевой трубки после выхода из реактора.

Результаты опытов и их обсуждение

На рисунке представлены результаты опытов при давлении реагирующей смеси 5 *мм* рт. ст. На оси ординат отложены концентрации продуктов реакции и атомов H и O, а на оси абсцисс — состав реагирующей смеси. Из рисунка видно, что при всех изученных соотношениях $\alpha = \frac{[H_2S]}{[H_2S] + [O_2]}$ концентрация атомарного водорода больше концентрации атомарного кислорода. С увеличением содержания сероводорода в реагирующей смеси концентрация атомарного кислорода растет и достигает максимального значения при $\alpha = 0{,}2$, затем монотонно уменьшается. При $\alpha > 0{,}45$ концентрация атомов O становится ниже чувствительности прибора.

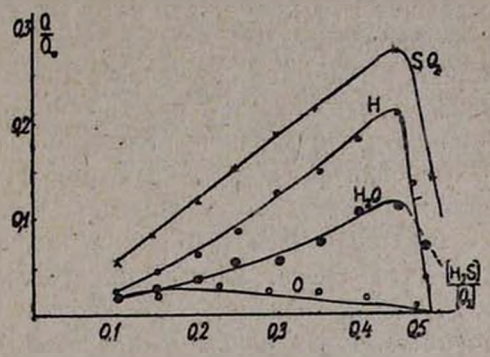

Рис. Зависимость концентрации SO_2, H_2O, H, O от состава реагирующей смеси при давлении исходной смеси 5 *мм*. рт. ст. На оси ординат отложены отношения полученного продукта Q к количеству реагирующей смеси Q_0. Максимальная концентрация атомов водорода $\sim 10^{15}$ частиц/*см*^{3}, атомов кислорода $\sim 10^{14}$ частиц/*см*^{3}.

Концентрация атомарного водорода растет с $\alpha = 0{,}1$ до $\alpha = 0{,}45$, затем резко падает.

Количество образовавшегося SO_2 сначала растет до $\alpha = 0{,}45$, а затем начинает резко падать. Аналогично SO_2 изменяется концентрация второго продукта реакции — H_2O. Вплоть до $\alpha = 0{,}45$ в продуктах реакции сероводород не обнаруживается. Интересно отметить, что цвет пламени изменяется с изменением состава реагирующей смеси. Так, при $\alpha > 0{,}4$ цвет пламени синий $\left($окраска усиливается с уменьшением соотношения $\frac{[H_2S]}{[O_2]}\right)$, при α близких к 0,4—0,45 фиолетовый, а при $\alpha > 0{,}45$ пламя становится беловатым. Интересным является также тот факт, что при переходе цвета пламени от фиолетового к белому происходит резкое уменьшение концентраций атомов водорода и кислорода. В этих условиях в продуктах реакции появляется новое вещество красновато-желтого (рыжего) цвета, которое при удалении жидкого азота меняет окраску в лимонно-желтый цвет. Это вещество наблюдалось Кондратьевым при окислении CS_2 [13]. Автор полагает, что им является радикал SO.

В наших опытах с широким реактором, который заполнял весь объем резонатора, в пламени зарегистрирован спектр SO (3) при $\alpha < 0{,}4$. При этом в продуктах реакции снова обнаруживается отмечен-

ное выше вещество красновато-желтого цвета и невыгоревший сероводород.

При соотношениях $\frac{[H_2S]}{[H_2S]+[O_2]}$ от 0,45 до 0,5 в продуктах реакции обнаруживается вместе с красновато-желтым продуктом невыгоревший H_2S, количество которого увеличивается с обогащением смеси сероводородом. Для установления роли атомарных водорода и кислорода в процессе окисления сероводорода рассматривалось влияние добавок *н*-бутана на нижний предел воспламенения сероводорода. Известно, что добавки углеводородов смещают нижний предел воспламенения из-за реакций атомов H и O с этими веществами [14]. В наших опытах на статической установке к исходной смеси состава $\alpha = 0{,}4$ добавлялся *н*-бутан в количествах 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 3% от общей смеси. Опыты проводились в сбласти температур 450—500°. Воспламенения производились в сосуде диаметром 30 *мм*, обработанном плавиковой кислотой. Было установлено,что с повышением содержания *н*-бутана предел воспламенения повышается. При исследовании 3% *н*-бутана в реагирующей смеси воспламенение не имеет места.

Следует отметить, что с увеличением содержания добавленного *н*-бутана цвет пламени переходит от фиолетового к беловатому и уже при добавках 2% *н*-бутана пламя имеет беловатый цвет.

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 27 XII 1965

ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՌԵԶՈՆԱՆՍԻ ՄԵԹՈԴՈՎ ԾԾՄԲԱԶՐԱԾՆԻ ՆՈՍՐԱՑՐԱԾ ԲՈՑՈՒՄ ԱՏՈՄԱՅԻՆ ՋՐԱԾՆԻ ՈՒ ԹԹՎԱԾՆԻ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԻ ՎԱՐՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. Սաչյան և Ա. Բ. Նալբանդյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Այս ռեակցիան տարբեր մեթոդներով ուսումնասիրվել է բազմաթիվ անգամ և առաջարկվել են ռեակցիայի բազմաթիվ մեխանիզմներ։ Այդ բոլոր մեխանիզմներում ատոմային ջրածնին շատ փոքր դեր էր վերագրվում, կամ անտեսվում էր նրա դերը։ Էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսի մեթոդով կատարված մեր նախորդ աշխատանքներում հայտնաբերել ենք ատոմային ջրածնի, ատոմային թթվածնի և SO ու OH ռադիկալների մեծ կոնցենտրացիաներ, որոնց առկայությունը բոցում խոսում է նրանց էական դերի մասին։

Այս աշխատանքում ուսումնասիրել ենք ռեակցիայում ատոմային ջրածնի, ատոմային թթվածնի և գոյացող պրոդուկտների վարքը տարբեր

H_2S/O_2 հարաբերությունների դեպքում $T=600°C$ և $P=5$ և 10 մմ պայմաններում։ Նկատել ենք, որ ատոմային ջրածնի կոնցենտրացիան միշտ մեծ է ատոմային թթվածնի կոնցենտրացիայից։ Վերջինիս առավելագույն կոնցենտրացիան հավասար է $\sim H_2S/O_2=0{,}2$, իսկ ատոմային ջրածնինը՝ $\sim H_2S/O_2=0{,}46$։ $H_2S>0{,}45$ արժեքից հետո այդ մասնիկների կոնցենտրացիաները շատ արագ դառնում են աննկատելի։ Ռեակցիալի պրոդուկտներն ավելանում են $H_2S/O_2=0{,}1$-ից մինչև իրենց առավելագույն արժեքը, որը տեղի է ունենում, երբ $H_2S/O_2\approx 0{,}45$, որից հետո շատ արագ նվազում են։ $H_2S/O_2>0{,}45$ դեպքում առաջանում է մի նոր պրոդուկտ, որն, ըստ երևույթին, առաջանում է ռեակցիալի ընթացքում գոյացող SO-ից։

Ցույց է տրված, որ N_2-բուտանը ուժեղ ազդում է ծծմբաջրածնի բոցի ներքին սահմանի վրա։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. Д. Цветков, В. Н. Панфилов, В. В. Воеводский,* Кинетика и катализ **1**, 333 (1960); *В. В. Азатян, В. Н. Панфилов, А. Б. Налбандян,* Кинетика и катализ **2**, 295 (1961); *В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, Б. В. Ожерельев,* ДАН СССР, **141**, 129 (1961); *В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон, В. Н. Кондратьев, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР **164**, 1142 (1964); *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Э. Н. Саркисян,* ДАН СССР, **158**, 179 (1964).
2. *Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян,* Из. АН СССР, сер. хим. 1964, 1341.
3. *Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян, Г. А. Сачян,* ДАН СССР, **163**, 927 (1965).
4. *L. Farkas,* Z. Elektrochem. **37**, 670 (1931).
5. *H. Thompson, N. Kelland,* J. Chem. Soc. 1931, 1809.
6. *В. Яковлев, П. Шантарович,* Acta physicochimica URSS **6**, 71 (1937).
7. *F. Walday,* Proc. Roy. Soc. (London) A **132**, 320 (1931).
8. *Н. М. Эмануэль,* ЖФХ **14**, 863 (1940); **19**, 15 (1945).
9. *R. G. W. Norisch, A. P. Zeelenberg,* Proc. Roy. Soc. A **240**, 293 (1957).
10. *D. G. H. Marsden,* Canad. J. chem. **41**, 2607 (1963).
11. *Н. Н. Семенов,* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1958.
12. *А. М. Чайкин,* Приборы и техника эксперимента **6**, 178 (1963).
13. *В. Н. Кондратьев,* ЖФХ **9**, 1260 (1939).
14. *А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский,* Механизм окисления и горения водорода, АН СССР, Ленинград—Москва, 1949.