

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.127+542.943+546.11

ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ HO_2 В МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ
 ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕЖДУ ВТОРЫМ И ТРЕТЬИМ
 ПРЕДЕЛАМИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТОДОМ ЭПР

По гипотезе Льюиса и Эльбе [1], принятой в настоящее время всеми, наличие второго предела воспламенения водорода с кислородом связано с объемным обрывом цепи в реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$. В результате этой реакции активный атом водорода заменяется на менее активный радикал HO_2 . Последний в условиях, близких ко второму пределу самовоспламенения, успевает диффундировать к стенке реакционного сосуда и рекомбинировать на ней. Быстро растущая с ростом давления и температуры реакция между вторым и третьим пределами связывается с реакциями $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$ [1] и $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ [2]. По установившейся схеме горения водорода в этих работах рассчитаны возможные концентрации радикалов HO_2 , которые должны возникнуть в ходе медленной реакции между вторым и третьим пределами при изменении давления и температуры, а также состава реагирующих смесей и диаметра реакционного сосуда. Однако до последнего времени при горении H_2 радикалы HO_2 никем не были экспериментально обнаружены. В предыдущих работах впервые было установлено образование HO_2 внутри полуострова самовоспламенения [3], а также в ходе очень медленной реакции под первым пределом [4]. В первой из них была применена методика, позволяющая выделить радикалы HO_2 из системы; в которой имелись в большом количестве все типы активных частиц, осуществляющих горение водорода—атомы водорода и кислорода, а также радикалы OH и HO_2 . В настоящем сообщении мы применили указанную методику для обнаружения радикалов HO_2 , образующихся в реакции, которая протекает между вторым и третьим пределами. Опыты проводились в струе водорода с кислородом при давлениях от 250 до 600 мм рт. ст. и температурах 550—600°. Реакторами служили кварцевые и молибденовые цилиндрические трубки диаметром 30 и 15 мм, длиной 30 см. Использовались реакционные сосуды, обработанные борной кислотой. В отличие от описанной ранее методики, вымораживанию на охлаждаемой жидким азотом поверхности подвергалась лишь очень небольшая доля газов, отсасываемых из реакционного сосуда через узкий капилляр. Вымороженный продукт анализировался методом ЭПР.

В описанных условиях удалось обнаружить очень большие количества радикалов HO_2 . Проведенными качественными опытами установлено, что скорость образования HO_2 сильно возрастает как с ростом давления, так и температуры. Изменение состава смеси также приводит к изменению скорости накопления HO_2 . Скорость накопления HO_2 вначале растет с увеличением концентрации водорода в смеси, затем, после достижения максимального значения, имеет место спад. Увеличение диаметра сосуда при сохранении времени контакта постоянным приводит к росту сигнала ЭПР радикала HO_2 . Полученные первые данные находятся в полном согласии с теорией.

Г. А. САЧЯН
И. К. ШАХНАЗАРЯН
А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 25 III 1969

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, Изд. "Мир", Москва, 1968.
2. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, М.-Л., 1949.
3. Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 185, 647 (1969).
4. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, (в печати).