



лоты в струе составляло 0,24%. Видно, что при одинаковом времени контакта процент распавшейся перекиси с повышением температуры возрастает. По максимальным скоростям распада перекиси была оценена энергия активации гетерогенного распада  $E = 5 \pm 2$  ккал/моль.

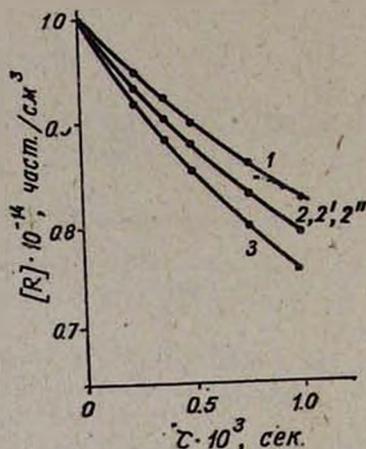


Рис. 1. Кинетические кривые распада надуксусной кислоты на серебре при: 1 — 175, 2, 2', 2'' — 200, 3 — 225°C.

Для выяснения влияния содержания надкислоты на кинетику гетерогенного распада при 200° была поставлена серия опытов с начальными концентрациями 0,18, 0,24 и 0,3%. Было установлено, что расходование надкислоты в пределах ошибки эксперимента не зависит от начальной концентрации исходного вещества, т. е. реакция распада подчиняется закону первого порядка и не осложнена вторичными процессами, как это имело место в стеклянных реакторах, обработанных KCl, H<sub>3</sub>VO<sub>3</sub>, где времена контакта примерно на 3 порядка выше.

На рис. 2 кр. 1, 2 и 3 представляют кинетику накопления радикалов при 200° с начальными концентрациями 0,18, 0,24 и 0,3%, соответственно. Как видно из рисунка, максимальные концентрации радикалов в пределах ошибки опыта пропорциональны концентрациям перекиси. Этот факт свидетельствует о пибели перекисных радикалов преимущественно на поверхности катализатора [3].

В точке максимума при  $T = 200^\circ$  и  $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$  сек концентрация перекисных радикалов, перешедших с поверхности в объем и накопленных в узле вымораживания, достигает  $1,5 \cdot 10^{14}$  част./см<sup>3</sup> (рис. 2 кр. 2). Это составляет почти 4% от перекиси, распавшейся при данном времени контакта.

На рис. 3 кр. 1 и 2 представляют температурную зависимость накопления перекисных радикалов. Закономерности их накопления аналогичны полученным при каталитическом распаде надуксусной кислоты на платине [3]. Однако доля радикалов, перешедших в объем, зна-

чительно меньше (в  $\sim 4$  раза), кроме того, концентрация перекисных радикалов в малой степени изменяется с температурой.

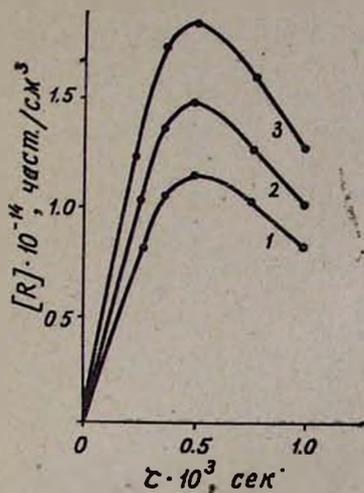


Рис. 2. Кинетические кривые накопления радикалов на серебре при 200°.  $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_0 = 0,18$  (1), 0,24 (2), 0,3% (3).

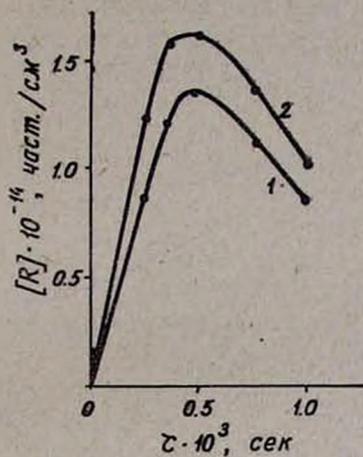


Рис. 3. Кинетические кривые накопления радикалов на серебре при: 1—175, 2—225° и  $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_0 = 0,24\%$ .

### Распад надуксусной кислоты на золоте

В серии опытов в качестве катализатора использовалась золотая сетка с  $d = 0,01$  см. Степень распада перекиси, и в особенности концентрация радикалов оказались очень чувствительными к состоянию катализатора. В первые часы работы максимальные концентрации радикалов были значительно ниже, чем на серебряном катализаторе. Однако при дальнейшей обработке в течение  $\sim 6$  час. поверхность катализатора настолько подверглась обработке, что концентрация перекисных радикалов, перешедших в объем, возросла  $\sim$  в 3 раза.

При замене катализатора требовалась такая же его обработка ( $\sim 6$  час). В целом воспроизводимость результатов в ходе кинетических измерений была удовлетворительной.

На рис. 4 кр. 1, 2 и 3 представлена кинетика распада надкислоты при 125, 175 и 225°, соответственно. Видно, что в одинаковых условиях на поверхности золота степень распада надуксусной кислоты гораздо выше, чем в реакторе с серебряной сеткой.

Если при 175° и  $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$  сек на серебре распадается около 10% надкислоты, то на золоте распадается  $\sim 20\%$ . Оцененная по максимальным скоростям распада перекиси энергия активации оказалась равной  $E = 8 \pm 1$  ккал/моль.

Для выяснения влияния начальной концентрации надкислоты на кинетику распада ее содержание в струе варьировалось от 0,18 до 0,36% при 175°.

Как и на серебряном катализаторе, здесь также было установлено, что распад идет по первому порядку. Это хорошо иллюстрируется кр. 2, 2', 2'' (рис. 2, рис. 3).

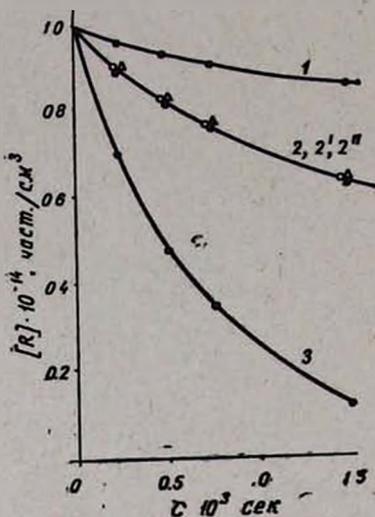


Рис. 4. Кинетические кривые распада надуксусной кислоты на золоте при: 1 — 125, 2', 2'', 2 — 175, 3 — 225°С.

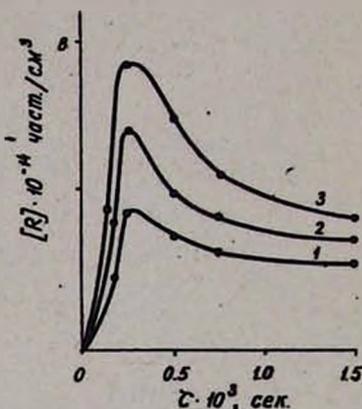


Рис. 5. Кинетические кривые накопления радикалов на золоте при 175°.  $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_0 = 0,18$  (1), 0,27 (2) и 0,36% (3).

На рис. 5 приведены кинетические кр. 1, 2 и 3 накопления радикалов при  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,18, 0,27$  и 0,36% и  $T = 175^\circ$ . Как видно из рисунка, с увеличением времени контакта выход радикалов растет, достигает максимума, затем падает с расходом исходной перекиси. Изучено также влияние температуры на кинетику накопления радикалов. Полученные результаты идентичны с данными, полученными на серебряном катализаторе. Однако доля перекисных радикалов, перешедших в объем, в присутствии золота примерно в 2 раза больше.

Для констант  $K_1$  и  $K_2$  скорости гетерогенного распада надуксусной кислоты на серебре и золоте получены следующие значения:  $K_1 = 10^4 \exp\left(-\frac{5000}{RT}\right) \text{сек}^{-1}$ ,  $K_2 = 1,5 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{8000}{RT}\right) \text{сек}^{-1}$ , соответственно.

ԳԵՐՔԱՑԱԽԱԹՔՎԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ  
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Դ. Հ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ե. Գ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է գերքացախաթթվի հետերոգեն ռադիկալային քայքայումը ոսկու և արծաթի մակերևույթների վրա: Ցույց է տրված, որ քայքայումը ընթանում է առաջին կարգով:

Չափված են այդ մակերևույթների վրա գերթթվի քայքայման պրոցեսի ակտիվացման էներգիաները և տրված են քայքայման արագության հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունները:

DECOMPOSITION OF PERACETIC ACID ON METHAL CATALYSTS

G. H. BAGHDASSARIAN, E. G. GHARIBIAN, I. A. VARDANIAN  
and A. B. NALBANDIAN

The heterogeneous radical decomposition of peracetic acid on silver and gold surfaces has been investigated. It has been shown that the decomposition on these surfaces is of a first-order reaction. The activation energies of this process have been measured and the temperature dependence of the rate of decomposition is given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Օ. Բագդասարյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 224, 2, 359 (1975).
2. Գ. Օ. Բագդասարյան, Յ. Օ. Օգանեսյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Դ. Ա. Շաչյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, Արմ. քիմ. թ., 29, 899 (1976).
3. Գ. Օ. Բագդասարյան, Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 231, 2, 362 (1976).
4. Научная сессия по ЭПР 5—7 января в Тбилиси, 1977.
5. Ա. Բ. Նալբանդյան, Ա. Ա. Մանտաշյան, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
6. В. В. Шаля, Р. А. Каширина и др., ԴԱՆ ՍՍՍՐ, 180, 1408 (1968).