

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 642.043.43 : 541.135.86 : 541.127

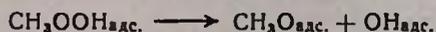
ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ОН ПРИ РАСПАДЕ
 ГИДРОПЕРЕКИСИ МЕТИЛА НА
 ПЛАТИНОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Ранее [1—4] методом вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [5] было показано, что в отличие от принятых представлений органические перекиси при низких температурах в газовой фазе распадаются по гетерогенно-радикальному механизму с переходом части образующихся радикалов с поверхности катализатора в объем.

При распаде надуксусной и надпропионовой кислот, а также гидроперекиси метила регистрируются радикалы RO_2 , а в случае распада надмуравьиной кислоты—радикалы HO_2 .

Другим подтверждением гетерогенно-радикального распада органических перекисей, приводящего к образованию радикалов RO_2 , $R'O_2$ и OH , находящихся на поверхности платинового катализатора в относительно свободном состоянии, могли бы служить опыты по фиксации радикалов $OH_{адс}$.

Настоящее сообщение посвящено фиксации радикалов $OH_{адс}$, появляющихся на поверхности катализатора—платиновой сетки в процессе адсорбции и распада гидроперекиси метила



Методика опытов подробно описана в [3]. Опыты проводились в проточных условиях при $T=250^\circ$ и $\tau=7,5 \times 10^{-4}$ сек. Носителем служил N_2 , содержащий до 0,5% O_2 . Концентрация гидроперекиси в газе составляла 0,15%. Количество распавшейся перекиси составляло $6,5 \times 10^{16}$ *част/см³*, а концентрация радикалов, перешедших в объем, $\sim 10^{15}$ *част/см³*.

Из литературы [6] известно, что радикалы OH при низких температурах с большой скоростью реагируют в объеме с CO по реакции $OH + CO \longrightarrow CO_2 + H$, приводя к образованию CO_2 . Предполагая, что эта реакция на поверхности катализатора будет протекать со скоростью не меньшей, чем в объеме, в серии опытов N_2 был заменен на CO . Было показано, что замена N_2 на CO практически не влияет на скорость распада CH_3OON и выход перекисных радикалов в пределах ошибок опыта сохраняется неизменным. Выбор гидроперекиси метила в качестве объекта исследования был продиктован еще тем, что в отличие от надкислот [3, 4] в продуктах реакции CO_2 отсутствует.

Специальными опытами было установлено, что в отсутствие CH_3OON окись углерода в условиях данных опытов не окисляется до CO_2 . В опытах с заменой N_2 на CO в продуктах были обнаружены уголекислота и следы водорода ($\sim 10^{15}$ *част/см³*).

Концентрация CO_2 оказалась равной $5,4 \cdot 10^{15}$ *част/см³*, т. е. очень близкой к концентрации распавшейся перекиси, равной $6,5 \cdot 10^{15}$ *част/см³*. Отсюда следует, что концентрация радикалов OH , приводящих к образованию CO_2 , равна концентрации последней. Из литературы [7] известно, что радикалы OH эффективно рекомбинируют на поверхности катализатора. Поэтому концентрация радикалов OH , переходящих в объем, по крайней мере, на 2—3 порядка будет меньше и не сможет обеспечить наблюдаемый в опыте выход двуокиси углерода. Кроме того, наличие радикалов OH в газовой фазе в больших концентрациях, в особенности в отсутствие CO , должно было бы привести к ряду вторичных процессов, в частности, к взаимодействию с органической перекисью, что привело бы к изменению первого порядка реакции при больших временах контакта, как это наблюдалось ранее [8].

Полученные результаты свидетельствуют об образовании на поверхности платины в процессе гетерогенного распада гидроперекиси метила относительно свободных радикалов $\text{OH}_{\text{адс}}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).
2. Г. О. Багдасарян, Э. О. Оганесян, И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 899 (1976).
3. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 231, 362 (1976).
4. Научная сессия по электронному парамагнитному резонансу, 5—7 января 1977 года, Тбилиси.
5. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1976.
6. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 209.
7. А. Б. Налбандян, В. В. Боеводский, Механизм горения водорода, М., 1949.
8. Г. О. Багдасарян, И. В. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).

Г. О. БАГДАСАРЯН,
И. А. ВАРДАНЯН,
А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 I 1977