

# PREPARATION OF FERRUM CHLORIDE BY THE ACTION OF A CHAIN CHLORINATION REACTION OF HYDROGEN ON FERRIC OXIDE

V. A. MARTIROSSIAN, A. A. MANTHASHIAN, A. A. GYULZADIAN  
and S. D. ARSENTYEV

Comparative studies in the chlorination processes of ferric oxide by the action of molecular hydrogen chloride, as well as by a chain gas-phase chlorination reaction of hydrogen have been carried out. It has been shown that the action of chlorination on ferric oxide by a chain mechanism has been proved to be more effective than that with molecular hydrogen chloride.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. А. А. Мантashian, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 34, 523 (1981).
3. П. С. Лебедев, Методы возгона для получения чистых металлов и руд, Сб. тр. Моск. ин-та стали, 1935.
4. Т. С. Шибисва, Г. Ф. Фсфелова, Селективное хлорирование хромовых руд и концентратов, Сб. УНИХима, вып. 12, 174 (1966).
5. О. Кубашевский, Э. Эланс. Термодинамика в минералогии, ИЛ, М., 1954.
6. А. Г. Булах, Методы термодинамики в минералогии, Изд. «Недра», Л., 1974.
7. М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц, Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, Тр. Моск. хим.-тех. ин-та, вып. XXXIV, М., 1961.

*Армянский химический журнал, т. 36, № 12, стр. 755—759 (1983 г.)*

УДК 541.128.13+541.128.36

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕН-АНИОНА В РЕАКТОРАХ, ОБРАБОТАННЫХ LiNaI, НА КИНЕТИКУ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Г. К. АРЦРУНИ, М. А. БЕЙБУТЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VI 1983

На примере солей лития показано, что замена галогена на более электроотрицательный приводит к значительно меньшему ускорению реакции газофазного окисления ацетальдегида, чем в случае замены металла на менее электроотрицательный. По своему ускоряющему действию на реакцию изученные соли расположены в ряд  $\text{LiCl} > \text{LiBr} > \text{LiI}$ .

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Ранее было показано, что при низкотемпературном газофазном окислении ацетальдегида разветвление цепей идет за счет гетерогенного радикального распада основного промежуточного продукта — надуксусной кислоты [1]. Установлено, что скорость процесса зависит

не только от природы и состояния поверхности реактора [1—5], но и от удельной поверхностной концентрации вещества [6, 7]. В работе [8] нами было изучено влияние хлоридов щелочных металлов, нанесенных на поверхность реактора, на кинетику окисления ацетальдегида.

По своему ускоряющему действию на процесс исследованные соли были расположены в ряд активности:  $\text{CsCl} > \text{KCl} > \text{LiCl}$ . Показано, что замена Met в хлоридах щелочных металлов на менее электроотрицательный заметно ускоряет реакцию и оказывает существенное влияние на выход основного промежуточного продукта—надуксусной кислоты.

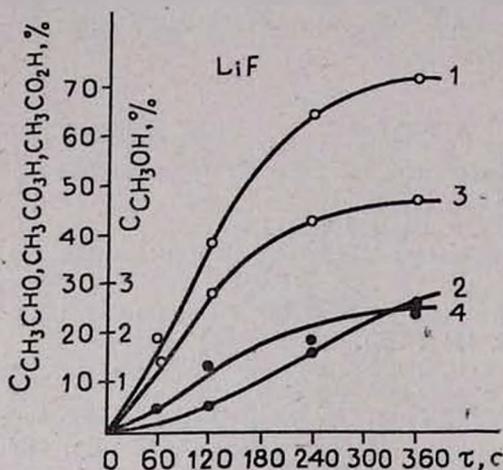


Рис. 1. Кинетика газовой фазы окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном LiF.  $t=443$  К. 1 — расходование ацетальдегида, 2, 3, 4 — накопление  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  и  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , соответственно. (Здесь и далее в рисунках  $C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$  и  $C_{\text{продукт}}$  приводятся в процентах от первоначальной концентрации ацетальдегида)  $C_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \Delta [\text{CH}_3\text{CHO}] \% = ([\text{CH}_3\text{CHO}]_0 - [\text{CH}_3\text{CHO}]_t) \%$ .  $\tau$  — время контакта, с.

В настоящей работе изучено влияние анионов галогенидов щелочных металлов на реакцию предхолоднопламенного окисления ацетальдегида. С этой целью были выбраны соли LiI, LiBr, LiF. Этот ряд был дополнен уже имеющимися данными по LiCl [8]. Для покрытия внутренней поверхности реакторов указанными солями использовались их однопроцентные растворы. При этом концентрация соли, нанесенной на поверхность реактора ( $\text{част}/\text{см}^2$ ), обратно пропорциональна ее молекулярному весу. Для LiCl она составляет  $29 \times 10^{16}$ , а для LiI— $9 \times 10^{16}$   $\text{част}/\text{см}^2$ . Однако, как было показано ранее [8], изменение концентрации LiCl на поверхности от  $29 \times 10^{16}$  (1% раствор) до  $3 \times 10^{16}$   $\text{част}/\text{см}^2$  (0,1% раствор) не влияет на скорость процесса. Поэтому на основании данных, полученных при обработке поверхности реактора 1% растворами LiCl, LiBr, LiI, можно судить об активности этих солей в процессе окисления ацетальдегида. Методика покрытия описана в [8]. Из всего представленного ряда LiF оказался труднорастворимым. Поскольку растворимость LiF как в воде, так и в спирте и диэтиловом эфире плохая, реактор обрабатывался его взвесью в воде. Покрытая таким образом поверхность реактора состояла из крупных частичек LiF.

Несмотря на понижение каталитической активности поверхности вследствие больших размеров частиц LiF, максимальная скорость расходования ацетальдегида (рис. 1, табл. 1) практически такая же, как и в случае LiCl. Следовательно, LiF в пределах ошибки эксперимента не выпадает из найденной общей закономерности воздействия остальных

солей на скорость процесса. Селективность по надуксусной кислоте наибольшая и составляет 73%.

Таблица

Характеристические параметры реакции в реакторах, обработанных солями галондов щелочных металлов

Веще- ство	$W_{\max} \text{ CH}_3\text{CHO}$ , %/с	$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\max}$ , %	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_{\max}$ , %	$[\text{CH}_3\text{OH}]_{\max}$ , %	Селективность по $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , %	Продолжитель- ность реакции, с	Температура появления холод- ного пламени, °К
LiI	0,27	41	22,5	2	67	420	453
LiBr	0,33	33	18	1	67	240	453
LiCl	0,36	22	20	6	51	180	453
LiF	0,35	46	24	2	73	360	> 453
CsCl	0,8	5	12	13	20	< 60	402

Условия проведения реакции одинаковы для всех указанных случаев: использовался один и тот же пирексовый реактор, который после нанесения исследуемой соли на поверхность обрабатывался некоторое время реакцией до воспроизводимости эксперимента. Температура реактора 443К, давление  $\approx 40$  кПа.  $\text{CH}_3\text{CHO} : \text{O}_2 = 2 : 1$ . Температура возникновения холодного пламени при использовании покрытых галогенидами лития реакторов для всех случаев, кроме LiF, приблизительно одна и та же  $\approx 453$ К.

На рис. 2, 3 представлены кинетические кривые расходования ацетальдегида (кр. 1) и накопления надуксусной (кр. 3), уксусной кислот (кр. 4) и метилового спирта (кр. 2) для поверхностей, покрытых LiI и LiBr. При сравнении этих данных видно, что при переходе от LiI к LiBr процесс укоряется. Об этом свидетельствует сокращение продолжительности процесса от 420 до 240 с, а также увеличение максимальной скорости расходования ацетальдегида  $W_{\max}$  от 0,27 до 0,33%/с (табл.). Максимальный же выход надуксусной кислоты падает от 41 до 33% (рис. 2, 3 кр. 3). Концентрация уксусной кислоты, соответствующая максимуму надкислоты, также падает от 23 до 18% (рис. 2, 3 кр. 4). Концентрация  $\text{CH}_3\text{OH}$  при тех же временах контакта существенно не меняется, а  $\text{CO}_2$ , по крайней мере, ниже чувствительности хроматографа. Все эти данные говорят в пользу интенсификации процесса при переходе от LiI к LiBr. Из сравнения данных по LiBr с имеющимися [8] данными по LiCl (табл.) видно, что при переходе от LiBr к LiCl наблюдается ускорение процесса: продолжительность процесса сокращается до 180 с, максимальная скорость расходования ацетальдегида увеличивается до 0,36%/с, максимальный выход надуксусной кислоты падает до 22%. Концентрация метилового спирта возрастает до 6%. Итак, из исследованных трех солей LiCl является наиболее эффективным в смысле интенсификации процесса, а LiI—наименее эффективным. Эту закономерность можно выразить, расположив исследованные соли в ряд активности:  $\text{LiCl} > \text{LiBr} > \text{LiI}$ .

С целью выяснения, какой из ионов, катион или анион, больше влияет на процесс, сравним приведенные данные с полученными на поверхностях, обработанных солями с одним и тем же анионом и разными катионами LiCl и CsCl [8]. Из таблицы видно, что замена  $\text{Li}^+$  на  $\text{Cs}^+$  в хлоридах приводит к понижению температуры появления холодного пламени от 453 до 402К, сокращению продолжительности процесса от 180

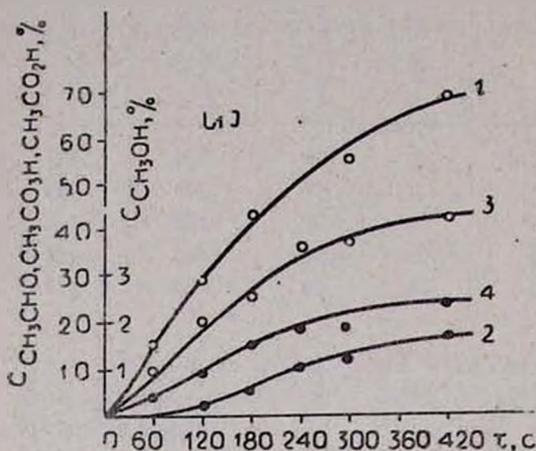


Рис. 2. Кинетика газофазного окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном LiI.  $t = 443$  К. 1 — расходование ацетальдегида, 2, 3, 4 — накопление  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  и  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , соответственно.

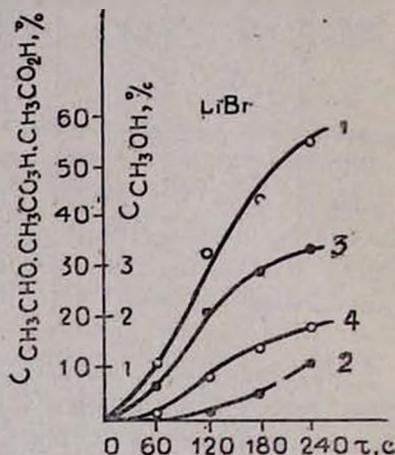


Рис. 3. Кинетика газофазного окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном LiBr.  $t = 443$  К. 1 — расходование ацетальдегида, 2, 3, 4 — накопление  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  и  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , соответственно.

до 60 с, заметному возрастанию максимальной скорости расходования ацетальдегида от 0,36 до 0,8%/с, т. е. более чем в 2 раза (в то время как замена  $\text{I}^-$  на  $\text{Cl}^-$  увеличивает максимальную скорость расходования ацетальдегида всего в 1,3 раза), падению максимального выхода надуксусной кислоты с 22 до 5%, т. е. более чем в 4 раза и падению селективности по кислоте от 67 до 20%. Полученные результаты указывают на более существенную интенсификацию процесса в условиях достижения воспроизводимости эксперимента в случае замены атома металла менее электроотрицательным, чем в случае замены атома галогена более электроотрицательным, что согласуется с данными [9] по распаду надуксусной кислоты на тех же поверхностях.

ՀԱՍՈՑԵՆ-ԱՆԻՈՆԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ LiHal-ՈՎ ՄՇԱԿՎԱՍ  
ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐՈՒՄ ԱՅՆՏԱԼԴԵԶԻԻԻ ԳԱԶԱՑԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ  
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Գ. Կ. ԱՐՇՐՈՒՆԻ, Մ. Հ. ԲՅՅՐՈՒԹՅԱՆ Լ Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԻՅԱՆ

Լիթիումի աղերի օրինակով ցույց է տրված, որ հալոգեն-անիոնի փոխարինումը առավել էլեկտրոբացասականով բերում է ռեակցիայի արագացմանը:

Համեմատությամբ ցույց է տրված, որ վերջինս այնքան նշանակալից չէ, ինչքան  $Me^+$ -կատիոնը նվազ էլիկտրոբացասականով փոխարինելու դեպքում: Ըստ ռեակցիայի վրա ունեցած արագացնող ազդեցության ուսումնասիրված աղերը դասավորված են հետևյալ շարքով  $LiCl > LiBr > LiI$ , որտեղ  $LiCl$ -ը այն մակերևույթն է, որը ամենից ավելի է արագացնում ռեակցիան:

## THE EFFECT OF HALOGEN ANIONS ON THE KINETICS OF THE GAS-PHASE OXIDATION OF ACETALDEHYDE IN REACTORS TREATED WITH LITHIUM HALIDES

G. G. ARTSRUNI, M. A. BEYBUTYAN and A. B. NALBANDYAN

On the example of lithium halides, it has been shown that if a more electronegative anion is used, the process is accelerated. When this result is compared with that found earlier in the case of replacing it with a less electronegative cation, it is found that the latter has a greater accelerating effect on the rate of the reaction. The salts studies may be arranged according to their accelerating influence as follows:  $LiCl > LiBr > LiI$ , when  $LiCl$  is the most effective.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. B. Nalbandyan, E. A. Oganesyanyan, R. R. Grigoryan, T. A. Garibyan, J. A. Vardanyan, *Combust. Flame*, 30, 177 (1977).
2. R. J. Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2753 (1933).
3. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, *ДАН СССР*, 212, 406 (1973).
4. D. J. Bell, G. Shirrav, C. F. Tipper, *Combust. Flame*, 12, 577 (1968).
5. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян, *Арм. хим. ж.*, 30, 203 (1977).
6. A. B. Nalbandyan, G. K. Artsruni, M. A. Beybutyan, *Oxid. Commun.*, 1, 39 (1979).
7. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян, *Тр. IV Международ. конф. по гетер. катализу, Болгария, 1979*, 373.
8. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян, *Арм. хим. ж.*, 36, 3 (1983).
9. Е. Г. Гарибян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, *Кин. и кат.*, вып. 24, 496 (1983).

*Армянский химический журнал*, т. 36, № 12, стр. 759—763 (1983 г.)

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.523

## ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА ЙОДАТА ЛИТИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМАНГНАТ-ИОНА

А. А. ОГАНЕСЯН, А. К. АТАНЕСЯН, К. П. БАБАДЖАНЫАН  
и А. В. ГУКАСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Выращены монокристаллы  $\alpha$ -йодата лития методом изотермического испарения растворителя при наличии в растворе примесных количеств перманганат-иона. Уста-