

nitide of the refluxing ratio and inhibition of the exothermic vinylacetylene polymerization reaction with that evaluated by theory, it was found to be equal to 66 cal/mole °C. No destructive explosion of vinylacetylene takes place above this value.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Buehler, R. Freeman, R. Keister, McCready, B. Pesetsky. D. Watter. Chem. Engin, 10, 77 (1970).
2. G. Ritzel, W. Berthold, Chem. Eng. Techn., 45, 131 (1973).
3. T. Ikegami, Rev. of Phys-Chem. of Japan, 33, 1 (1963).
4. Е. Б. Бадасян, Т. Н. Рахманькова, Основы технологии синтеза хлоропренового каучука, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 19.
5. А. С. Соколик, Самовоспламенение в газах и парах, Изд. «Наука», М., 1960, стр. 13.
6. Э. Т. Погосян, С. Г. Григорян, А. А. Матнишян, Арм. хим. ж., 34, 342 (1981).
7. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 35, 745 (1982).
8. С. Т. Барсамян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 901 (1978).
9. M. Evans, M. Polany, Trans. Faraday Soc., 32, 1333 (1936).
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 427.
11. Ф. Тюдши, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 66.
12. Краткий справочник физ.-хим. величин, под ред. К. Мищенко, 1974, стр. 82.
13. В. М. Монахов, Методы исследования пожарной опасности веществ, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 373.
14. О. М. Тодес, ЖФХ, 13, 868 (1939).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 507—509 (1985 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127.542.98.546.654

МИГРАЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА ОТ ГИДРИДА К СОСЕДНИМ ЧАСТИЦАМ

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 I 1985

В работах [1, 2] показано каталитическое действие гидридов в различных процессах, протекающих в присутствии водорода. В частности, в [1] установлено, что водород, активированный гидридами, может мигрировать и на различных инертных поверхностях вступать в реакцию с C_2H_4 и O_2 при сравнительно низких температурах. В [2] показано, что активированный этим же методом водород может привести к десульфуризации различных неорганических сульфидных соединений. Температура начала процесса при этом снижается на 300—400°.

Исходя из полученных данных можно предположить, что каталитическое действие гидридов обусловлено присутствием атомарного во-

дорода. С другой стороны, известно, что WO_3 является хорошим индикатором атомарного водорода: атомы H легко реагируют с WO_3 , приводя к образованию соединения восстановленной формы вольфрама, которое по окраске отличается от исходного образца.

В настоящей работе с целью выяснения механизма каталитического действия гидридов изучено восстановление WO_3 в их присутствии и в отсутствие.

Методика эксперимента аналогична использованной в [2]. Реактор, представляющий собой пирексовую трубку, был установлен вертикально в электропечь. В середине реактора на пирексовую сетку насыпался либо слой инертного носителя SiO_2 , либо слой порошка катализатора $ZrNiH_3$ толщиной 2—3 мм.

Над катализатором был помещен слой порошка окиси вольфрама (WO_3) желтого цвета. Толщина слоя составляла 1—2 мм. Температура в зоне реакции измерялась хромель-алюмелевой термопарой с диаметром головки 0,2 мм. Водород подавался снизу через активный компонент в зону реакции со скоростью 5—6 $см^3/мин$. Водород, проходя через слой катализатора, активируется и поступает в слой оксида.

За ходом процесса следили по изменению цвета и по рентгеноструктурному анализу WO_3 . Результаты опытов представлены в таблице.

Таблица

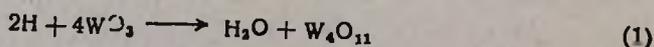
Результаты опытов изменения окраски WO_3
в зависимости от температуры

	T, K				
	373	423	473	523	573
A	—	—	—	—	—
B	—	—	—	+	+
C	—	—	—	—	—
D	—	+	+	+	+

A—соответствует серии опытов, в которых порошок WO_3 насыпан на инертный для данного процесса слой SiO_2 . В этом случае в изученном температурном интервале не наблюдалось изменения окраски WO_3 , что соответствует данным работы [4], где показано, что изменение окраски порошкообразного WO_3 молекулярным водородом не наблюдается при температурах ниже 673K.

B—соответствует серии опытов, в которых WO_3 помещался на катализаторе $ZrNiH_3$. Из таблицы видно, что первая восстановленная форма синего цвета образуется при 523K. С повышением температуры скорость процесса увеличивается.

Наряду с веществом синего цвета образуется оксид вольфрама серого цвета с более низкой валентностью. По данным Кубяра [5], первая восстановленная форма синего цвета представляет собой W_4O_{11} и образуется по реакции:



Бенсон и др. [6] считают, что первая восстановленная форма представляет собой водородную бронзу вольфрама ($H_{0.35}WO_3$).

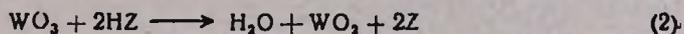
Для выяснения состава первой восстановленной формы, полученной в наших опытах, был проведен рентгеноструктурный анализ. Анализ показал, что в рентгенограмме образца имеются характерные линии водородной бронзы вольфрама.

В [6, 7] было показано, что пары воды, а также некоторых инертных для данного процесса соединений положительно влияют на процесс передачи активного водорода с катализатора к реагирующим молекулам. В связи с этим нами были проведены опыты серии А и В в присутствии паров воды. Данные представлены в таблице и соответствуют опытам серии С и Д. В этих опытах водород до поступления в реакционную зону обогащался парами воды. Парциальное давление воды составляло 10—15 тор.

Опыты показали, что в случае С пары воды практически не действуют на процесс восстановления, т. е. на реакцию взаимодействия молекулярного водорода с WO_3 .

Иная картина наблюдается в случае Д. В этих опытах скорость процесса увеличивается в присутствии паров воды. Согласно [7], вода играет существенную роль при транспорте восстанавливающего агента. Увеличение скорости восстановления WO_3 в присутствии воды можно объяснить и тем, что скорость гетерогенной рекомбинации атомарного водорода на поверхностях с адсорбированными молекулами воды уменьшается [8]. Можно также предположить, что молекулы воды хемосорбируются на WO_3 и таким образом увеличивают скорость захвата атомов H молекулами оксида.

В опытах серии Д, как и в В, с увеличением температуры скорость процесса увеличивается и наряду с первой восстановленной формой образуется также WO_2 :



ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 247, 1417 (1984).
2. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 38, 268 (1985).
3. H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc., A196, 445 (1956).
4. R. B. Levy, M. Boudart, Science, 181, 547 (1973).
5. S. Khooblar, J. Phys. Chem., 68, 411 (1964).
6. M. Boudart, M. A. Vannice, J. E. Benson, Zett. Phys. Chemie, 64, 171 (1969).
7. J. E. Benson, H. W. Kohn, B. J. Boudart, J. Catal., 5, 307 (1966).
8. K. E. Shular, K. J. Saldler, Chem. Phys., 17, 1212 (1949).