

իշկցում: Հաստատված է, որ հարուցիչի փոքր քանակների մարզում բոցա-
վածման ճերմատիճանի կտրուկ անկումը պայմանավորված է հարուցիչի
հետերոգեն բայրջայման ժամանակ՝ ուղիղալիների գեներացումով:

THE ROLE OF INITIATOR—PEROXY RADICALS, GENERATED FROM THE SURFACE INTO THE VOLUME AT LOW TEMPERATURE IGNITION OF ORGANIC COMPOUNDS.

A. C. DORUNTS, A. M. ARUSTAMIAN, I. A. VARDANIAN
and A. B. NALBANDIAN

It has been shown the existence of two critical values of an amount of the initiator adsorbed when the sharp decrease of the ignition temperature of mixtures of high aliphatic aldehydes with oxygen is observed. It has been established that the first sharp decrease of the ignition temperature in the region of small amounts of initiator is caused by radicals generation when heterogeneous decomposition of the initiator takes place.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмануэль Н. М. — Кинетика цепных реакций окисления. М., АН СССР, 1950.
2. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 1145.
3. Арустамян А. М., Арутюнян Г. А., Демирчян М. П., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 59.
4. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 276, с. 380.
5. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 128.
6. Дорунц А. Г., Биберцян Л. П., Оганесян Э. А., Арустамян А. М., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1987, т. 292, № 3, с. 659.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 69—74 (1988 г.)

УДК 541.12.012.4+541.128.13+541.459

ПРЕВРАЩЕНИЕ ТВЕРДОГО ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПАРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

А. Н. АБРАМЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1986

Показана возможность реакции паров пероксида водорода с твердым гидроксидом калия в проточных условиях при 298—333 К, $P_{H_2O_2} < 40$ Па с образованием надпероксида калия (KO_2). Определены области температур и давлений, при которых обеспечивается превращение гидроксида калия на границе раздела фаз газ—твердое тело.

Рис. 3, библи. ссылок 11.

Распад паров пероксида водорода на поверхности твердого тела (различные стекла, оксиды металлов, карбиды и т. д.) сопровож-

дается частичным переходом в объем гидропероксидных радикалов [1]. В тех случаях, когда происходит химическое взаимодействие между веществом поверхности (графит [2], хлориды щелочных металлов [3, 4]) и парами пероксида водорода, среди продуктов реакции появляются новые соединения, содержащие в своих молекулах элементы кристаллической решетки твердого тела. Распад H_2O_2 на хлоридах щелочных металлов при низких температурах приводит к образованию воды и кислорода, а в объем переходят гидропероксидные радикалы. Начиная примерно с 450 К в продуктах обнаруживается также диоксид галогена [3, 4]. С повышением температуры скорость образования последнего увеличивается, а радикалов HO_2 — уменьшается. Выше некоторой температуры генерация радикалов HO_2 полностью прекращается.

Существенное изменение происходит также с химическим составом поверхности. На примере хлорида калия показано [4], что в ходе процесса поверхность постепенно покрывается гидроксидом калия. Интересно, что и на вновь образовавшейся поверхности пероксид водорода распадается с большой скоростью, но без генерации радикалов. Оказалось, что гидроксид калия в этой системе становится промежуточным соединением, подвергающимся дальнейшему превращению.

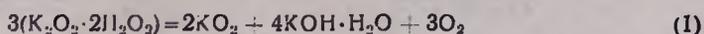
В тех системах, где поверхность реакционного сосуда покрывается хлоридами или гидроксидами щелочных металлов, а в газовой фазе присутствует пероксид водорода, вышеуказанные превращения могут непосредственно влиять на весь ход гетерогенно-гомогенного процесса.

В настоящей работе изучены некоторые закономерности превращения КОН при взаимодействии с парами пероксида водорода. Опыты проводились в проточных условиях при низких давлениях ($P < 40$ Па) в области температур 298—333 К. Гидроксид калия марки «ч.» весом примерно 0,1 г помещали в реактор (кварцевая трубка диаметром 1 см и длиной 2 см) и через него пропускали пары пероксида водорода. В качестве источника H_2O_2 служил концентрированный (>95%) жидкий пероксид водорода марки «ос. ч.». Время прохождения потока H_2O_2 через реактор составляло $\sim 10^{-3}$ с.

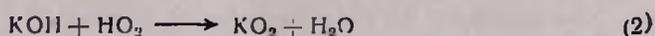
Из-за сильной конденсации паров пероксида на поверхности КОН при низких температурах (до 340 К) в интервале давлений 13—40 Па в начальный момент эксперимента наблюдалось полное поглощение H_2O_2 . Через некоторое время у входной части реактора на гранулах появляется жидкость (H_2O_2), в которой постепенно растворяется твердый гидроксид калия. При продолжительной подаче паров H_2O_2 весь образец в реакторе превращается в щелочной раствор пероксида водорода с заметным повышением температуры (10—15°) и выделением кислорода. При этом раствор постепенно приобретает слабую желтую окраску. Если прекратить подачу в реактор паров пероксида и откачать систему, то на стенках реактора останется желто-беловатое вещество I. Возобновление подачи паров H_2O_2 в реактор снова приводит к появлению жидкости. При вакуумной сушке желтая окраска вещества I усиливается. Если температуру реактора поднять на несколько градусов, то обезвоживание вещества I происходит быстрее. Рентгенофазовый анализ показал, что безводный желтый порошок II является над-

пероксидом калия (KO_2). Известно [5], что надпероксиды щелочных металлов (MeO_2) являются парамагнитными веществами. Измерения показали, что вещество II имеет сигнал ЭПР, характерный для указанных соединений [6, 7].

В литературе имеется несколько работ [8—11] относительно жидкофазной реакции между KOH и H_2O_2 . В работе [8] показано, что при распаде пероксида водорода в щелочных растворах можно выделить бесцветный кристаллический пергидрат пероксида калия состава $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, который медленно разлагается при комнатной температуре с выделением кислорода, образуя желтый надпероксид калия по следующей реакции:



В работе [9], помимо акта (1), допускается также возможность образования надпероксида калия по реакции:



Можно считать, что и в наших условиях процесс образования KO_2 в жидкой фазе протекает по вышеприведенным реакциям (1 и 2).

Как показал эксперимент, твердый гидроксид калия, минуя стадию образования жидкой фазы, также реагирует с парами H_2O_2 . В литературе не имеется сведений относительно превращения гидроксида калия между разделами фаз газ-твердое тело.

В другой серии опытов процесс превращения гидроксида изучали при более низких давлениях паров пероксида водорода ($P < 13 \text{ Па}$) в условиях, исключающих образование жидкой фазы. Соприкосновение паров H_2O_2 с поверхностью гранул KOH при комнатной температуре приводит к заметно быстрому изменению окраски образца. Методом ЭПР показано, что и в этом случае образуется надпероксид калия. По сравнению с внешней поверхностью внутренние слои образца подвергаются превращению медленнее.

Кинетические закономерности образования надпероксида калия изучены на вакуумно-струевой установке, комбинированной со спектрометром ЭПР. В этом варианте кварцевый реактор одновременно использовался в качестве ампулы для измерения количества парамагнитных частиц KO_2 . На рис. 1 представлена схема расположения реактора в печи *a* и в резонаторе спектрометра ЭПР *б*. Гидроксид калия весом 0,01 г растворяли в 0,2 мл воды, заливали в ампулу *1* и откачкой удаляли воду из раствора. При этом стенки ампулы покрывались слоем порошка KOH *2*. Такой способ обеспечивал получение одинаковой развитой поверхности KOH в различных опытах. Пары H_2O_2 при определенном давлении с постоянной скоростью потока через трубку *3* поступали в реактор и омывали поверхность KOH . Реактор был помещен в электрическую печь *4* с заданной температурой. В определенный момент краном *5* прекращали подачу H_2O_2 , ампулу *1* вынимали из печи, помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом *7*, находящийся в резонаторе ЭПР, и производили измерение количества образовавшегося надпероксида калия.

На рис. 2 представлена кинетическая кривая накопления KO_2 при 298 К и давлении паров пероксида водорода 2,66 Па. По оси абсцисс отложено значение времени выдержки гидроксида калия в струе паров H_2O_2 . Объемная скорость потока паров H_2O_2 составляла примерно $1 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$, что обеспечивало постоянную концентрацию пероксида над слоем КОН. Как видно, вначале количество KO_2 увеличивается по линейному закону. При дальнейшем увеличении времени выдержки, хотя и скорость образования KO_2 постепенно уменьшается, однако образование KO_2 длится долго, до нескольких десятков минут.

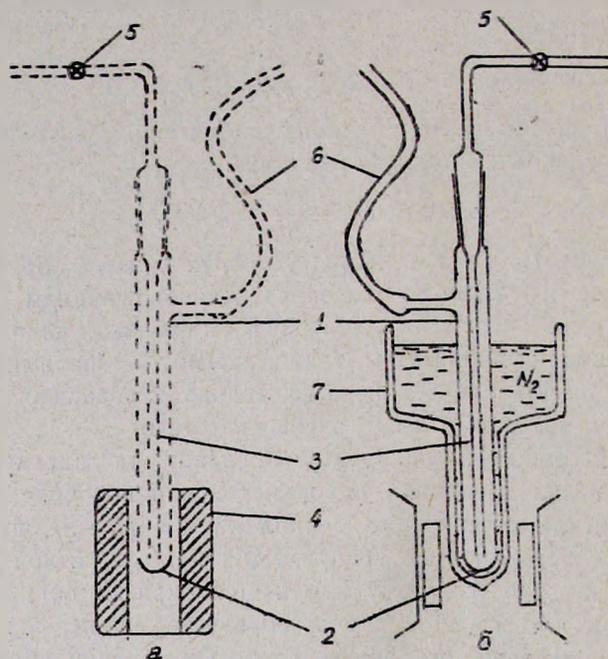


Рис. 1. Схема расположения реактора в печи (а) и в резонаторе спектрометра ЭПР (б).

Для определения значений кинетических характеристик превращения гидроксида калия под влиянием паров H_2O_2 важно было определить те пределы изменения температуры и давления, в которых исключается возможность образования жидкости и процесс можно изучить на границе раздела фаз газ-твердое тело. Так как визуально следить за процессом конденсации паров H_2O_2 на поверхности твердого КОН в некоторых случаях и, особенно, при малых временах и низких давлениях, когда толщина образовавшейся жидкой пленки не велика, трудно, то критерием появления жидкости служило изменение величины скорости образования KO_2 . С этой целью при постоянных температуре, времени выдержки (15 с) и скорости потока определяли количество образовавшегося надпероксида калия в зависимости от давления паров H_2O_2 . На рис. 3 представлена такая зависимость для двух температур (298 и 333 К). В этих условиях скорость превращения КОН во времени существенно не меняется и, в основном, отражает

реальную картину процесса на внешних слоях образца. Как видно, в области А (рис. 3а) по мере увеличения давления H_2O_2 количество KO_2 увеличивается прямолинейно, а затем, в узком интервале давлений, скорость повышается скачкообразно (рис. 3б), процесс переходит в другой режим (область Б). Скачкообразное изменение скорости связано с конденсацией H_2O_2 на КОН, а область Б соответствует жидкофазному превращению гидроксида калия.

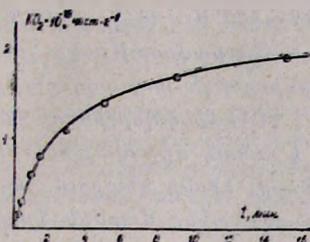


Рис. 2. Зависимость количества образовавшегося KO_2 , рассчитанного на единицу массы исходного КОН, от времени выдержки при 298 К и давлении H_2O_2 2,66 Па.

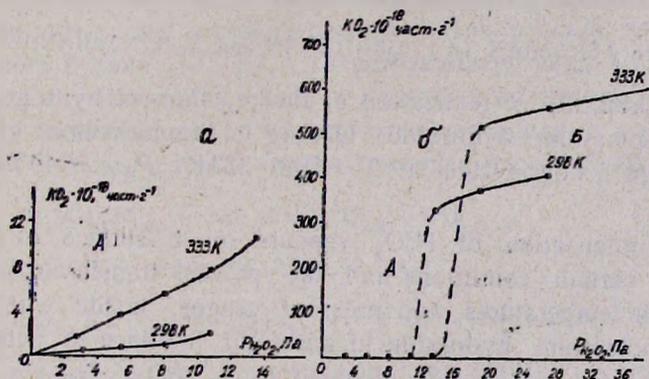


Рис. 3. Зависимость образовавшегося KO_2 , рассчитанного на единицу массы исходного КОН от давления паров H_2O_2 . А — область газ-твёрдое тело, Б — жидкофазная область.

Эти данные показывают, что образование KO_2 в области А протекает на границе раздела фаз и зависит от давления H_2O_2 (рис. 3а) в первой степени. Как и следовало ожидать, при повышении температуры реактора скорость образования KO_2 увеличивается в обеих областях. Верхний предел по давлению пероксида водорода в области А при этом повышается, т. е. при более высоких давлениях наступает образование жидкости. При изменении температуры при постоянном давлении пероксида водорода также имеет место скачкообразный переход процесса от одного режима к другому. В этом случае повышение температуры приводит к переходу от жидкофазного превращения КОН к реакции между твёрдым гидроксидом калия и парами пероксида водорода.

Таким образом, впервые экспериментально показано, что начиная с комнатной температуры твёрдый гидроксид калия под воздействием

паров пероксида водорода достаточно эффективно превращается в надпероксид калия.

ՊԻՆԴ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄԸ ՋՐԱՄՆԻ
ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ն. ԱՐԱՄՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ցույց է տրված $T = 298 - 333$ K, $P_{H_2O_2} < 40$ Պա պայմաններում կալիումի պերօքսիդի առաջացման հնարավորությունը ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների և պինդ կալիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության ընթացքում: Որոշակի պայմաններում նկատված է H_2O_2 -ի գոլորշիների խտացում KOH-ի մակերեսին և պրոցեսն ընթանում է հեղուկ միջավայրում: Որոշված են ջերմաստիճանային և ճնշման տիրույթները, որոնց դիպրում հեղուկացում չի նկատվում և պրոցեսը տեղի է ունենում գազ-պինդ մարմին ֆազերի բաժանման սահմանի վրա:

THE CONVERSION OF SOLID POTASSIUM HYDROXIDE UNDER
THE INFLUENCE OF THE VAPOURS OF HYDROGEN PEROXIDE

A. N. ABRAMIAN, G. L. GRIGORIAN and A. B. NALBANDIAN

The possibility of realization of the reaction of hydrogen peroxide with solid potassium hydroxide, leading to the formation of potassium superoxide in a flow system at $T = 298 - 333$ K. $P_{H_2O_2} < 40$ Pa has been shown.

The condensation of H_2O_2 vapours on a surface of KOH takes place under certain conditions and the process transfer in liquid-phase regime. Both temperatures and pressure ranges, inside which the conversion of potassium hydroxide in gas-solid interface is detected, have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 381.
2. Вартикян Л. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 203.
3. Carlier M., Sahetchian K., Sochet L.-R. — Chem. Phys. Letters, 1979, v. 66, № 3, p. 557.
4. Абрамян А. Н., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1986, т. 289, № 4, с. 896.
5. Неницеску К. — Общая химия. М., Мир, 1968, с. 606.
6. Bennet I. E., Ingram D. I. E., Symons M. C. R. — Phys. Mag., 1955, v. 46, p. 443.
7. Bennet I. E., Ingram D. I. E. and so Procid — Phys. Soc., 1956, A 69, p. 556.
8. Шене Эм. — Опытные исследования над перекисью водорода. М., 1875.
9. Кизарновский И. А. — ДАН СССР, 1975, т. 221, № 2, с. 353.
10. Пат. № 1384776 (1975) Великобрит. — Изобретения в СССР и за рубежом, 1975, № 6.
11. Пат. № 1384776 (1981), ФРГ — Изобретения в СССР и за рубежом, 1981, № 4.