

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12.012.4+541.123.13

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XI 1987

Исследована химическая активность надпероксида калия в кристаллической и аморфной фазах, полученного при взаимодействии твердого КОН и паров H_2O_2 . Показано, что в отношении спиртов, H_2O_2 , H_2O обе формы проявляет высокую активность при комнатной температуре. Углеводороды реагируют только с аморфным KO_2 .

Рис. 1, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии паров пероксида водорода с твердым гидроксидом калия образуется надпероксид калия (KO_2). KO_2 является парамагнитным соединением, что позволяет определять его методом ЭПР. Относительно ЭПР спектров надпероксидов щелочных металлов (MeO_2) в литературе мало сведений. Из [2—4] известно, что это широкие асимметричные сигналы, в частности, для твердой смеси надпероксида и пероксида натрия ($0,1 NaO_2 + 0,9 Na_2O_2$) ширина сигнала ЭПР при 77К оценивается примерно в 500 Э [2]. В литературе отсутствуют также данные по сильно разбавленным твердым растворам MeO_2 в условиях, где исключается образование кристаллической формы. Это, по-видимому, связано с методическими трудностями получения таких растворов. Именно в таком состоянии наиболее ярко могут проявляться все тонкости взаимодействия ионов металла и кислорода, которые, несомненно, будут отражаться как в спектрах MeO_2 , так и на их химической активности. В данной работе эти вопросы рассмотрены на примере надпероксида калия, полученного из твердого КОН под воздействием паров H_2O_2 .

Эксперименты проводились на вакуумно-проточной установке при давлении паров пероксида водорода 2,66 Па и температурах 323—553 К по методике, описанной в [1].

В первой серии экспериментов следили за количеством образовавшегося KO_2 в зависимости от времени выдержки КОН в потоке паров H_2O_2 при 323 К. Опыты показали, что в этих условиях при выдержке до 15 мин регистрируется один и тот же асимметричный сигнал (рис. 1). В момент накопления определенного количества KO_2 наблюдается резкий переход от узкого к широкому, почти симметричному ЭПР сигналу (рис. 1б), форма которого по мере дальнейшего увеличения количества KO_2 больше не изменяется.

Изучение полученных твердых образцов методом рентгенофазового анализа показало, что в момент появления широкого сигнала про-

исходит формирование кристаллической тетрагональной структуры KO_2 . Следовательно, узкий асимметричный сигнал соответствует аморфному состоянию KO_2 , широкий—его кристаллической структуре. Спектр аморфного KO_2 фактически является спектром ЭПР аннион-радикала O_2^- , находящегося под влиянием иона калия. В кристаллическом же состоянии O_2^- находится под непосредственным влиянием четырех ионов калия, что приводит к значительному увеличению числа различного рода взаимодействий и, следовательно, к уширению сигнала ЭПР [3, 4].

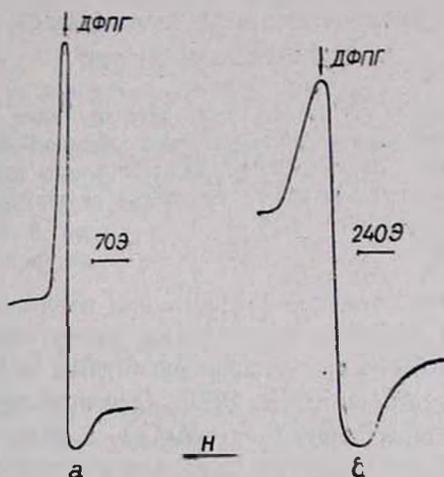


Рис. ЭПР спектры надпероксида калия при 77 К: а) аморфного, б) кристаллического.

Любопытно отметить, что вся масса KO_2 участвует в формировании кристаллов. Об этом свидетельствует факт исчезновения узкого сигнала.

Результаты исследования ЭПР спектров KO_2 , образующегося в ходе взаимодействия паров H_2O_2 с твердым КОН, дают основание полагать, что в процессе формирования кристаллического KO_2 , вероятно, вначале превращению подвергаются отдельные, более реакционноспособные центры поверхности твердого КОН. Образовавшийся на этих центрах KO_2 находится в аморфном состоянии до тех пор, пока его количество не станет достаточным для формирования кристаллической решетки. В момент появления кристаллической формы число частиц KO_2 , определенное из спектра ЭПР, составляет примерно $1 \cdot 10^{16}$ част·см⁻². Грубые оценки показывают, что в случае справедливости такой модели фазообразования удельная поверхность KO_2 существенно не будет меняться при переходе от аморфной к кристаллической форме.

Как отмечено выше, спектральные характеристики позволяют с большой точностью определить переход от аморфной формы KO_2 к кристаллической. Это обстоятельство использовано для изучения химической активности KO_2 в различных его модификациях.

Независимо от того, находится KO_2 в кристаллической или аморфной форме, уже при комнатной температуре он с большой скоростью реагирует с водой, пероксидом водорода и спиртами, превращаясь в KOH . В качестве летучих компонентов реакции образуются различные соединения. Например, в случае воды выделяется кислород, а в реакции с этиловым спиртом—ацетальдегид.

Частицы KO_2 в аморфном состоянии больше поляризованы, чем в кристаллическом. Об этом свидетельствует также спектр ЭПР, который мало отличается от спектра адсорбированного на поверхности анион-радикала O_2^- , что заметно влияет на его реакционную способность.

Эксперименты показали, что парафиновые и олефиновые углеводороды (метан, этан, пропан, этилен, пропилен) не реагируют с кристаллической формой надпероксида калия, а по отношению к его аморфному состоянию проявляют высокую активность. На примере пропана представим некоторые результаты. Путем воздействия паров H_2O_2 поверхность KCl сначала при 553 К покрывали тонким слоем KOH [6], при 323 К его превращали в KO_2 , который, как показывают спектры ЭПР, в этих условиях находится в аморфном состоянии. После этого подавали пропан как в импульсном режиме, так и в стационарном потоке. Импульсный режим позволял следить за изменением твердого образца и газовой смеси. В реактор-ампулу, содержащий KO_2 при 393 К, подавалась порция пропана под давлением в несколько *кПа* и быстро откачивалась с последующим вымораживанием при 77К. Вся процедура длилась менее минуты. За это время KO_2 , судя по сигналу ЭПР, полностью расходовался. Многократно повторяя такой эксперимент, каждый раз используя новую порцию KO_2 , удалось установить образование пропилового альдегида и ацетона. Аналогичные операции были проведены также с кристаллической формой KO_2 , но никаких продуктов не обнаружили, причем интенсивность сигнала ЭПР не изменилась.

С целью обеспечения непрерывного образования KO_2 в проточных условиях наряду с пропаном подавались и пары H_2O_2 . В этом случае концентрация продуктов после реакционной зоны оказалась достаточной для прямого хроматографического анализа газовой смеси, где, как и прежде, обнаруживаются пропиловый альдегид и ацетон.

Специально поставленными опытами показано, что на поверхности KCl или KOH в отсутствие H_2O_2 пропан или другой углеводород в изученном температурном интервале (323—553К) не реагируют с твердым веществом как в отсутствие, так и в присутствии кислорода. Пропан окисляется исключительно благодаря реакции с аморфным KO_2 . ЭПР измерения показали, что при термическом разложении KO_2 из кристаллической фазы переходит в стабильные оксиды калия, минуя аморфную фазу, с чем, по-видимому, можно связать отсутствие превращения C_3H_8 при его разложении.

Таким образом, приведенные здесь экспериментальные результаты показывают, что синтез надпероксидов щелочных металлов с помощью пероксида водорода непосредственно из твердого гидрок-

сида открывает новые возможности изучения их свойств и поиска новых путей применения в различных целях. В силу высокой химической активности MeO_2 можно успешно использовать в качестве эффективного окислителя. Очевидно, что возможность их применения в этой области резко повысится в случае их регенерации в ходе процесса.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴԻ ՅԱԶԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿԸ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

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

Ուսումնասիրված է պինդ կալիումի հիդրօքսիդի և ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների անմիջական փոխազդեցությունից ստացված կալիումի գերօքսիդի (KO_2) բյուրեղական և ամորֆ վիճակների քիմիական ակտիվությունը: Ցույց է տրված, որ մի շարք միացությունների (սպիրտներ, H_2O_2 , H_2O) նկատմամբ սենյակային շերմաստիճանում երկու վիճակներն էլ ցուցաբերում են մեծ ակտիվություն: Պարաֆինային և օլեֆինային ածխաջրածինները փոխազդում են միայն ամորֆ KO_2 -ի հետ:

THE PHASE STATE AND THE REACTIVITY OF POTASSIUM SUPEROXIDE

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

A reactivity of potassium superoxide (KO_2) in a crystalline and amorphous phases, prepared by interaction of solid KOH and H_2O_2 vapours has been studied.

It has been revealed that both forms are highly active in respect of some compounds (alcohols, H_2O_2 , H_2O) at room temperature. It has been also shown that hydrocarbons react only with amorphous KO_2 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абрамян А. Н., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1—2, с. 69.
2. Bennet J. E., Ingram D. I. E., Symons M. S. R. — *Phyl. Mag.*, 1955, v. 46, p. 443.
3. Bennet J. E., Ingram D. I. E. — *Phys. Soc.*, 1956, A69, p. 556.
4. Zeiler H. R., Känzig W. — *Helv. Phys. Acta*, 1967, v. 40, p. 84.
5. Абрамян А. Н., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1986, т. 289, № 4, с. 896.