

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12.012.4 + 541.128.13 + 541.459

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  
ХЛОРИДА КАЛИЯ В ГАЗОВУЮ ФАЗУ ПОД ВЛИЯНИЕМ  
ПАРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ  
БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ВОДЫ

Г. А. ГРИГОРЯН и Г. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1996

Исследования [1,2] показали, что взаимодействие паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  с твердыми контактами приводит к образованию на их поверхности активных частиц — радикалов  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  и ионов  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}_2^-$ . В некоторых случаях радикалы и ионы реагируют с веществом твердого контакта с образованием новых соединений [3-5]. Вместе с тем, впервые было обнаружено явление перехода кристаллических соединений (солей и оксидов) в газовую фазу при их взаимодействии с парами пероксида водорода [4,6], причем переход происходит через образование нового, промежуточного соединения, структура которого пока не установлена (предположительно комплекс). В газовой фазе неизвестное соединение проявляет достаточную устойчивость, но легко разлагается в жидкой среде и при соприкосновении с другими твердыми контактами [7]. Во всех случаях при разложении выделяется исходное кристаллическое соединение.

Открытое явление новое в области химии пероксида водорода и требует детального изучения процесса в различных

условиях (природа твердого контакта, температура, давление, состав газовой смеси, скорость потока и т.д.). В частности, важно установить влияние на процесс соединений, присутствующих в газовой смеси. Среди таких особое место занимает вода. Она не только присутствует в исходной смеси (сколько бы мы не обезвоживали  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), но и является основным продуктом разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В настоящей работе представлены результаты изучения процесса "вынужденного" перехода (ВП) кристаллического  $\text{KCl}$  в газовую фазу под влиянием паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  при относительно больших содержаниях воды в смеси и малых скоростях потока.

Отметим, что в предыдущих исследованиях [4-7] по изучению этого явления использовались пары  $\text{H}_2\text{O}_2$  с очень низким содержанием воды в газовой смеси ( $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 10:1$ ), которые под давлением  $< 30 \text{ Па}$  со скоростью  $\sim 10 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$  пропускались через реактор. Время контакта составляло  $\sim 10^{-3} \text{ с}$ .

Увеличение содержания воды приводит к повышению общего давления газовой смеси, что затрудняет реализацию больших скоростей потока реагентов. В итоге увеличивается скорость разложения предполагаемого комплекса как в реакторе, где он образуется, так и на стенках коммуникаций установки до поступления в узел разложения или конденсации, создавая дополнительные затруднения для изучения процесса. С целью предотвращения этого нами было осуществлено конструктивное усовершенствование реактора, совмещающая узлы образования и разложения существующей установки в одно целое. Принципиальная схема вакуумно-проточной установки с новым реактором представлена на рис.1. В реакторе 1 взаимодействие паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  с кристаллическим веществом происходит на воронкообразном кончике 2 узла 3, а разложение предполагаемого комплекса — на стеклянной (пирекс) поверхности 4 узла 5. Узлы 3 и 5 сделаны съемными (со шлифами). Головка 4 представляет из себя полусферу с четырьмя равномерно расположенными отверстиями диаметром  $0,2 \text{ см}$ . Общая площадь поверхности 4 составляет  $\sim 1 \text{ см}^2$ . Расстояние между 2 и 4 составляет  $1,5 \text{ см}$ . Диаметр трубки реакционной зоны  $0,8 \text{ см}$ . Реактор нагревался электрической печью 6.

Испытание новой конструкции реактора и исследования влияния воды на процесс были осуществлены на образце  $\text{KCl}$  (марки "х.ч."), т. к. в предыдущих работах процесс наиболее

подробно был изучен на этом примере. Кристаллический хлорид калия в количестве  $\leq 0,1$  г наносился на внутреннюю поверхность 2. В качестве источника паров  $H_2O_2$  использовался 50% водный раствор пероксида водорода марки "ос.ч."

Смесь паров пероксида водорода и воды ( $H_2O_2 : H_2O = 1:30$ ) из ампулы 7 под давлением  $\sim 170$  Па с линейной скоростью  $\sim 2$  мс<sup>-1</sup>

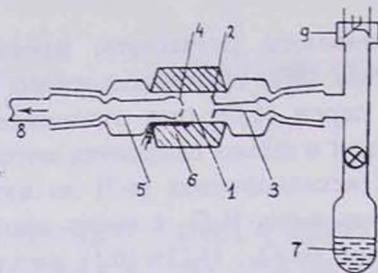


Рис.1. Схема вакуумно-проточной установки с новым реактором: 1 — реактор, 2 — воронкообразный кончик реактора с исследуемым образцом, 3 — узел подачи реагентов, 4 — головка узла разложения реактора, 5 — узел разложения, 6 — электрическая печь, 7 — ампула с раствором  $H_2O_2$ , 8 — насос, 9 — манометр.

пропускалась через реактор 1 (рис.1). Время контакта паров на воронке 2 с хлоридом калия составляло  $\sim 10^{-3}$  с. Температурный интервал изучения процесса составлял от 390 до 500 К. Отметим, что образование неизвестного соединения и его распад в данном случае протекали в одинаковом температурном режиме. При взаимодействии паров  $H_2O_2$  с KCl в зоне 2 происходило образование нового соединения, которое, переходя в газовую фазу, за 0,01 с достигало до 4 и, соприкасаясь с ним, разлага-

лось. Выделявшаяся соль осаждалась на поверхности 4. После определенного (не менее 2 ч) времени подачу паров  $H_2O_2$  и  $H_2O$  в реактор прекращали и осажденный на 4 хлорид калия растворяли в определенном количестве дистиллированной воды. Наличие KCl в растворе устанавливали с помощью ионного анализа.

Так как расстояние между 2 и 4 было маленьким (1,5 см), появилась необходимость проверить возможность механического переноса KCl на узел разложения. В специальной серии опытов вместо  $H_2O_2$  в идентичных условиях пропускали только пары  $H_2O$  или воздух. Ни в одном из этих опытов анализ не показал наличие соли KCl на 4. Переход хлорида калия с 2 на 4 осуществляется исключительно при взаимодействии с парами пероксида водорода.

Исследования показали, что при данных условиях при 453 К за 1 ч накапливается на узле разложения примерно 0,01 мг хлорида калия. Сравнивая эти результаты с результатами рабо-

ты [4] и делая соответствующие расчеты, мы убеждаемся, что присутствие больших количеств воды в смеси  $H_2O_2 + H_2O$  (в соотношении порядка 1:30) не влияет на процесс.

Изучена температурная зависимость скорости накопления хлорида калия на пирексовом стекле в области температур от 390 до 500 K (рис.2а). Скорость осаждения соли на стеклянной поверхности узла разложения увеличивается с повышением температуры до 453 K.

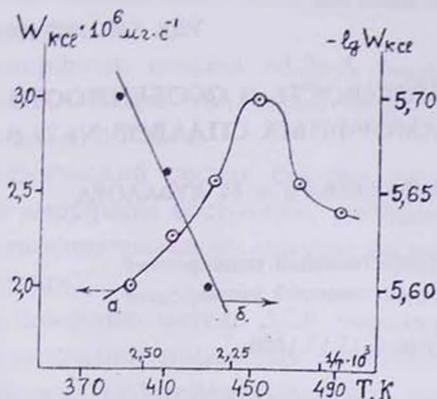


Рис.2. а. Температурная зависимость скорости осаждения КСl; б. Зависимость  $-\lg W_{KCl}$  от  $1/T$ .

После этой температуры наблюдается спад. На рис.2б представлена зависимость  $\lg W$  от  $1/T$  для области температур ниже 453 K. Рассчитанная из наклона прямой 2б энергия активации составляет  $1,8 \pm 0,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Таким образом, полученные данные показывают, что процесс ВП кристаллических соединений в газовую фазу под влиянием паров

пероксида водорода можно изучать при больших содержаниях воды в смеси  $H_2O_2$  и  $H_2O$  и малых скоростях потока, что позволит в дальнейшем более подробно рассмотреть механизм образования и структуру неизвестного соединения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — ДАН СССР, 1977, т.235, №2, с. 381.
2. Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — Кип. и кат., 1988, т.29, вып.4., с.880.
3. Вартамян Л.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — Арм. хим.ж., 1986, т.39, №4, с.203.
4. Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — ДАН СССР, 1986, т.289, №4, с.896.
5. Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — Арм. хим.ж., 1988, т.41, №1-2, с.69.
6. Саркисян Э.Г., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. — ДАН СССР, 1980, т.253, №3, с.648.
7. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. — ЖФХ, 1980, т.64, с.2548.