

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.128.13 + 541.11.127 + 541.459 + 541.49

РЕАКЦИИ ПАРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С ТВЕРДЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ

Г. А. ГРИГОРЯН, А. Н. АБРАМЯН, Н. Я. САРКИСЯН и Г. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 VII 1998

Показано, что на границе раздела фаз пары H_2O_2 вступают в химическую реакцию с гидроксидами, надпероксидами, солями щелочных металлов и оксидами переходных металлов. Открыто явление перехода кристаллических солей и оксидов в газовую фазу в виде комплексов.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 19.

Распад паров пероксида водорода на различных по природе поверхностях приводит к образованию на поверхности активных частиц — ионов и радикалов [1-3]. Как показали прямые ЭПР измерения [2], разложение H_2O_2 на оксидах-изоляторах приводит к образованию OH и HO_2 частиц, которые на поверхности проявляют характерные свойства свободных радикалов, а на оксидах переходных металлов, наряду с ними, образуются также анион-радикалы O_2^- [2]. В обоих случаях наблюдается интенсивный переход радикалов HO_2 в объем газа. Исходя из этого сделано предположение, что чисто ионный механизм распада H_2O_2 на оксидах-полупроводниках, предложенный в работах [4,5], не совсем полный. По-видимому, схему реакций ионов необходимо дополнить элементарными актами с участием радикалов OH и HO_2 , т.е. распад H_2O_2 в этом случае представить по ионно-радикальному механизму.

Образование промежуточных активных частиц (ионов и радикалов) при распаде H_2O_2 на границе раздела фаз позволяет успешно применить эту реакцию для изучения механизмов многих сложных гетерогенных и гетерогенно-гомогенных процессов [6-9].

Наряду с этим в отдельных случаях H_2O_2 (или фрагменты его распада) вступают в химическую реакцию с твердыми соединениями. Эти реакции встречаются впервые и представляют определенный интерес. Остановимся на некоторых из них.

1. Превращения гидроксидов, надпероксидов и солей щелочных металлов

Гидроксиды щелочных металлов реагируют с парами H_2O_2 с большой скоростью, приводя к образованию соответствующих надпероксидов (MeO_2). В этом случае не наблюдается переход радикалов в объем газа.

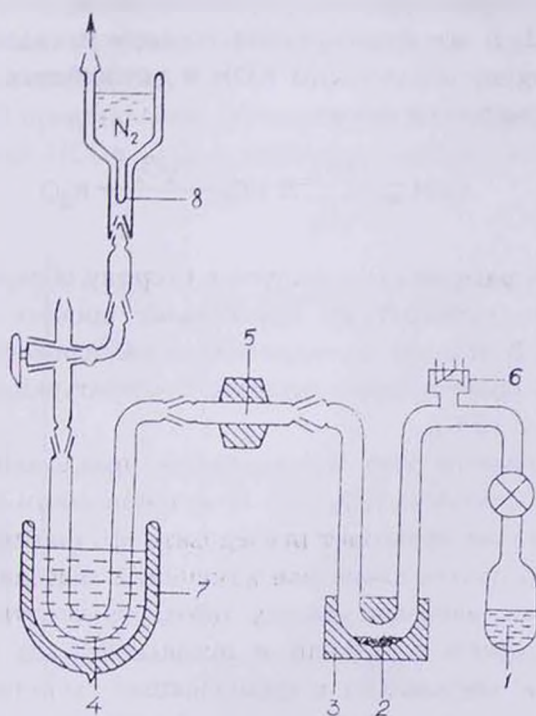
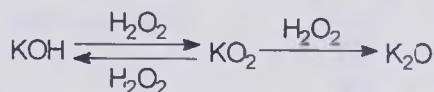


Рис. 1. Схема установки: 1 — ампула с H_2O_2 , 2 — реактор с образцом, 3 — электрическая печь, 4 — ловушка, 5 — нагреваемая зона, 6 — манометрическая лампа, 7 — сосуд Дьюара, 8 — узел вымораживания радикалов.

На примере КОН процесс изучен более подробно. Эксперименты проводились в проточных условиях на установке, упрощенная схема которой представлена на рис. 1. Из ампулы 1, содержащей концентрированный (>95%) пероксид водорода, пары H_2O_2 направлялись в U-образный реактор 2, помещенный в электрическую печь 3. Образец исследуемого вещества в виде порошка помещали в реактор 2. Диаметр реактора составлял 1 см, длина реакционной зоны — 2 см. Давление паров пероксида водорода не превышало 2,7 Па (выше этого давления наблюдается конденсация паров H_2O_2 на поверхности твердого КОН с образованием жидкой фазы), температурный интервал изучения процесса составлял 270-550К, время контакта — $2 \cdot 10^{-4}$ с [10].

Начиная с 270К под воздействием паров H_2O_2 твердый КОН превращается в KO_2 . С повышением температуры увеличивается скорость образования надпероксида и её максимальное значение достигается при 330К.

Надпероксид в этих условиях является промежуточным продуктом. Устанавливается равенство между скоростями образования KO_2 и его расходования по двум направлениям — обратно в сторону образования КОН и дальнейшего превращения в K_2O по следующей схеме:



До 330К равновесие сминуто в сторону образования KO_2 , а выше этой температуры преобладает процесс превращения KO_2 в K_2O . В отличие от гидроксидов надпероксиды реагируют с H_2O_2 при сравнительно высоких температурах (в случае KO_2 — начиная с 320К).

На основании этих исследований предложен одностадийный метод получения KO_2 [11]. Получение таким способом надпероксида калия позволяет исследовать его физико-химические свойства в большом диапазоне изменений значений параметров системы. Так, впервые удалось зарегистрировать спектр ЭПР KO_2 в аморфном состоянии и исследовать его реакционную способность параллельно с физическими свойствами [12], что делать при других способах получения KO_2 почти невозможно. Показано, что надпероксид калия в аморфном состоянии более реакционноспособен, чем в кристаллическом.

Соли щелочных металлов при низких температурах ($<350\text{K}$) проявляют достаточную инертность в отношении паров пероксида водорода. Распад H_2O_2 в этих условиях протекает очень медленно. Реакция подробно изучена на примере кристаллического KCl [13] в проточных условиях при парциальном давлении паров H_2O_2 $13,3 \text{ Па}$ и времени контакта $\sim 10^{-3} \text{ с}$. В диапазоне температур $390\text{--}450\text{K}$ распад H_2O_2 протекает со значительной скоростью. В объеме газа, кроме H_2O , O_2 , радикалов HO_2 и нераспавшегося H_2O_2 , появляется новое неизвестное соединение X (о нем речь пойдет ниже). Начиная с 450K в продуктах реакции появляются также ClO_2 и KOH . Выше 570K , кроме продуктов разложения H_2O_2 — воды и кислорода, образуются только ClO_2 и KOH . При этом диоксид хлора непрерывно уносится потоком газовой смеси, а KOH остается на поверхности KCl . При длительном проведении реакции вся доступная поверхность соли покрывается слоем KOH . В результате прекращается доступ молекул пероксида водорода к соли и, естественно, дальнейшее образование ClO_2 и KOH . В этих условиях H_2O_2 разлагается на поверхности образовавшегося KOH .

На рис.2 представлены температурные интервалы образования радикалов HO_2 и ClO_2 , а также их спектры ЭПР при 77K .

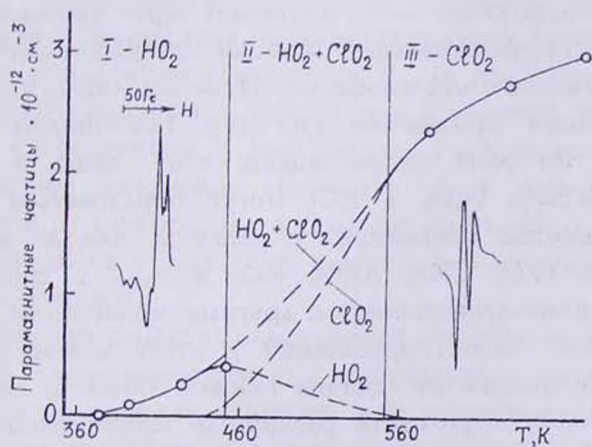
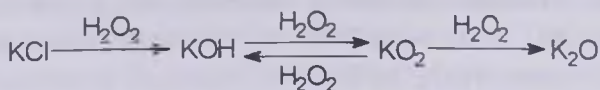
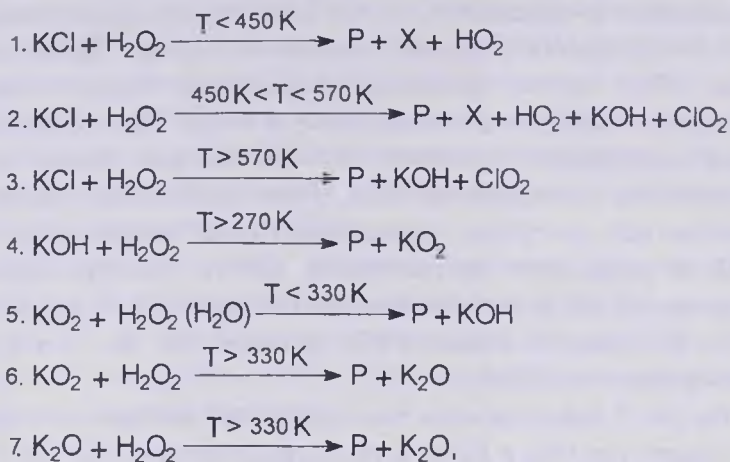


Рис.2. Температурные интервалы образования радикалов HO_2 и ClO_2 и их спектры ЭПР при 77K .

Весь процесс преобразования KCl под влиянием паров H_2O_2 до образования K_2O схематически можно представить следующим образом:



Наиболее полная схема стадий, приводящих к такому превращению, может быть представлена следующим образом:



где $\text{P} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (продукты разложения H_2O_2). Каждая из написанных стадий, безусловно, протекает через множество элементарных актов, установление природы которых является предметом специальных исследований. Отметим лишь, что представленная схема применима ко всем галогенидам щелочных металлов. Из этой схемы видно, что лишь в результате взаимодействия H_2O_2 с KCl могут образоваться многочисленные простые соединения и частицы, каждая из которых (например, HO_2 , ClO_2 , KOH , KO_2 и т.д.), в свою очередь, способна взаимодействовать с другими молекулами, приводя к образованию новых соединений. В итоге можно утверждать, что в зависимости от состава газовой смеси и температуры процесса могут протекать различные гетерогенные реакции, приводя к большому количеству разнообразных соединений.

2. Образование новых соединений

Среди рассмотренных в предыдущем параграфе процессов наиболее интересным является образование и выход в объем неизвестного соединения X. Оказалось [13], что образование подобных соединений характерно не только для галогенидов, но и для ряда оксидов переходных металлов. Интересно, что в случае кислород-содержащих солей не наблюдается образования X.

Характерной особенностью соединения X является то, что при его разложении всегда выделяется исходное кристаллическое вещество, т.е. в состав X входит молекула соли или оксида. Принимая, что в состав молекулы X входит одна молекула исходного твердого соединения, мы рассчитали концентрацию этого соединения в газовой фазе, которая для всех испытанных твердых веществ одинаково низка и составляет примерно $10^{11} - 10^{12} \text{ част.см}^{-3}$. Отметим, что равновесная концентрация исследуемых нами солей и оксидов в газовой фазе в изученном интервале температур на несколько порядков ниже. Например, для KCl при 390K она составляет примерно $10^8 \text{ част.см}^{-3}$ [14].

С помощью вымораживания при 77K и накопления удалось изучить некоторые кинетические закономерности образования, перехода в объем газа и дальнейшего разложения соединения X в различных условиях [13,15]. Показано, что образование X происходит параллельно с генерацией радикалов HO_2 . В тех случаях, когда в объеме газа не обнаруживаются радикалы HO_2 , отсутствуют и молекулы соединения X. На рис.3 представлена температурная зависимость накопления в газовой фазе радикалов HO_2 и соединения X при распаде H_2O_2 на поверхности KCl. Симбатное изменение количеств обоих компонентов в газовой смеси от температуры указывает на то, что X и радикалы HO_2 образуются в результате одних и тех же элементарных актов на поверхности.

С целью изучения свойств соединения X на примере KCl и ZnO исследованы закономерности его разложения в газовой фазе, на поверхности твердого контакта и в жидкой среде [15,16]. Эксперименты проводились в проточных условиях (рис.1) при давлении H_2O_2 13 Па и времени контакта 10^{-3} с. После реактора газовую смесь конденсировали во второй U-образной трубке 4 при 77K. Время конденсации — порядка одного часа.

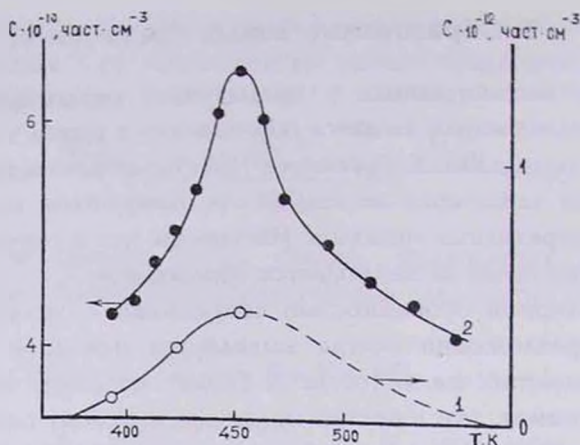


Рис.3. Температурная зависимость накопления в газовой фазе радикалов HO_2 (1) и неизвестного соединения (2) при распаде H_2O_2 на поверхности KCl .

Когда температуру конденсата поднимали до комнатной и после перехода его в жидкое состояние проводили откачку, то по удалении летучих компонентов (в основном воды и неразложившегося H_2O_2) на стенках трубки 4 оставался белый налет исходного соединения (соли или оксида).

Если температуру ловушки 4 поднимали от 77K на несколько десятков градусов так, чтобы конденсат не превращался в жидкость, то откачка системы в таком состоянии приводила к удалению всех компонентов снегообразного конденсата. Соединение X легко сублимирует вместе с H_2O и H_2O_2 , т.е. характеризуется хорошей летучестью.

Интересные результаты были получены, когда температуру конденсата поднимали до точки плавления ($\sim 270\text{K}$). Конденсат превращался в желеобразную массу и в таком состоянии сохранялся долго. При откачке он испарялся значительно медленнее, чем снегоподобный конденсат при более низких температурах. Повышение температуры до 288K не меняло картины, а выше этой температуры желе превращалось в обычный жидкий раствор, где происходило разложение молекул X с выделением исходного соединения. Раствор в этом состоянии при откачке испарялся очень быстро.

Молекулы соединения X обладают сильными ассоциирующими свойствами. При низких температурах, когда они не

разлагаются, образуются ассоциаты с окружающими молекулами (в нашем случае H_2O и H_2O_2), приводя к резкому увеличению вязкости раствора. Низкие концентрации соединения X и достаточно высокая вязкость желе указывают на то, что большинство молекул раствора включены в состав ассоциатов.

В другой серии экспериментов была изучена стабильность молекул X в объеме газа. С этой целью поток газовой смеси после реактора 2 пропускали через нагреваемую зону 5 и вымораживали в ловушке 4. Начиная с 670K количество KCl в ловушке 4 постепенно уменьшалось, а выше 730K следов соли не было обнаружено. Соединение X при 670K и выше разлагается в зоне 5 и исходное кристаллическое вещество выделяется на стенках коммуникаций между зонами 5 и 4. Если в зоне 5 помещали гетерогенный контакт, то температура разложения X резко падала. Так, на таблетках из порошка SiO_2 температура разложения X для KCl составляет ~425K, для ZnO — 410K, а на активных контактах эта температура еще ниже. На основании этих данных можно утверждать, что связи в молекуле X достаточно прочны.

Таким образом, совокупность вышеприведенных результатов показывает, что неизвестное соединение X, скорее всего, является комплексом.

В литературе существует много данных относительно реакций активных частиц с твердыми соединениями. С точки зрения полученных нами данных определенным интерес представляют результаты работ [17-19], где изучены взаимодействия атомов с солями и оксидами. Показано, что в ходе процесса происходит "решеточная атомизация" и в объем газа переходят атомы кристаллической решетки [17,18], а также положительные ионы и электроны [19]. В отличие от этих данных в нашем случае активные частицы (ионы и радикалы) образуются на поверхности в ходе распада H_2O_2 , затем, реагируя с веществом твердого контакта, они приводят к образованию сложных молекул-комплексов, часть которых переходит в объем газа.

В данной работе не ставится целью детализировать структурные особенности молекул этих комплексных соединений. В рамках существующих представлений в каждом конкретном

случае можно представить ту или иную структуру. В общих чертах процесс можно представить следующим образом.

При соприкосновении с парами пероксида водорода поверхность твердого вещества покрывается радикалами или ионами. Поступающие из газа молекулы H_2O_2 по ударному механизму [3] легко реагируют с этими адсорбированными частицами, превращаясь в воду и кислород. По-видимому, именно на этой стадии и начинается формирование комплексного соединения. Отделившись от кристаллической решетки, они затем частично переходят в газовую фазу. Устанавливается равновесие между процессами образования и перехода в газовую фазу молекул комплексной соли.

Таблица

Данные по образованию комплексов при взаимодействии паров H_2O_2 с кристаллическими соединениями

Образуют комплекс		Не образуют комплекс	
Соединения	Т, К начала	Соединения	300 — Т, К
LiCl	420	LiNO ₃	520
LiBr	415	NaNO ₃	570
NaF	445	KNO ₃	600
NaCl	410	Li ₂ SO ₄	670
NaBr	400	Na ₂ SO ₄	670
NaI	380	K ₂ SO ₄	670
KF	415	CuSO ₄ — 5H ₂ O	670
KCl	390	MnO ₂	420
KBr	370	γ-Al ₂ O ₃	670
KI	350	SiO ₂	670
CsCl	360	MeOH, где Me — атом щелоч. металла	570
CuCl ₂	340		
CuO	320		
ZnS	350		
ZnO	350		
MoO ₃	570		
WO ₃	400		

При относительно высоких температурах комплексная соль на поверхности вступает в дальнейшие превращения, приводя к образованию других соединений, например, диоксидов галоген-

нов и гидроксидов щелочных металлов, что и наблюдается экспериментально [13].

Открытое явление, кроме теоретического интереса, может иметь и важное практическое значение. Разложение комплексного соединения на твердых поверхностях с выделением исходного кристаллического вещества, можно полагать, найдет применение для получения многокомпонентных твердых систем, применяемых в катализе, радиоэлектронике и других областях науки и техники, тем более, что способность образовывать подобные комплексы с их дальнейшим распадом характерна для многих кристаллических соединений (табл.). На примере KCl и ZnO [16] показана высокая эффективность полученных таким способом катализаторов.

ՋՐԱՇՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՊԵՆԿ ՄԵԼՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ն. ԱՔՐԱՄՅԱՆ, Ն. Յա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ ֆազերի լաժանման սահմանի վրա ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիները փոխազդում են ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների, գերօքսիդների և աղերի, անցումային մետաղների օքսիդների ու այլ պինդ միացությունների հետ:

Բացահայտվել է, որ որոշ աղերի և օքսիդների դեպքում առաջանում են կոմպլեքսային միացություններ, որոնք մասամբ անցնում են գազ ֆազ:

THE REACTIONS OF HYDROGEN PEROXIDE WITH SOLID COMPOUNDS

G. L. GRIGORYAN, A. N. ABRAMYAN, N. Ya. SARCSYAN and G. S. GRIGORYAN

It has been shown that on the interface the hydrogen peroxide vapour react with hydroxides, superoxide, salts of alkaline metals and oxides of transition metals.

It has been determined that hydroxides of alkaline metals ($MeOH$) react with H_2O_2 vapour with high rate leading to the formation of proper superoxides (MeO_2) which are an intermediate products under this condition. During this process the equality was established between the rate of superoxide formation and the rate of its consumption in two directions: formation of hydroxide and the subsequent conversion into the oxide of the alkaline metal (Me_2O).

Based on this investigation it was suggested single-stage method of KO_2 obtaining.

It has been shown that under low temperatures ($<350K$) the halogenides of alkaline metals ($MeHal$) have the sufficient inertia towards the hydrogen peroxide vapour. However, starting with $\sim 390K$ the decomposition of H_2O_2 proceeds with the considerable rate. In the gas phase besides H_2O , O_2 , HO_2 radicals and non-decomposed H_2O_2 , a new unknown compound was generated, the structure of which

has not been determined yet. The formation of such compositions is typical not only for halogenides of alkaline metals but also for some oxides of transition metals.

It has been determined that during the decomposition of the mentioned compound an initial crystalline substance is always educed, and that its formation occurs at the same time as the generation of HO_2 radicals to the gas phase.

It has been studied the appropriateness of decomposition of unknown compound in the gas phase, on the surface of the solid substance and in the liquid medium. Based on the results obtained it has been concluded that, most likely, this compound is a complex type.

The discovered phenomenon of the transition of the several crystalline salts and oxides into gas phase in the form of complexes, besides theoretical interest, is also of practical importance. The decomposition of the complexed compound on the solid surface by educing the initial crystalline substance allows to obtain multicomponent solid systems. On KCl and ZnO examples, the high efficiency of the catalysts obtained by this method has been shown.

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. // Кинетика и катализ, 1988, т.29, №4, с.880.
- [3] Григорян Г.Л. // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.118.
- [4] Hart A.B., McFadyen J., Ross R.A. // Trans. Far. Soc., 1963, v.59, №4866, p.1458.
- [5] Murphy B.J., Ross R.A. // J. Chem. Soc. (A), 1968, p.2044.
- [6] Эчян А.М., Григорян Г.Л. // Химическая физика, 1990, т.9, №5, с.639.
- [7] Vartikyan L.A., Grigoryan G.L., Nalbandyan A.B. // Oxid. Commun., 1986, v.9, №1-2, p.69.
- [8] Minasyan V.T., Grigoryan G.L., Nalbandyan A.B. // Oxid. Commun., 1988, v.11, №1-2, p.87.
- [9] Эчян А.М., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1985, т.285, №3, с.671.
- [10] Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ, 1988, т.29, №3, с.560.
- [11] Налбандян А.Б., Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., А.с. 1374683 (1987) // Б.И. 1987.
- [12] Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №4, с.211.
- [13] Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1986, т.289, №4, с.896.
- [14] Справочник химика. М. Л., Химия, 1963, т.1, с.602.
- [15] Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // ЖФХ, 1990, т.64, с.2548.
- [16] Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // Кинетика и катализ, 1992, т.33, №5-6, с.1205.
- [17] Jaeger S.De., Willems M., Vinckier C. // J. Chem. Phys., 1982, v.86, №18, p.3569.
- [18] Рубцов Н.М., Азатян В.В., Бородулин Р.Р., Ростомян Г.Б., Сорока Л.Б. // Химическая физика, 1984, т.3, №12, с.1719.
- [19] Гранкин В.П., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Кинетика и катализ, 1982, т.23, №6, с.1480.