

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

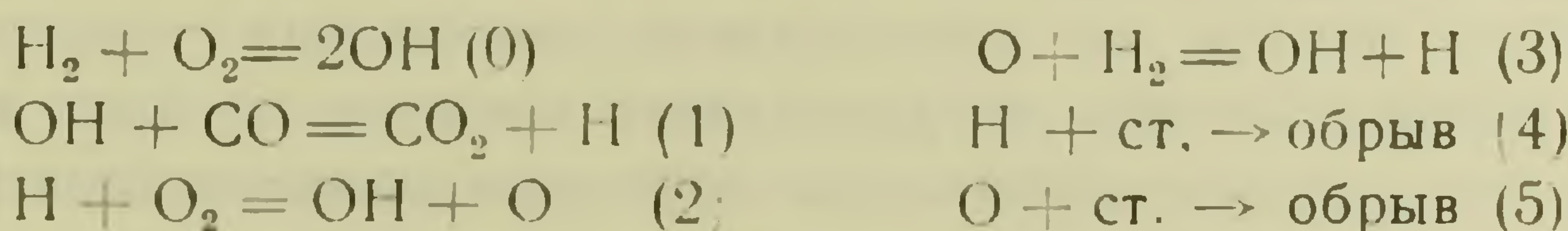
В. В. Азатян, Л. А. Акопян и А. Б. Налбандян, чл.-корр. АН Армянской ССР

Обнаружение свободных атомов водорода, кислорода и дейтерия
 в разреженных пламенах окиси углерода методом
 электронного парамагнитного резонанса*

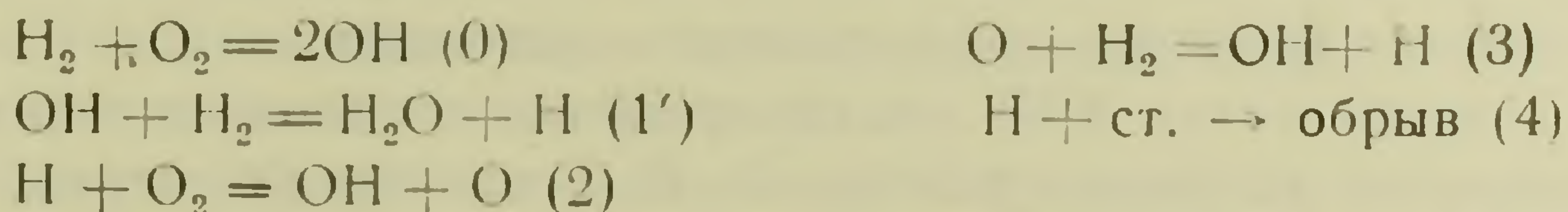
(Представлено 27/VI 1962)

Благодаря работам Р. Норриша с сотрудниками (¹), В. Н. Кондратьева с сотрудниками (²), а также нашей лаборатории (³) механизм горения окиси углерода в присутствии малых добавок водорода, паров воды или других доноров водорода вблизи нижнего предела воспламенения смесей CO с O₂ можно считать в основном установленным.

Механизм реакции в случае небольших добавок молекулярного водорода может быть представлен совокупностью следующих элементарных процессов:



Сопоставление приведенной схемы горения окиси углерода со схемой горения водорода



показывает, что первая отличается от второй: а) реакцией (1), в которой радикал OH реагирует с CO с образованием CO₂ и H (вместо OH + H₂ = H₂O + H) и б) учетом в ней реакции (5) — рекомбинации атомов кислорода на поверхности сосуда.

В водородно-кислородных смесях, близких к стехиометрической, концентрации атомов кислорода и радикалов OH намного меньше атомов H, так как константа скорости реакции (2) намного меньше констант скоростей реакции (3) и (1') (OH + H₂ = H₂O + H). В связи с этим, как показывает анализ, в схеме окисления водорода можно пре-

* Работа доложена на общем собрании Отделения технических наук АН Армянской ССР 21 марта 1962 г.

небрежь гибелью атомов О и радикалов ОН на стенках реакционного сосуда. При горении окиси углерода, катализированного небольшими добавками различных веществ доноров водорода, реакция (3) превращается в такую же лимитирующую реакцию, как и реакция (2). Реакция разветвления $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ может реализоваться лишь при наличии реакции (3), скорость которой из-за малой концентрации донора водорода уменьшается и становится соизмеримой со скоростью реакции (2). В результате этого концентрация атомов О становится соизмеримой с концентрацией атомов Н. Поэтому в схеме окисления СО следует наряду с гибелью атомов Н учесть также гибель атомов О на поверхности, что и сделано введением реакции (5). Концентрация радикалов ОН в этих пламенах также, как в реакции окисления H_2 , намного меньше (Н) и (О), поскольку константа скорости реакции (1) больше константы скорости (3) и намного больше константы скорости реакции 2 ($4-7$), а $(\text{CO}) > (\text{H}_2)$.

Большие концентрации гидроксила в разряженном пламени влажной смеси окиси углерода с кислородом были впервые обнаружены методом спектров поглощения В. Н. Кондратьевым с сотрудниками ($2,7$) и Л. И. Авраменко (8). Обнаруженные концентрации гидроксила в десятки тысяч раз превышали равновесную. Е. И. Кондратьева и В. Н. Кондратьев (9), используя метод термоэлектрического зонда, по теплоте рекомбинации обнаружили огромные концентрации свободных атомов и радикалов, значительно превышающие равновесную. Измеренные таким образом концентрации превосходили также концентрацию гидроксильных радикалов.

Прямых опытов по обнаружению свободных атомов Н и О в пламени окиси углерода до последнего времени не было проведено. Недавно нам удалось обнаружить огромные концентрации свободных атомов водорода и кислорода в пламени смесей окиси углерода с кислородом, содержащих малые добавки водорода ($10,11$) и атомов водорода в пламени влажных смесей окиси углерода с кислородом (12), методом электронного парамагнитного резонанса.

Впервые метод ЭПР для обнаружения атомов водорода в пламени водорода был успешно применен В. В. Воеводским с сотрудниками (13).

В настоящей работе описываются результаты опытов по обнаружению свободных атомов водорода, кислорода и дейтерия в разряженном пламени окиси углерода, катализированного небольшими добавками метана и молекулярного дейтерия.

Методика работы в основном та же, что и в работе (13). Для получения пламени при возможно низких давлениях, что обусловлено малой эффективностью гибели носителей цепи на стенках реакционного сосуда, кварцевая трубка была последовательно промыта плавиковой кислотой, водой и раствором тетрабората калия. С целью еще большей обработки стенок сосуд в течение длительного времени подвергался воздействию пламени $2\text{CO} + \text{O}_2 + (5-7\%) \text{H}_2$, возникающего в нагретом до $600-650^\circ\text{C}$ реакционном сосуде при пропускании

через него струи реагирующих газов. После такой обработки удалось снизить нижний предел самовоспламенения в трубках с внутренним диаметром 7—9 мм до 1,5—2,0 мм рт. ст. при относительно больших скоростях струи. Это позволило нам получить в пламени окиси углерода в присутствии молекулярного водорода линии спектра атомарного кислорода, обусловленные 3P_1 состоянием (фиг. 1). Полученный нами спектр идентичен со спектром, приводимым Улти⁽¹⁴⁾ для атомов кислорода, полученных из разряда. Улти также наблюдал сливание линий в спектре при повышении давления вследствие уширения.

Рассматривая механизм горения окиси углерода, мы видели, что роль доноров водорода в горючей смеси заключается в том, что благодаря реакции (3): $O + RH = OH + R$ (где R может быть H, OH, CH_3 , C_2H_5 и т. д.) реализуется результат процесса разветвления цепи: (2) $H + O_2 = OH + O$. Такими донорами водорода могут быть не только молекулы водорода, но и многие соединения, молекулы которых содержат в своем составе водород. В одной из работ нашей лаборатории было показано, что небольшие добавки метана к смеси $2CO + O_2$ (менее 1%) снижают нижний предел „чистой смеси“ окиси углерода с кислородом.

Действие малых добавок метана на нижний предел самовоспламенения $CO + O_2$ очевидно связано с реакцией $O + CH_4 = OH + CH_3$, реализующей реакцию разветвления (2). Таким образом, и в случае добавок метана к смеси CO и O_2 в пламени должны находиться большие концентрации атомов H и O.

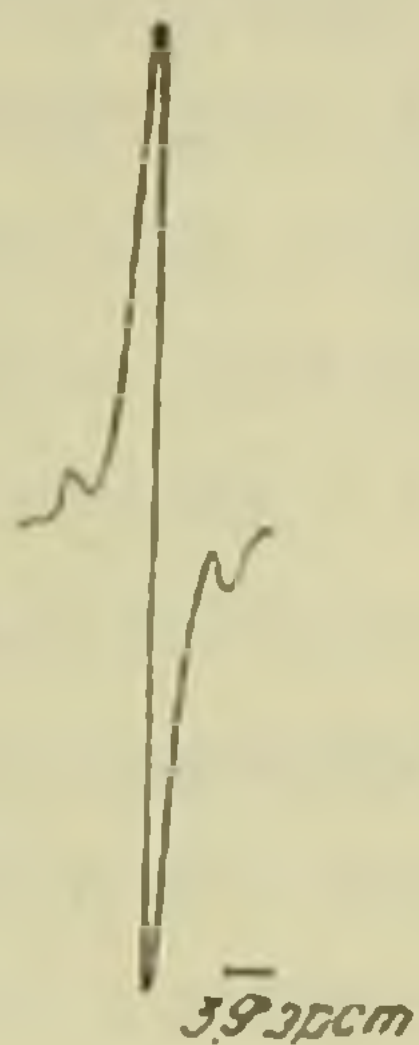
Опыты проводились со стехиометрической смесью CO и O_2 , с различными добавками метана. Объемная скорость струи поддерживалась равной 20 см³/мин, что соответствовало в условиях пламени линейной скорости потока 2,9 м/сек. Опыты проводились при $T = 650^\circ C$ и $p = 6$ мм рт. ст.

В этих условиях нами были зарегистрированы сигналы ЭПР как атомов водорода, так и атомов кислорода.

Зависимости (H), (O) от содержания CH_4 приведены в таблице 1.

Таблица 1

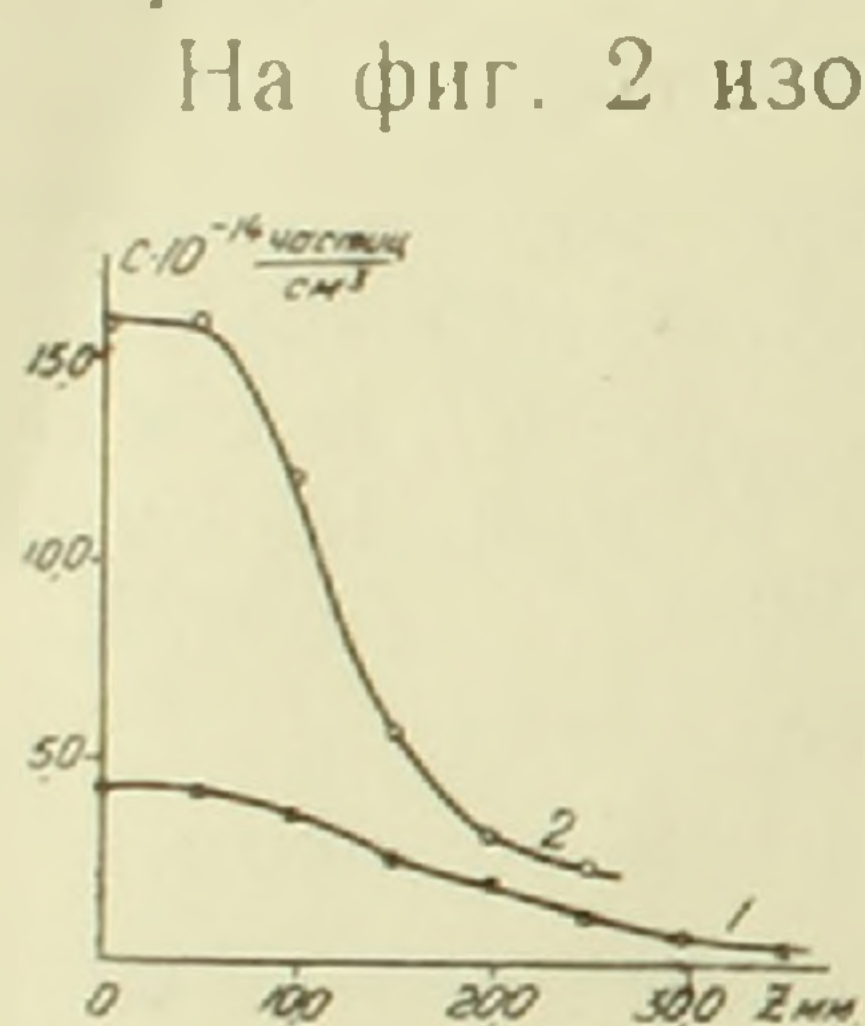
% CH_4	(H)	(O)	Отношение (O) (H)
	$\frac{\text{частиц} \cdot 10^{-14}}{\text{см}^3}$	$\frac{\text{частиц} \cdot 10^{-14}}{\text{см}^3}$	
0,28	0,35	10,5	30,1
0,52	0,63	9,3	14,7
0,62	0,82	8,2	10,0
1,18	1,21	5,7	4,7
1,59	1,78	3,4	1,9
2,60	2,62	2,2	0,83
3,89	3,18	1,1	0,34



Фиг. 1. Спектр атомарного кислорода в смеси $2CO + O_2 + 4,5\% H_2$ при давлении 1,5 мм рт. ст.

Как видно из таблицы, в исследованном интервале концентраций с увеличением содержания метана концентрация Н увеличивается, а концентрация О уменьшается. В хорошем согласии с рассмотренной схемой горения СО, в присутствии небольших добавок метана концентрация атомов О не только может быть близкой к концентрации Н, но и в некоторых условиях может заметно превысить её. Это означает, что пламя может служить селективным источником атомарного кислорода. Это обстоятельство мы надеемся в дальнейшем использовать для количественных изучений методом ЭПР скоростей взаимодействия атомов кислорода с различными веществами.

Следует отметить, что определенные нами концентрации атомов не полностью отражают истинные, возникающие в самом пламени, поскольку измерения проводились на 8—10 мм ниже печи. С этой точки зрения представляло интерес определить, как изменяются концентрации атомов Н и О с расстоянием.



Фиг. 2. Зависимость концентраций атомов Н (кривая 1) и О (кривая 2) от расстояния от нижнего конца печи.

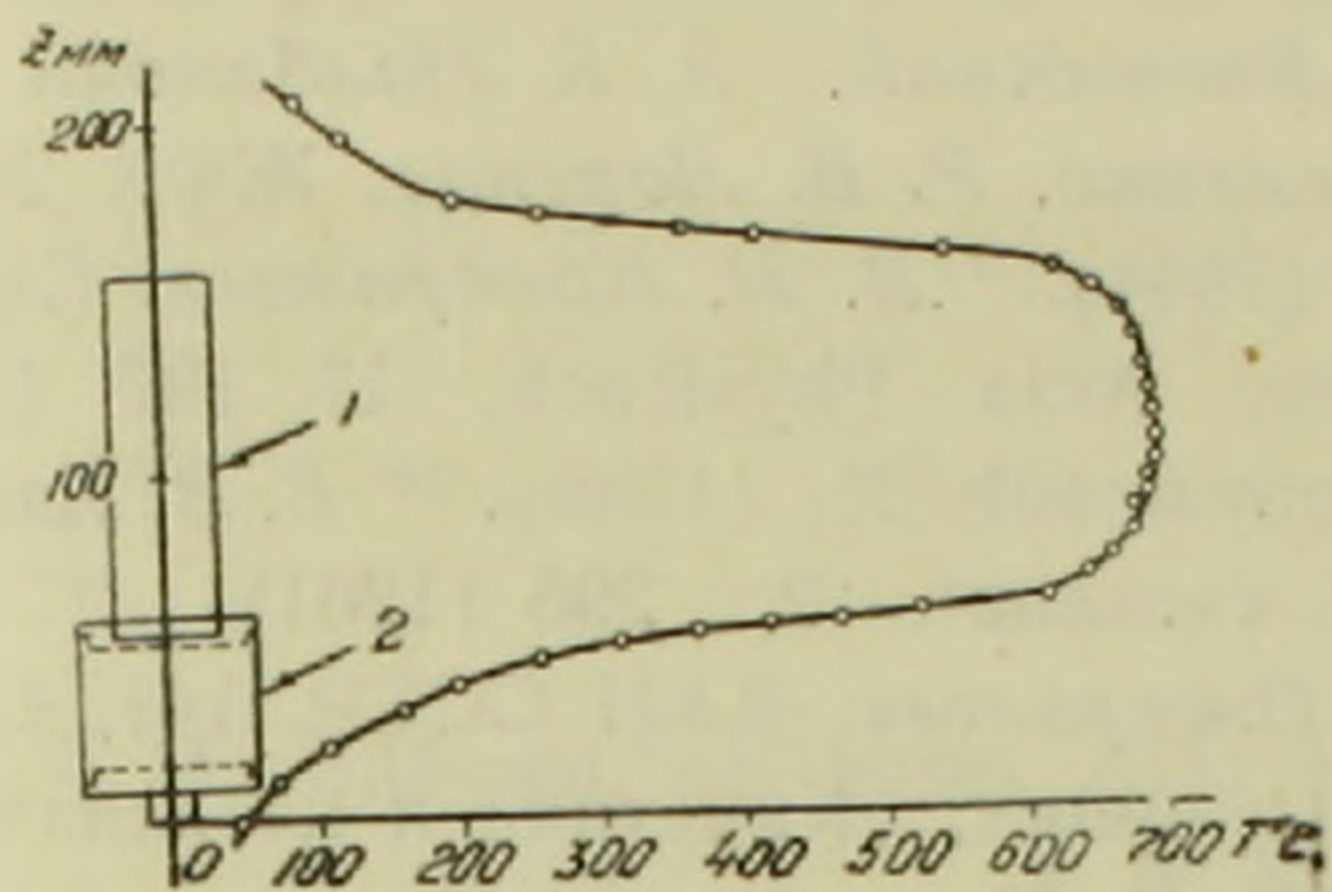
На фиг. 2 изображены кривые падения концентраций атомов водорода и кислорода с расстоянием от конца печи, измеренных в пламени $2\text{CO} + \text{O}_2$ с 1,2% CH_4 при 650°C и объемной скорости струи $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. ($V_{\text{лин}} = 2,9 \text{ см}^3/\text{сек.}$). Аналогичная зависимость нами была получена в случае добавок водорода к смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$.

Из графика видно, что концентрации обеих частиц по мере удаления от конца печи падают. Однако уменьшение атомов Н происходит медленнее, чем атомов О. Это, очевидно, связано как с лучшей рекомбинацией атомов О на поверхности, так и с тем, что реакция (3) вне пламени протекает быстрее, чем (2). Независимое измерение эффективности рекомбинации атомов кислорода и водорода (¹⁵) показали, что атомы кислорода рекомбинируют на тетраборате калия быстрее, чем атомы водорода.

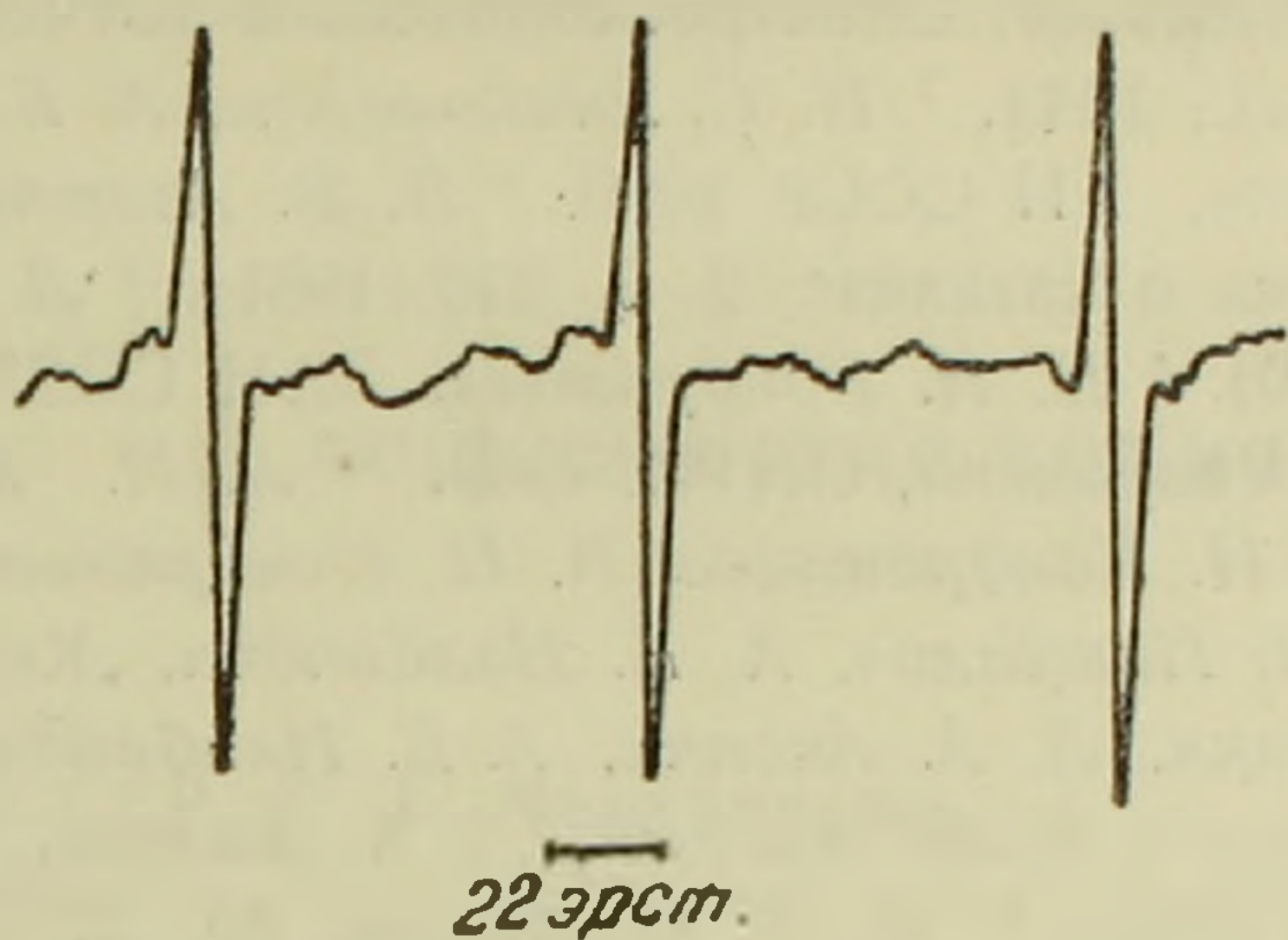
Для измерения температуры пламени и ее распределения по центру трубки был помещен тонкостенный капилляр со свободно перемещающейся внутри термопарой. Измерения проводились как со смесями, содержащими метан, так со смесями, содержащими молекулярный водород. На фиг. 3 приведена одна из кривых распределения температуры вдоль трубки. Для наглядности на оси ординат схематически изображены печка и резонатор. Как видно из фиг. 3, еще на расстоянии 10 мм от конца печи температура превышает 300°C . Одновременно измерялась температура между печью и реакционной трубкой в различных точках вдоль печи. Эти измерения показали, что максимальный разогрев при обычных давлениях эксперимента не превышает 8° .

Очевидно, что при замене молекулярного водорода или метана молекулярным дейтерием в качестве добавки к смеси углерода с ки-

слородом в пламени должны образоваться атомы дейтерия. Действительно, в пламени окиси углерода при малых добавках молекулярного дейтерия нами был зарегистрирован сигнал атомарного дейтерия



Фиг. 3. Распределение температуры вдоль реакционной трубки; 1—печь. 2—резонатор.



Фиг. 4. Спектр атомарного дейтерия.

с g фактором, равным 2, и состоящим из трех компонент, обусловленных сверхтонким расщеплением (фиг. 4).

При одинаковых условиях опыта концентрации атомов водорода и дейтерия практически равны.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Վ. Վ. ՍՋԱՏՅԱՆ, Լ. Ա. ՀԱԿՈՒՅԱՆ ԵՎ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ջրածնի, թթվածնի և դեյտերիումի ազատ ատոմների հայտնաբերումը ածխածնի օքսիդի նոսր բոցում էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսի մեթոդով

Մինչև մի քանի տոկոս մեթան պարունակող ածխածնի օքսիդի ու թթվածնի ստեխիոմետրիկ խառնուրդի բոցում էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսի մեթոդով հայտնաբերված են ջրածնի ու թթվածնի ազատ ատոմներ: Նախնական խառնուրդում մեթանի կոնցենտրացիայի՝ 0,28-ից մինչև 3,89 0/0 փոխվելու հետ ջրածնի ատոմների կոնցենտրացիան աճում է $0,35 \cdot 10^{14}$ -ից մինչև $3,18 \cdot 10^{14}$ մասնիկ/սմ³, իսկ թթվածնի ատոմների կոնցենտրացիան նվազում է $10,5 \cdot 10^{14}$ -ից մինչև $1,1 \cdot 10^{14}$ մասնիկ/սմ³:

Ածխածնի օքսիդի օքսիդացման մեխանիզմի հիման վրա բացատրվում են ատոմար ջրածնի ու թթվածնի գոյությունը բոցում և դրանց կոնցենտրացիաների հարաբերությունը:

4,5 0/0 մոլեկուլյար ջրածին պարունակող ածխածնի օքսիդի ու թթվածնի խառնուրդի բոցում ստացված են ատոմար թթվածնի սպեկտրի 3p, վիճակով պայմանավորված դժերը:

Փոքր քանակներով մոլեկուլյար դեյտերիում պարունակող խառնուրդի բոցում հայտնաբերված է ատոմար դեյտերիում:

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի բաշխումն ըստ ռեակցիոն խողովակի երկայնքի: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի ընթացքում անջատված ջերմությունը գործնականորեն չի ազդում ջերմաստիճանի վրա:

- ¹ Е. Н. Буючлер, Р. Г. В. Норриш, Proc. Roy. Soc. 197, 318 (1938).
- ² В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических реакций, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1944.
- ³ Н. С. Ениколопан, А. Б. Налбандян, Кинетика цепных реакций окисления, АН СССР 1950.
- ⁴ В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, „Кинетика и катализ“, 2, 3, 340 (1961).
- ⁵ Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо, ЖФХ 24, 207 (1950).
- ⁶ В. Н. Кондратьев, ДАН СССР, 44, 21 (1944).
- ⁷ В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ОНТИ, 1939.
- ⁸ Л. И. Авраменко, Acta Physicoch. 17, 197 (1942).
- ⁹ Е. И. Кондратьева, В. Н. Кондратьев, Acta physicoch 21, (1946).
- ¹⁰ В. В. Азатян, В. Н. Панфилов, А. Б. Налбандян, „Кинетика и катализ“, 2, 295 (1961).
- ¹¹ В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, Б. В. Ожерельев, ДАН СССР, 141, 1, 129 (1961).
- ¹² В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, „Кинетика и катализ“, 2, 6, 940 (1961).
- ¹³ В. Н. Панфилов, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, „Кинетика и катализ“, 1, 2, 333 (1960).
- ¹⁴ К. И. Улти, J. Phys. Chem., 64, 12, 1273 (1960).
- ¹⁵ Н. И. Горбань, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР (1961).