

Жидкофазная реакция перекиси водорода и гипохлорита натрия в центробежном генераторе синглетного кислорода

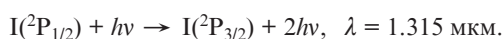
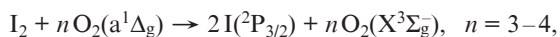
Ронг-ронг Цуй, Ли-женг Денг, Вен-бо Ши, Хе-пинг Янг, Гуо-хе Ша, Цун-хао Жанг

Предпринята попытка получения газовой фазы синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ в реакции жидких фаз кислотной перекиси водорода (КПВ) и гипохлорита натрия ($NaOCl$). Она связана с тем, что в течение долгого времени реакция основной перекиси водорода (ОПВ) с хлором являлась основным источником синглетного кислорода. Однако ОПВ обладает одним недостатком — нестабильностью при хранении. Эксперименты проводились на центробежном генераторе синглетного кислорода (ЦГСК) с двумя потоками растворов — КПВ и $NaOCl$, которые смешивались в целевом сопле и затем инжектировались в дугообразный канал ЦГСК для формирования вращающегося жидкостного потока с большой центробежной силой. Эта центробежная сила позволяла быстро отделить продукт реакции $O_2(^1\Delta)$ от жидкой фазы. Газообразный кислород $O_2(^1\Delta)$ детектировался по спектру его димольного излучения, регистрируемого с помощью ПЗС-спектрографа. Экспериментальные результаты показывают, что получать газообразный кислород $O_2(^1\Delta)$ в жидкофазной реакции КПВ + $NaOCl$ можно, и чем выше кислотность, тем эффективнее производится $O_2(^1\Delta)$. Однако поскольку в реакции КПВ + $NaOCl$ в любом случае образуется побочный продукт Cl_2 , его каталитическая роль в разложении H_2O_2 с образованием кислорода в основном состоянии остается главным препятствием при использовании реакции КПВ + $NaOCl$ для получения $O_2(^1\Delta)$. Качественный анализ показывает, что реакция КПВ + $NaOCl$ в сущности является реакцией взаимодействия молекул H_2O_2 с молекулами $HOCl$, ее механизм аналогичен механизму реакции ОПВ с Cl_2 , в которой $HOCl$ является главным промежуточным продуктом. Получить $HOCl$ в качестве промежуточного продукта реакции H_2O_2 + $NaOCl$ в основной среде затруднительно, в связи с чем газообразный кислород $O_2(^1\Delta)$ нельзя получить в достаточном количестве.

Ключевые слова: химический лазер, генератор синглетного кислорода, химический кислородно-иодный лазер, перекись водорода, гипохлорит натрия.

1. Введение

Химический кислородно-иодный лазер (ХКИЛ), работу которого впервые продемонстрировали МакДермот и соавторы в 1978 г. [1], в настоящий момент является практически законченным инженерным устройством — химическим лазером коротковолнового диапазона с очень большой непрерывной выходной мощностью [2]. Работа ХКИЛ основана на почти резонансной передаче энергии синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ атомарному иоду, получаемому при диссоциации молекулярного иода под действием молекулы $O_2(^1\Delta)$ [2]:



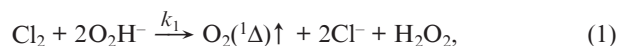
Метод получения $O_2(a^1\Delta)$ как прямого источника энергии имеет огромное значение для ХКИЛ.

Перевод с англ. В.В.Кошечкиной.

Rong-rong Cui, Lie-zheng Deng, Wen-bo Shi, He-ping Yang, Guo-he Sha, Cun-hao Zhang. 457 Zhongshan Road Dalian 116023 P. R. China; e-mail: dlz@dicp.ac.cn

Поступила в редакцию 11 февраля 2010 г., после доработки — 27 октября 2010 г.

В настоящее время наиболее распространенным методом получения $O_2(a^1\Delta)$ является газовой-жидкостная реакция газообразного хлора (Cl_2) с основной перекисью водорода (ОПВ) [2]. Раствор ОПВ образуется в результате смешения избытка перекиси водорода (H_2O_2) с щелочью, например с $LiOH$, $NaOH$ или KOH . Поскольку щелочность группы OH^- гораздо выше, чем группы O_2H^- , по мере смешения почти все ионы OH^- преобразуются в ионы O_2H^- , в результате чего раствор ОПВ оказывается состоящим из H_2O_2 , H_2O , O_2H^- и катионов щелочного металла [3]. Следовательно, реакция Cl_2 + ОПВ фактически является реакцией Cl_2 с ионом O_2H^- [3, 4]:



$$k_1 \sim 10^8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}.$$

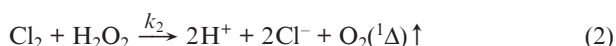
Константа скорости второго порядка реакции (1) составляет $\sim 10^8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [4].

Недостаток системы, основанной на реакции Cl_2 + ОПВ, заключается в нестабильности, свойственной ОПВ, поскольку в щелочном растворе молекулы H_2O_2 крайне легко разлагаются. Катализатором при этом могут выступать щелочь, незначительные количества ионов переходного металла переменной валентности и даже внутренняя стенка камеры [5–9]. После тщательной очистки ОПВ может храниться до сорока дней [5], а ОПВ обычной чистоты — не более десяти дней даже при температуре -20°C [10]. Свойства ОПВ могут быть полностью утрачены уже после

двух недель хранения даже при температуре -10°C . Длительное хранение при комнатной температуре может привести к взрывному разложению.

Проблема нестабильности ОПВ может быть полностью решена, если ОПВ заменить неосновой (нейтральной или кислотной) перекисью водорода (НОПВ). При добавлении необходимого стабилизатора для H_2O_2 раствор НОПВ может храниться в течение многих лет [11]. Например, 50%-ная коммерческая перекись водорода, приобретенная авторами, практически не изменила своих свойств после трехлетнего хранения в обычной полиэтиленовой пластиковой емкости.

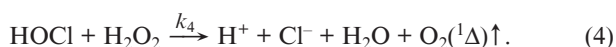
Сложность использования НОПВ вместо ОПВ заключается в том, что реакция $\text{Cl}_2 + \text{НОПВ}$



протекает значительно медленнее. По оценке Дэйвиза и соавторов [12] константа скорости второго порядка реакции (2) составляет $35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что гораздо меньше константы скорости реакции (1).

Например, при использовании 50%-ной перекиси водорода с концентрацией $[\text{H}_2\text{O}_2] = 17.6 \text{ моль/л}$ характерное время образования $\text{O}_2(^1\Delta)$ в реакции $\text{Cl}_2 + \text{НОПВ}$ составляет $(k_2[\text{H}_2\text{O}_2])^{-1} = 1.6 \text{ мс}$, что гораздо больше времени жизни $\text{O}_2(^1\Delta)$ в воде, равного 2 мкс [13]. Поэтому получить в этой реакции газообразный $\text{O}_2(^1\Delta)$ нельзя. Таким образом, ключевым моментом является замена Cl_2 такой молекулой, которая может легко взаимодействовать с НОПВ с образованием $\text{O}_2(^1\Delta)$.

К счастью, замена Cl_2 хлорноватистая кислота (НОСл), уже давно известна. Еще в 60-х годах прошлого столетия Селигер [14, 15] наблюдал красное излучение димолей $\text{O}_2(^1\Delta)$ при смешении кислотной перекиси водорода (КПВ) с гипохлоритом натрия (NaOCl). Мы полагаем, что в кислой среде ионы OCl^- будут быстро рекомбинировать с H^+ с образованием молекул НОСл, которые в свою очередь будут взаимодействовать с H_2O_2 с образованием $\text{O}_2(^1\Delta)$:



Определенная в [16] константа скорости второго порядка реакции (4) составила $1.0 \times 10^5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, так что характерное время образования $\text{O}_2(^1\Delta)$ в реакции $\text{Cl}_2 + \text{НОПВ}$ сокращается до 0.6 мкс , что даже меньше времени жизни $\text{O}_2(^1\Delta)$ в воде, равного 2 мкс [13]. Таким образом, получение газообразного $\text{O}_2(^1\Delta)$ в реакции КПВ + NaOCl теоретически возможно.

Оба компонента реакции КПВ + NaOCl находятся в жидкой фазе. Быстрое и равномерное смешение двух жидкостей, так же как и хорошее отделение газа от жидкости, являются необходимыми условиями для получения газообразного $\text{O}_2(^1\Delta)$. За последние два года с целью увеличения эффективности реакции $\text{Cl}_2 + \text{ОПВ}$ авторы разработали и собрали новый тип генератора синглетного кислорода (ГСК), а именно центробежный ГСК (ЦГСК) [17]. В генераторе этого типа огромная центробежная сила высокоскоростного потока жидкого ОПВ, проходящего по

дуговому каналу, использовалась для отделения газа от жидкости, повышая, таким образом, эффективность реакции. Позднее мы адаптировали ЦГСК для реакции жидкость–жидкость (КПВ + NaOCl).

2. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки, схожей по конструкции с установкой ЦГСК, использованной в [17], показана рис.1. В левой верхней части реакционной камеры, выполненной из плексигласа, находится сопло смешения прямоугольного сечения ($10 \times 0.74 \text{ мм}$), которое, в сущности, является каналом длиной 12 мм , образованным путем присоединения к внутренней стенке реакционной камеры куба из плексигласа с прорезью размерами $0.74 \times 10 \times 12 \text{ мм}$ ($г \times ш \times д$). Канал подачи H_2O_2 ортогонален каналу подачи NaOCl . В дне канала подачи NaOCl , в месте его соединения с соплом смешения, просверлены четыре капиллярных канала с внутренним диаметром 0.39 мм . Через эти капилляры раствор NaOCl поступает в первичный поток жидкой перекиси водорода, а затем через сопло смешения эжектируется в дугообразный канал для формирования центробежного потока. Канал имеет ширину 17 мм и радиус кривизны 40 мм . В конце канала располагается выходное отверстие прямоугольного сечения ($17 \times 5 \text{ мм}$), через которое жидкость попадает в дренажную трубку, а затем в емкость для сбора жидкости. На выходе трубка соединена с тонкостенной эластичной резиновой трубкой, служащей «обратным клапаном» для изоляции реакционной камеры от емкости для сбора жидкости. Диагностическая ячейка $\text{O}_2(^1\Delta)$ представляет собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 7.4 мм , соединенную с выходом для газа из сопла смешения. Входное окно ПЗС-спектрографа размещается на расстоянии 78 мм от места выхода газа, где регистрируется спектр излучения газового потока $\text{O}_2(^1\Delta)$. Манометры Р1, Р2 и Р3 измеряют давление в диагностических ячейках Cl_2 и $\text{O}_2(^1\Delta)$ и в реакционной камере соответственно. Система диагностики Cl_2 , идентичная системе, описанной в [18], состоит из дейтериевой лампы, прерывателя, двух выпуклых линз, двух фильтров, диагностической ячейки Cl_2 , трубки фотоумножителя и синхронного усилителя. Парциальное давление Cl_2 (p_{Cl_2}) определялось путем измерения поглощения излучения на длине волны вблизи 325 нм [18].

Раствор КПВ, в котором концентрация H_2O_2 была постоянной и равной 8.0 моль/л , а концентрация HNO_3 менялась дискретно и принимала значения $8, 4, 2, 0 \text{ моль/л}$, был получен смешением H_2O_2 (50%) с HNO_3 (65%). Раствор NaOCl получали непосредственно из промышленного антиформина, в котором, как показывают измерения, $[\text{NaOCl}] = 1.4 \text{ моль/л}$. Растворы КПВ и NaOCl (по 500 мл) были предварительно налиты в литровые емкости и хранились охлажденными в насыщенном растворе NaCl при -16°C и в 20%-ном (по объему) этиловом спирте при -10°C соответственно. Вытесняющее давление $p_{\text{дт}}$ в емкостях с H_2O_2 и NaOCl поддерживалось газообразным азотом на уровне 15.0 кПа . Обусловленная давлением объемная скорость потока для раствора H_2O_2 составляла $\sim 25 \text{ мл/с}$, а для раствора NaOCl – примерно 1.7 мл/с , что соответствует скорости молярного потока 2.38 ммоль/с как для NaOCl , так и для Cl_2 . Линейная скорость смешанного потока жидкости составляла $\sim 3.5 \text{ м/с}$, что соответствует центробежному ускорению около $31g$ ($g = 9.8 \text{ м/с}^2$).

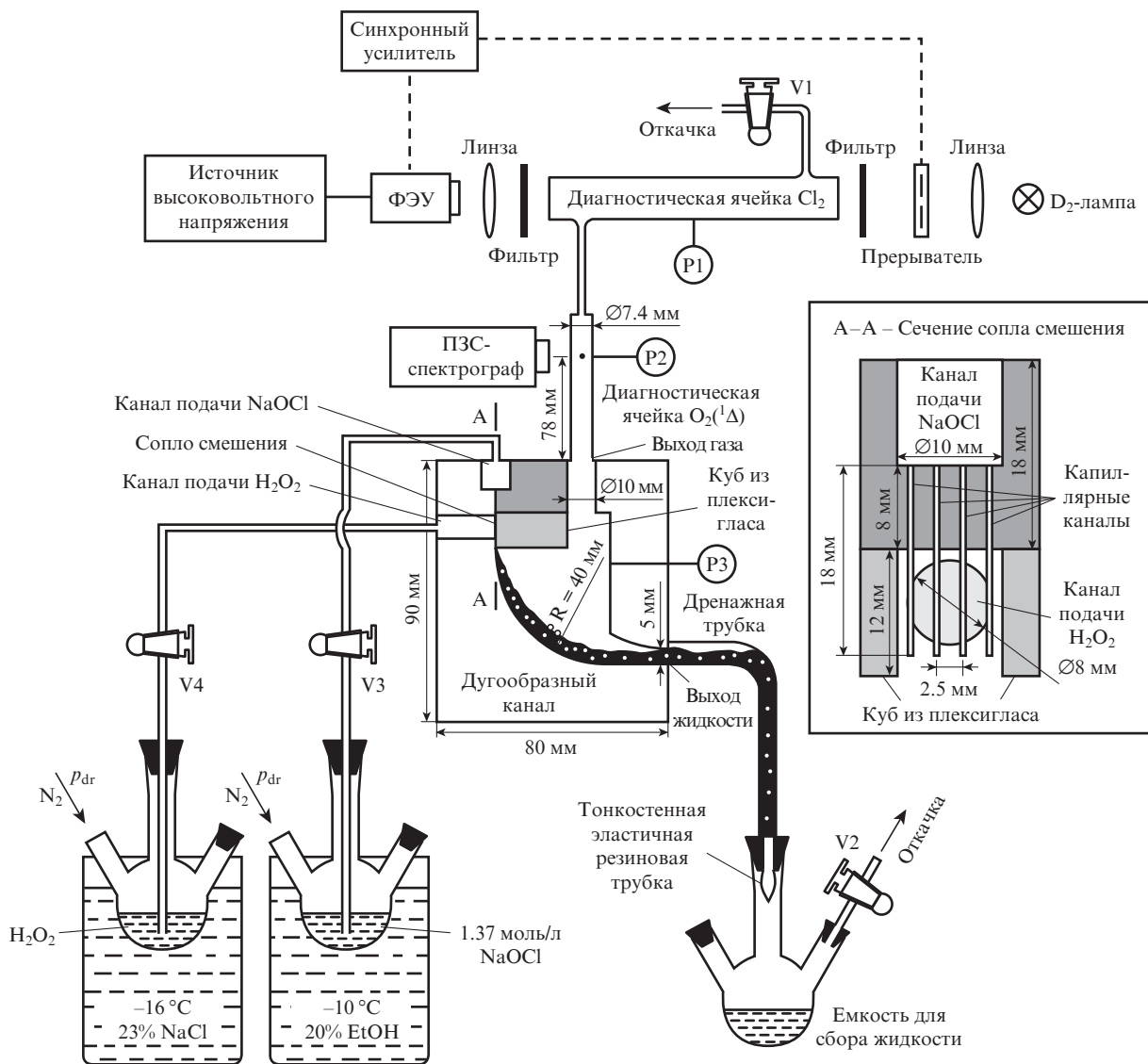


Рис.1. Схема экспериментальной установки (P1–P3 – манометры; V1–V4 – вакуумные вентили).

3. Обсуждение экспериментальных результатов

На рис. 2 показаны типичные зависимости для рабочего цикла ЦГСК. Фаза I соответствует состоянию перед подачей жидкостей в реакционную камеру, когда клапаны V1 и V2 открыты. В фазе II последовательно открываются клапаны V3 и V4 для подачи растворов NaOCl и КПВ в реакционную камеру, что приводит к резкому изменению давления в ГСК. В фазе III протекает реакция КПВ + NaOCl. Наконец, в фазе IV клапаны V3 и V4 закрываются и поток прекращается. С помощью ПЗС-спектрографа непрерывно (с четырехсекундными интервалами) регистрируются спектры излучения газового потока. На рис.3 показаны спектры, зарегистрированные в фазе III для различных концентраций HNO₃, а в табл.1 приведены средние значения давлений в этой фазе.

Из рис.2 видно, что p_2 и p_3 медленно спадают в фазе IV после прекращения подачи потока и в течение длительного времени не возвращаются к своим исходным значениям в фазе I. Это явление можно объяснить двумя причинами.

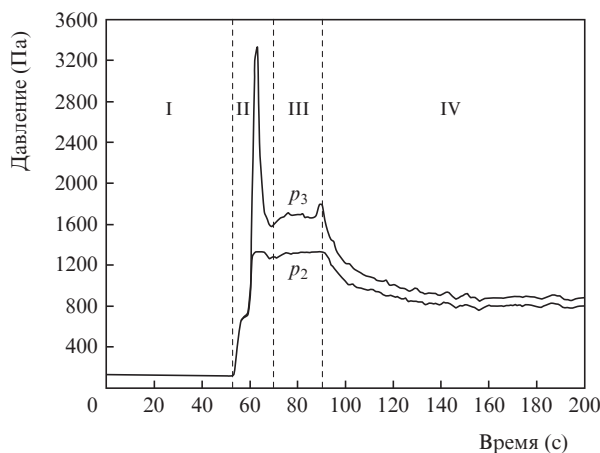
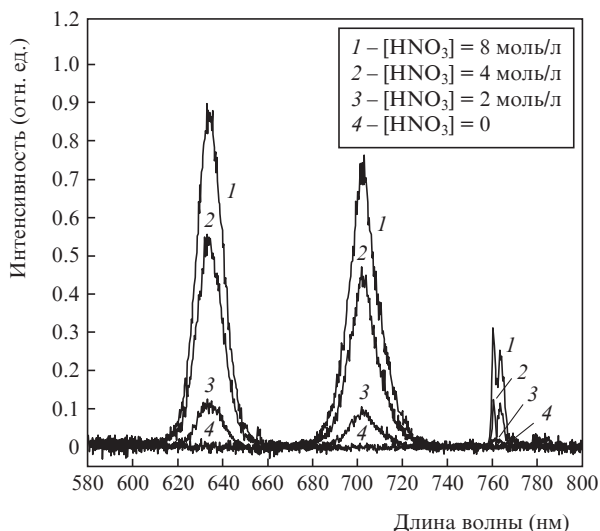


Рис.2. Типичные зависимости для четырех стадий (фаз) рабочего цикла ЦГСК (из эксперимента 15 табл.1): до введения жидкостей (I); подача жидкостей началась (II); стационарная фаза реакции КПВ + NaOCl (III); жидкий поток перекрыт (IV); p_2 и p_3 – давления, измеряемые манометрами P2 и P3 (см. рис.1).

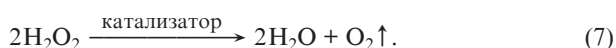
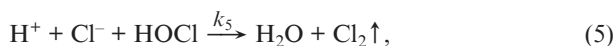
Табл.1. Средние значения* давлений в ЦГСК для разных концентраций HNO_3 .

Эксперимент	$[\text{HNO}_3]$ (моль/л)	p_1 (Па)	p_2 (Па)	p_3 (Па)	p_{Cl_2} (Па)	p_{Cl_2}/p_1
15	8.00	612.2	1320.6	1681.1	45.1	0.074
16	4.00	698.0	1259.1	1554.2	23.3	0.033
17	2.00	603.6	1256.6	1634.7	10.7	0.018
18	0	600.5	1257.7	1492.3	0	0
19	6.37**	605.2	1326.9	1945.1	0	0

* Средние значения на стадии III рабочего цикла ЦГСК, см. рис.2;

** ОПВ с $[\text{KOH}_2] = 6.37$ моль/л использовалась вместо КПВ, состав тот же, что и в [17].Рис.3. Спектр излучения газового потока на выходе реакционной камеры для различных концентраций HNO_3 .

Менее значимой из них может быть испарение жидких остатков, осажденных на внутренних стенках емкости; основная причина может заключаться в серии побочных реакций с образованием газообразных продуктов, например реакций (5)–(7), которые протекают в емкости для сбора жидкости:



Непрерывное образование пузырьков из перемешанного раствора является наглядным доказательством наличия таких реакций.

В кислой среде реакции (5) и (6) начнутся сразу же после образования соляной кислоты (HCl) в реакции (4). Реакция (5) является обратной реакцией гидролиза Cl_2 . Основываясь на константе скорости [19] и константе равновесия [20] для гидролиза Cl_2 , можно оценить, что константа скорости третьего порядка k_5 составляет $\sim 10^3 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Поскольку константа скорости третьего порядка k_6 составляет всего $\sim 10^{-6} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [21], весьма вероятно, что (5) является доминирующей реакцией для получения Cl_2 . Если NaOCl и КПВ не израсходованы в реакционной камере, то в емкости для сбора оставшиеся молекулы NaOCl будут превращаться в HOCl , а реакция (5) будет

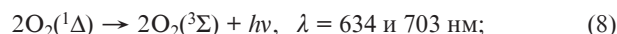
продолжаться с образованием Cl_2 до тех пор, пока NaOCl не израсходуется полностью. Это предположение подтверждается тем, что величина S_{Cl_2} (поглощение излучения на длине волны 325 нм) медленно восстанавливается до своего первоначального значения в фазе I после перекрытия потока (см. фазу IV на рис.2).

В реакции (7) H_2O_2 под действием катализаторов из раствора разлагается с образованием кислорода в основном состоянии. Процесс продолжается до тех пор, пока растворы NaOCl и H_2O_2 контактируют друг с другом. Катализаторами являются побочный продукт Cl_2 и примеси в растворе NaOCl . В кислой среде основным катализатором является Cl_2 . Ливингстон и соавторы [21] полагают, что реакции (2) и (6) образуют каталитический цикл реакции (7). Это можно доказать простым экспериментом: при смешении концентрированной хлористоводородной кислоты с H_2O_2 полученный раствор изменяется крайне медленно даже в течение длительного времени; когда концентрация Cl_2 , образующегося в реакции (6), достигает определенного предела, в смешанном растворе происходит бурное разложение.

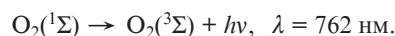
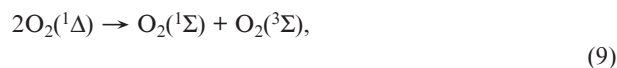
В щелочной среде, поскольку Cl_2 не образуется, катализатором могут служить только примеси в растворе NaOCl (например, промышленный антиформин может содержать небольшое количество щелочи, что необходимо для повышения стабильности NaOCl). Поскольку основной раствор H_2O_2 менее стабилен [5–9], реакция (7) быстрее протекает в щелочной среде. Из табл.1 следует, что эксперименты 18, 19 являются «щелочными», в них реакции (2)–(6) маловероятны, но давления p_1 , p_2 и p_3 лишь немногим меньше, чем в «кислотных» экспериментах 15–17. Особенно это касается эксперимента 19, где использовался ОПВ и реакция (7) привела к большим давлениям p_2 и p_3 .

Следует отметить, что хотя каталитическое влияние примесей можно уменьшить дальнейшей очисткой раствора NaOCl , делать это нецелесообразно. Поскольку газообразный кислород $\text{O}_2(^1\Delta)$ можно получать только в кислой среде, побочные реакции (5) и (6), так же как и каталитическое действие Cl_2 при разложении H_2O_2 , в любом случае неизбежны. Побочная реакция (5) уменьшает степень использования NaOCl , а в побочной реакции (7) образуется кислород в основном состоянии, тем самым сокращая выход $\text{O}_2(^1\Delta)$. Наиболее вредно каталитическое действие Cl_2 , из-за которого оставшаяся, непрореагировавшая часть H_2O_2 в емкости для сбора жидкости становится нестабильной и потому непригодной для многократного использования, поскольку в растворе образуется большое количество отходов.

Хорошо известно [22], что два пика на длинах волн 634 и 703 нм (рис.3) – это спектр димольного излучения молекул $\text{O}_2(^1\Delta)$:



пик на 762 нм – это полоса спонтанного излучения молекул $\text{O}_2(^1\Sigma)$, образующихся в результате пулинг-реакции двух молекул $\text{O}_2(^1\Delta)$:



Присутствие в спектре этих трех пиков доказывает, что в реакции КПВ + NaOCl определенно образуется газообразный кислород $O_2(^1\Delta)$. Кроме того, из рис.3 можно видеть, что концентрация $O_2(^1\Delta)$, полученного в реакции КПВ + NaOCl, зависит от кислотности КПВ. Чем выше кислотность, тем больше эффективность образования $O_2(^1\Delta)$. Это согласуется с наблюдениями Селигера [14]. Можно сказать, что данная зависимость определяется содержанием HOCl. Поскольку хлорноватистая кислота является слабой, она существует преимущественно в форме ионов H^+ и OCl^- при $pH > 9$ и в молекулярной форме HOCl при $pH < 6$. Так как коммерческие антиформины содержат небольшое количество свободной щелочи, раствор NaOCl, использованный в описанных выше экспериментах, был слегка щелочным, в связи с чем хлорноватистая кислота находилась в нем в ионной форме. При смешивании раствора NaOCl с КПВ раствор становится кислым, и HOCl переходит в молекулярную форму (реакция (3)), затем HOCl взаимодействует с H_2O_2 с образованием $O_2(^1\Delta)$ (реакция (4)). Таким образом, чем выше кислотность раствора, тем больше будет образовываться молекул HOCl при смешении NaOCl с КПВ и, следовательно, больше будет выход $O_2(^1\Delta)$.

Механизм получения $O_2(^1\Delta)$ в реакции $Cl_2 + ОПВ$, состоящей из множества стадий, был исследован Шторхом и соавторами [3]. Основная реакция показана на рис.4,а. Неполарная молекула Cl_2 приобретет дипольный момент, который будет индуцироваться отрицательно заряженным атомом кислорода из иона HOO^- . Затем положительно заряженный атом Cl электрофильно атакует отрицательно заряженный атом O, чтобы сформировать промежуточный комплекс, в котором формируется связь O–Cl, тогда как связь Cl–Cl разрушается. После окончания электронного переноса промежуточный комплекс распадается на Cl^- и $HOOCl$ (пероксихлорноватистую кислоту), которая диссоциирует на ионы $OOCl^-$ и H^+ . Далее ион $OOCl^-$ вы-

деляет $O_2(^1\Delta)$, а ион H^+ формирует H_2O_2 с остатком HOO^- . На этой стадии реакции $HOOCl$ является ключевым промежуточным продуктом для наработки $O_2(^1\Delta)$: только после образования молекул $HOOCl$ начинается образование $O_2(^1\Delta)$.

Следует отметить, что еще в 1994 г. Хан и Каша [23] экспериментально обнаружили, что даже в отсутствие H_2O_2 в результате окисления ClO^- может образовываться $O_2(^1\Delta)$. Эта реакция кардинально отличается от реакции $Cl_2 + ОПВ$ или $NaOCl + КПВ$. Однако недавние теоретические расчеты Якобсена и соавторов [24] показали, что $HOOCl$ является промежуточным звеном, ответственным за образование $O_2(^1\Delta)$ в процессе окисления ClO^- .

Сравнивая механизмы реакции $Cl_2 + ОПВ$, мы предполагаем, что для получения $O_2(^1\Delta)$ промежуточный продукт, $HOOCl$, также должен быть получен в ходе реакции $HOCl + H_2O_2$. На рис.4,б показан механизм реакции $HOCl + H_2O_2$, предложенный нами, и он схож с механизмом реакции $Cl_2 + ОПВ$. Различия заключаются в следующем.

1. Атом Cl в HOCl исходно несет положительный заряд, и его не нужно индуцировать.
2. Для образования $HOOCl$ необходимо при помощи промежуточного комплекса отделить (одновременно или последовательно) два иона, H^+ и OH^- , тогда как в реакции $Cl_2 + ОПВ$ необходимо отделить только ион Cl^- .
3. Поскольку это кислотная реакция, не существует никаких лишних анионов, таких как HOO^- в реакции $Cl_2 + ОПВ$, которые помогают связать ионы H^+ , образующиеся при диссоциации $HOOCl$.

Существуют четыре возможных типа реакции $NaOCl + H_2O_2$: сильная основная реакция $OCl^- + HOO^-$, слабая основная реакция $OCl^- + HOON$, кислотная реакция $HOCl + HOON$ и реакции $HOCl + HOO^-$. Поскольку HOCl – слабая кислота, а HOO^- – сильное основание, и слабая кислота не может сосуществовать в растворе с сильным основанием, реакция $HOCl + HOO^-$ в действительности не происходит. Как было сказано ранее, для образования $HOOCl$ атомы Cl и O должны приблизиться друг к другу, чтобы сформировалась связь Cl–O. Расчеты ab initio в программе Gaussian с базисом b3lyp/6-31+g(d,p) показали, что для реакций $OCl^- + HOO^-$ и $OCl^- + HOON$, в которых атомы Cl и O заряжены отрицательно, при сближении молекул требуется преодолеть относительно высокий кулоновский барьер, что затрудняет протекание реакций. Напротив, для реакции $HOCl + HOON$ (атом Cl заряжен положительно) кулоновские силы притяжения между атомами Cl и O будут значительно снижать энергетический барьер, тем самым ускоряя реакцию. Таким образом, мы полагаем, что вышесказанное является достаточным объяснением того, почему только в кислой среде в реакции $NaOCl + H_2O_2$ может образовываться газообразный кислород $O_2(^1\Delta)$.

4. Заключение

Предварительные эксперименты показали, что центробежная сила в ЦГСК облегчает получение газообразного кислорода $O_2(^1\Delta)$ в жидкофазной реакции КПВ + NaOCl. Неудобство заключается в невозможности исключения из этой реакции побочного продукта Cl_2 , который может каталитически разлагать H_2O_2 с образованием кислорода в основном состоянии. В результате большая часть непрореагировавшей перекиси водорода переходит в нестабильное состояние, что делает невозможным ее повтор-

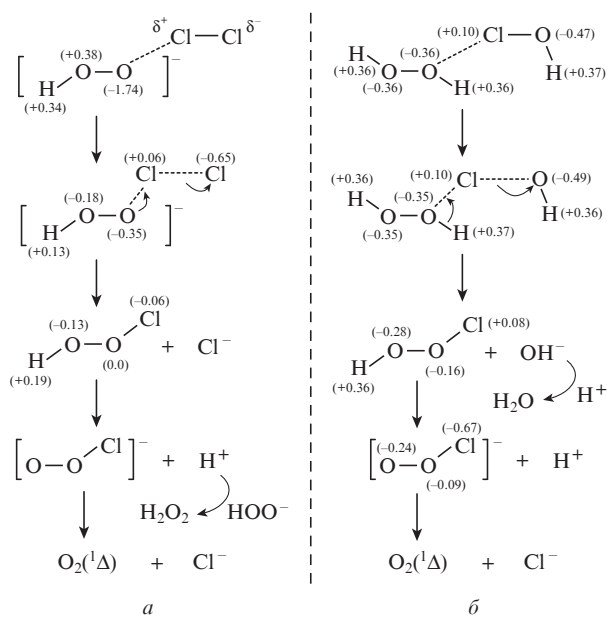


Рис.4. Механизмы реакций перекиси водорода с Cl_2 и HOCl: механизм реакции ОПВ с Cl_2 , предложенный Шторхом [3] (а), и предполагаемый механизм реакции КПВ с HOCl, в которой распределение заряда получено из расчетов ab initio с использованием базисных наборов b3lyp/6-31+g(d,p) (б). Цифры в круглых скобках – распределение зарядов в молекуле, δ^+ и δ^- – заряды в наведенном диполе.

ное использование и вызывает огромные потери реагента. В то же время образующийся кислород в основном состоянии также будет уменьшать выход $O_2(^1\Delta)$. Таким образом, реакция (5), в которой образуется побочный продукт Cl_2 , и реакции (2) и (6), в которых H_2O_2 каталитически разлагается посредством Cl_2 с образованием O_2 в основном состоянии, препятствуют использованию реакции $KPV + NaOCl$ для получения газообразного кислорода $O_2(^1\Delta)$. Реакция $KPV + NaOCl$ пригодна только для случая, когда реагент не используется повторно.

Качественный анализ механизма реакции показывает, что реакция $KPV + NaOCl$ фактически является реакцией молекулярной перекиси водорода с молекулярной $HOCl$. Механизм этой реакции тот же, что и реакции $Cl_2 + ОПВ$, а $HOCl$ в обоих случаях является ключевым интермедиатом. В основной среде для реакции $H_2O_2 + NaOCl$ формирование $HOCl$ затруднено и, следовательно, получение газообразного кислорода $O_2(^1\Delta)$ в необходимом количестве невозможно.

Работа выполнена при поддержке National Natural Science Foundation of China–Youth Science Fund (20603039).

- McDermott W.E., Pchelkin N.R., Benard D.J., Bousek R.R. *Appl. Phys. Lett.*, **32** (8), 469 (1978).
- Zhuang Q., Sang F., Zhou D. *Short Wave-length Chemical Laser* (Beijing: National Defense Industrial Press, 1997) (in Chinese).
- Storch D.M., Dymek C.J., Jr., Davis L.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (7), 1765 (1983).
- Richardson R.J., Carr P.A.G., Novis F.E., Ageno H.Y., Hurst J.K. *J. Appl. Phys.*, **53** (4), 3272 (1982).
- Duke F.R., Haas T.W., Hurst J.K. *J. Phys. Chem.*, **65** (2), 304 (1961).
- Galbács Z.M., Csányi L.J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2353 (1983).
- Beylerian N.M., Asaturyan M.Z. *Oxidation Commun.*, **27** (2), 263 (2004).
- Špalek O., Balej J., Paseka I. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 2349 (1982).
- Evans D.F., Upton M.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2525 (1985).
- Vetrovec J. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4184**, 120 (2001).
- Schumb W.C., Satterfield C.N., Wentworth R.L. *Hydrogen Peroxide* (New York: Reinhold Publ. Corp., 1955, Ch. 9, pp. 515–547).
- Connick R.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (6), 1509 (1947).
- Merkel P.B., Kearns D.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (21), 7244 (1972).
- Seliger H.H. *Analytical Biochem.*, **1**, 60 (1960).
- Seliger H.H. *J. Chem. Phys.*, **40**, 3133 (1964).
- Seliger H.H. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4765 (1933).
- Ши Венбо, Денг Лиженг, Янг Хенинг, Ша Гуохе, Жанг Куньхао. *Квантовая электроника*, **38** (2), 199, (2008).
- Deng L., Shi W., Wang X., Yang H., Sha G., *Chinese J. Quantum Electron.*, **22** (6), 844 (2005) (in Chinese).
- Lifshitz A., Perlmutterhayman B. *J. Phys. Chem.*, **64**, 1663 (1960).
- Connick R.E., Chia Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (6), 1280 (1959).
- Livingston R.S., Bray W.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **47** (8), 2069 (1925).
- Adam W., Kazakov D.V., Kazakov V.P. *Chem. Rev.*, **105**, 3371 (2005).
- Khan A.U., Kasha M. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **91**, 12362 (1994).
- Jacobsen J., Jensen S.J.K. *Chem. Phys. Lett.*, **449**, 135 (2007).