

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Р. Н. ИСАЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ, В. В. БОРДАЧЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии и лаборатории ХТТ)

Термическое разложение  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  изучалось многими авторами [1—3], значительное число публикаций посвящено также вопросу о влиянии примесей на закономерности термолиза этой соли [5—8], обзоры — [19, 20]. Однако до настоящего времени единого, согласованного мнения как по вопросу стехиометрии распада  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , так и по вопросам причин и механизма влияния на скорость термолиза некоторых добавок, изученных в качестве катализаторов термолиза, не существует. Формированию мнения по последнему вопросу в значительной мере препятствует отсутствие данных по влиянию примесей на качественный и количественный состав газообразных продуктов термолиза  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

В настоящей работе сообщаются первые результаты, полученные нами в этом направлении.

### Методика эксперимента

В опытах использовались кристаллы  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  марки «чистый», с фракцией  $< 60\mu$ , а в качестве примесей окислы  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$  и  $\text{CaO}$  марки ч.д.а. Примеси добавлялись к ПХА в количестве 10 вес % механическим перемешиванием в пробирке с притертой пробкой. Термическое разложение проводилось на специальной смонтированной установке [9], позволяющей изучать кинетику изотермического разложения или проводить ДТА образцов в вакууме.

Одновременно реакционный сосуд установки являлся частью системы напуска газов в масс-спектрометр типа МХ-1302. Термическое разложение изучалось в интервале температур  $211\text{—}297^\circ\text{C}$  при начальном разряжении  $5 \times 10^{-3}$  мм Hg. ДТА выполнялся при скорости  $8\text{—}10^\circ$  в мин. при таком же начальном вакууме. Анализ газообразных продуктов разложения выполнялся на приборе МХ-1302 при ионизирующем напряжении 70 в., ускоряющем напряжении 1,5 кв. и токе эмиссии 2 та.

### Результаты экспериментов и обсуждение

Влияние примесей на термическое разложение перхлората аммония показано на рис. 1, откуда видно, что примеси  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$  и  $\text{ZnO}$  ускоряют термолиз. Аналогичные результаты получены при проведении ДТА (рис. 2). Используя зависимость коэффициента трансформации

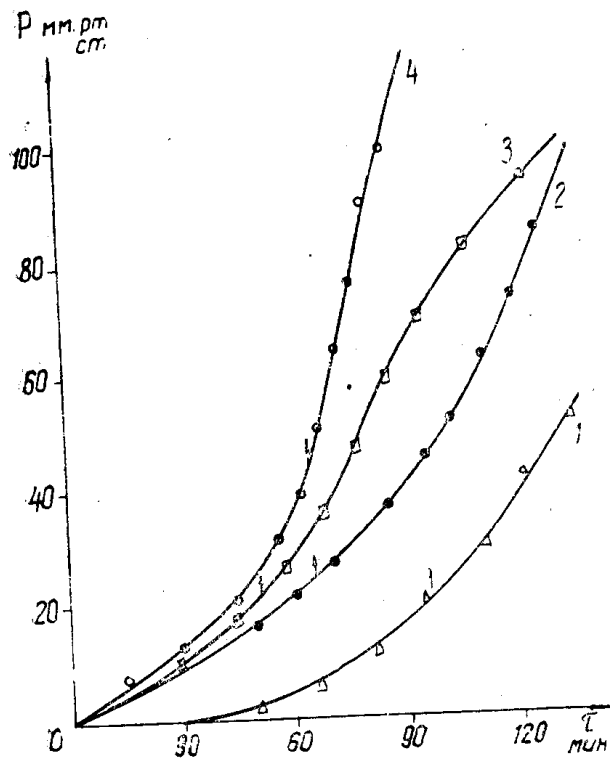
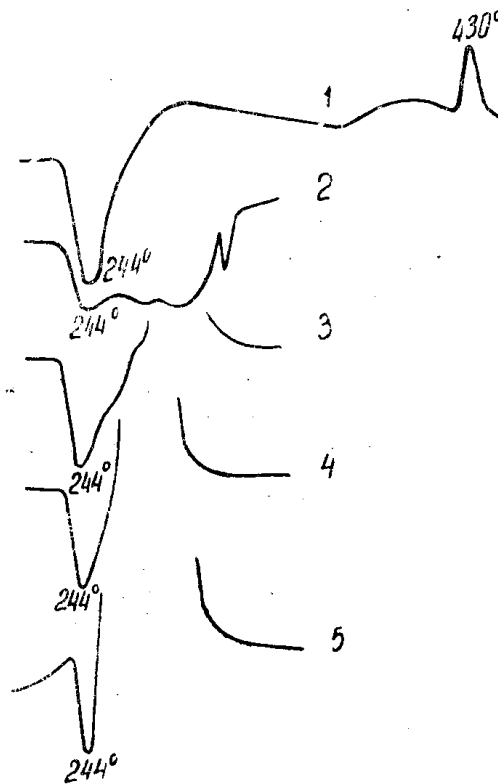


Рис. 1. Влияние примесей на термическое разложение  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  при  $211^\circ\text{C}$ . 1—чистый  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ; 2— $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ +10 вес %  $\text{CdO}$ , 3— $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ +10 вес %  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 4— $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ +10 вес %  $\text{ZnO}$

Рис. 2. Дифференциально-термический анализ  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  с примесями: 1 — чистый, 2 — с 10%  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 3 — с 10%  $\text{ZnO}$ , 4 — с 10%  $\text{CdO}$ , 5 — с 10%  $\text{CaO}$



кинетических кривых от температуры  $K = K_0 e^{-E/RT}$  [10], мы нашли значения кажущейся энергии активации для процесса термоллиза  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Она оказалась равной в *ккал/моль*: для чистого — 19,6; с добавкой  $\text{ZnO}$  — 20,1; с добавкой  $\text{CdO}$  — 25,8; с добавкой  $\text{Co}_2\text{O}_3$  — 21,8. Термограмма  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  чистого имеет вид, одинаковый с полученной на воздухе. Кривые ДТА  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , содержащего примеси, отличаются от термограммы чистого перхлората. Так, на кривых ДТА смесей  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\%$   $\text{ZnO}$  сразу за эндотермическим пиком, соответствующим модификационному переходу, следует вспышка. Для смеси  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  с  $\text{CdO}$  эндотермический пик имеет нечеткое раздвоение, а для смеси с  $\text{CaO}$  наблюдается даже 2 дополнительных эндотермических пика. Наличие таких пиков может быть обусловлено химическим взаимодействием примеси с  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

Визуальные наблюдения за ходом изотермического разложения  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  показали, что при термоллизе смеси  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\%$   $\text{Co}_2\text{O}_3$  цвет твердого остатка после окончания термоллиза — черный, как и цвет  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , вес его равен количеству введенной примеси  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , остаток не растворяется в воде. В случае смеси перхлората с  $\text{CdO}$  остаток от разложения обесцвечивается по сравнению с цветом исходной смеси  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  с добавкой (цвета какао) и полностью растворяется в воде. Подобным образом растворимы в воде остатки после термоллиза смесей  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  с  $\text{ZnO}$  и  $\text{CaO}$ . Все изложенное показывает, что примеси  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{CaO}$  при прогреве с  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  дают растворимые соли. В случае с  $\text{CaO}$  таковой определенно является перхлорат кальция, так как одним из способов получения его является реакция взаимодействия  $\text{CaO}$  с  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  [11]. Примеси  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdO}$  также должны давать соответствующие перхлораты, становится неясным, однако почему  $\text{CaO}$  замедляет скорость термоллиза  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  [8], а  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdO}$  ускоряют. Кроме того, в случае  $\text{ZnO}$  неясно, почему на каталитическую активность добавки значительно влияет эффект допирования  $\text{ZnO}$  ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ .

В какой-то мере ответы на эти вопросы могут быть получены из результатов масс-спектрометрического анализа продуктов разложения  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Эти данные сведены в табл. 1, где не приводятся осколочные

Таблица 1

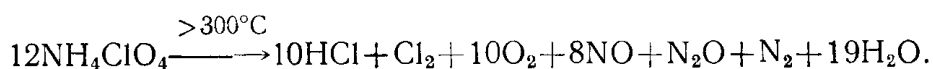
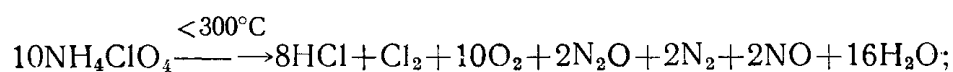
Основные продукты разложения  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  чистого и с примесями по результатам МСА. Температура разложения  $211^\circ\text{C}$  (для примеси  $\text{CaO}$  —  $230^\circ\text{C}$ )

Продукты распада	$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\% \text{ZnO}$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\% \text{CdO}$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\% \text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\% \text{CaO}$
$\text{H}_2\text{O}$	21,3	12,98	9,55	19,8	9,03
$\text{N}_2$	121,0	160	181	180	186
$\text{NO}$	9,06	—	—	68,5	—
$\text{O}_2$	100 (1,08 е)	100 (0,73 е)	100 (0,98 е)	100 (0,49 е)	100 (0,7 е)
$\text{N}_2\text{O}$	58	24,8	84,3	113,4	90,4
$\text{HCl}$	50,4	30,96	—	176,1	—
$\text{Cl}_2$	64	5,04	—	22,6	—

ионы и вычтены фон и дополнительные пики от взаимодействия кислорода с адсорбированными на стенках системы МХ-1302 парами и газами [12]. Для учета последнего эффекта мы производили напуск чистого кислорода, полученного при термическом разложении  $\text{KMnO}_4$ , после предварительного вакуумирования соли до  $5 \cdot 10^{-3}$  мм  $\text{Hg}$  при подогреве ее до  $70^\circ\text{C}$ . При напуске кислорода в масс-спектре появляются пики  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , величины которых были пропорциональны количеству  $\text{O}_2$ . Величины осколочных пиков, дающих наложение на основные пики,

17 (ОН, NH<sub>3</sub>), 28 (N<sub>2</sub> от N<sub>2</sub>O), 30 (NO от N<sub>2</sub>O) брались из [12—13] и из результатов проведенной нами калибровки системы при напуске N<sub>2</sub>O [14]. Относительные содержания компонентов, приведенные в таблице, вычислены по отношению к O<sub>2</sub>, величина пика которого взята за 100%.

Приведенные в табл. 1 результаты анализа показывают, что в составе продуктов термоллиза NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> имеется HCl, который ранее авторами не обнаруживался (за исключением работы [16]) и не фигурировал в уравнениях распада NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> [15]. Обычно его находили в составе газообразных продуктов после взрыва ПХА в бомбе [15]. Необходимо отметить, что хлорид-ион обнаружен и в твердом остатке от разложения NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> [17]. Проведенные нами анализы разложения NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> при более высоких температурах (>350°С) показали, что HCl имеется при всех температурах, изменяется также соотношение NO и N<sub>2</sub>O: при повышении температуры концентрация NO увеличивается, а N<sub>2</sub>O — уменьшается. На основании изложенного можно привести следующие приближенные уравнения распада NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>:



В табл. 1 приводятся также результаты МСА NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> с примесями. При сравнении данных анализа продуктов термоллиза чистого NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> и термоллиза смеси с Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> видно значительное увеличение в продуктах термоллиза смеси относительного содержания всех компонентов, исключая O<sub>2</sub>, причем соотношение NO:N<sub>2</sub>O значительно больше, чем для чистого NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>. Эти данные в сочетании с результатами термического анализа, приведенные выше, позволяют сделать заключение, что примесь Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> действует как типичный катализатор термического распада NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> и, возможно, как катализатор реакции окисления NH<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>O до NO. В случае примеси CaO анализ показал отсутствие NH<sub>3</sub>, выделением которого ранее объясняли замедление реакции термического разложения NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>. Ввиду показанной нами несостоятельности этого предположения, возникает необходимость выяснить вероятные причины торможения распада примесью CaO.

В качестве таковых, во-первых, следует указать на возможное влияние роста в продуктах термоллиза N<sub>2</sub>O, замедляющей процесс распада, и, во-вторых, уменьшается содержания кислорода, ускоряющего термоллиз перхлората (см. табл.).

Причина торможения распада может быть связана так же с заметной эндотермичностью реакции NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> с CaO.

Так, на дериватограммах смеси NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> + 10% CaO, снятых со скоростью нагрева 4°С/мин. заметно резкое уменьшение температуры в области начала реакции CaO с NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>. Примесь CdO также вступает в реакцию с NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, давая Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, что подтверждается МСА: в составе продуктов термоллиза этой смеси HCl, Cl<sub>2</sub> отсутствует, а содержание O<sub>2</sub> уменьшается. В работе Болдыревой [18] показано, что в твердом остатке после термоллиза этой смеси имеются полосы поглощения в ИК-области, характерные для Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ускорение реакции термоллиза NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> примесью CdO ими объясняется образованием эвтектики Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>. По-видимому, это заключение правильно. В случае примеси ZnO, влияние которой также изучалось ими, подобное заключение также правомочно, однако образование перхлората цинка

обусловлено, вероятно, не твердофазной реакцией  $ZnO + NH_4ClO_4$ , а взаимодействием  $ZnO$  с продуктами разложения  $NH_4ClO_4$ , так как МСА показал наличие тех же продуктов, что и при распаде чистого ПХА (исключая  $NO$ ), но в меньших количествах. Не исключена возможность, что в случае примесей  $CaO$ ,  $CdO$  и  $ZnO$ , наряду с перхлоратами, образуются хлориды соответствующих металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Z. Birumshaw, B. H. Newman, Proc. Roy. Soc., **A.227**, % 1168, 115—32 (1954).
2. L. Z. Birumshaw, B. H. Newman, Proc. Roy. Soc., **A277**, № 1169, 228—41 (1955).
3. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов, Ж. физ. химии **40**, № 7, 770—4 (1966).
4. A. Galwey, P. Jacobs, Trans. Farad. Soc., **55**, 837—44 (1959).
5. F. Solimosi, L. Revezs., Z. anorg. allg. Chem., **322**, № 1—2, 86—100 (1963).
6. Ф. Шольмоши, Л. Ревес. Кинетика и катализ. **4**, 88 (1963).
7. F. Solimosi, L. Revezs., Nature, **192**, № 4797, 64 (1961).
8. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. Наука, М., 84 (1966).
9. Р. Н. Исаев, Ю. А. Захаров, В. В. Бордачев. Сб. «Химические реакции с участием твердых тел». Настоящий сборник, стр. 50.
10. И. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., (1961).
11. И. Шумахер. Перхлораты. Свойства, производство и применение. М., (1961).
12. R. A. Friedel, A. G. Sharkey и др., Anal. Chem., **25**, № 9, 1314—20 (1953).
13. S. M. Rock, Anal. Chem., **23**, № 2, 261 (1951).
14. Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, М.-Л., (1947).
15. A. E. Simchen, J. Appl. Chem., **13**, 369 (1963).
16. G. A. Heath, J. R. Majer, Trans. Farad. Soc., **60**, № 502, 783—91 (1964).
17. Ю. А. Захаров, Р. Н. Исаев, В. А. Невоструев, Л. А. Ваховская. Химия высоких энергий (в печати).
18. А. В. Болдырева, В. Н. Мозгова. Кинетика и катализ. **7**, В. 4, 734—6 (1966).
19. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ. **7**, 54 (1966).
20. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Успехи химии (в печати).

## ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А <sup>0</sup>
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square + e + 1/20_2$
23	13 сверху 16 сверху	За счет электронов Кристаллов постоянных	За счет захвата электронов кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	выходе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
51	Табл. I	HCl <sub>37</sub> <sup>+</sup>	HCl <sub>37</sub> <sup>+</sup>
54	Рис. 2	t (сек)	lgt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП—Ш	ПП—III
70	Табл. I	0,99+1,06. 10 <sup>13</sup>	0,99+1,06. 10 <sup>13</sup>
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Uoffe Ю. А. Захаров
74	7 снизу подпись под рис. 4	0,5 %	0,05 %
77	10 снизу подпись под рис. 1 и 2	$lg \delta$ $N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$lg \sigma_{\gamma}$ $N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
79	5 и 6 сверху	НО ClO	H <sub>0</sub> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
81	17 снизу	$Cl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\ominus}]^*$	$ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\ominus}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
91	2 снизу 11 снизу	NH <sub>3</sub> I <sub>18</sub> <sup>14</sup> N <sup>15</sup> N+ <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O+	<sup>15</sup> NH <sub>3</sub> I <sub>18</sub> <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O+ <sup>14</sup> N <sup>15</sup> N+
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	G=g+j	G=g+γ
132	11 сверху	V	V <sub>K</sub>
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия