

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 NH_4ClO_4 изучалось многими авторами [1—3], значительное число публикаций посвящено также вопросу о влиянии примесей на закономерности термолита этой соли [5—8], обзоры — [19, 20]. Однако до настоящего времени единого, согласованного мнения как по вопросу стехиометрии распада NH_4ClO_4 , так и по вопросам причин и механизма влияния на скорость термолита некоторых добавок, изученных в качестве катализаторов термолита, не существует. Формированию мнения по последнему вопросу в значительной мере препятствует отсутствие данных по влиянию примесей на качественный и количественный состав газообразных продуктов термолита NH_4ClO_4 .

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

Методика эксперимента

В опытах использовались кристаллы NH_4ClO_4 марки «чистый», с фракцией $< 60\mu$, а в качестве примесей окислы Co_2O_3 , ZnO , CdO и 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 5×10^{-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 Co_2O_3 , CdO и ZnO ускоряют термолит. Аналогичные результаты получены при проведении ДТА (рис. 2). Используя зависимость коэффициента трансформации

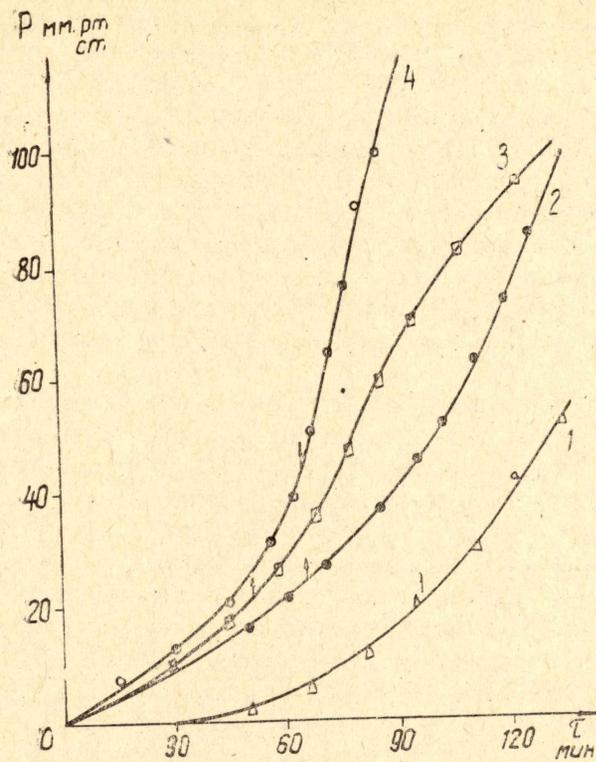


Рис. 1. Влияние примесей на термическое разложение NH_4ClO_4 при 211°C . 1—чистый NH_4ClO_4 ; 2— NH_4ClO_4 +10 вес % CdO , 3— NH_4ClO_4 +10 вес % Co_2O_3 , 4— NH_4ClO_4 +10 вес % ZnO

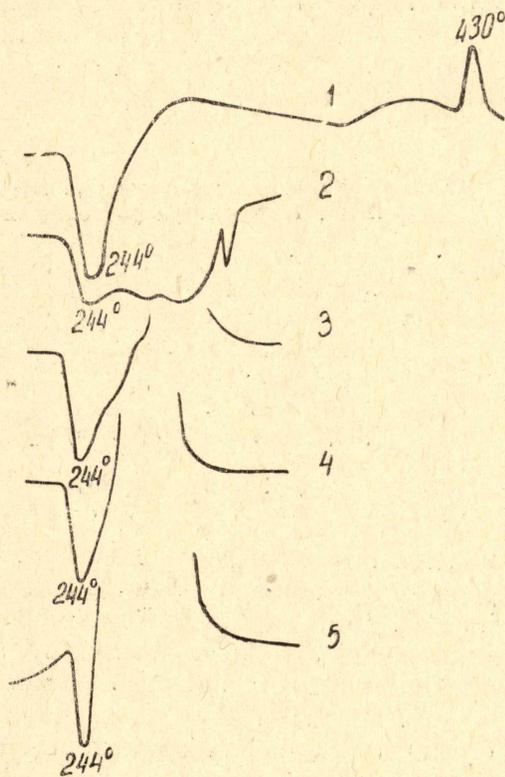


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ NH_4ClO_4 с примесями: 1—чистый, 2—с 10% Co_2O_3 , 3—с 10% ZnO , 4—с 10% CdO , 5—с 10% CaO

кинетических кривых от температуры $K = K_0 e^{-E/RT}$ [10], мы нашли значения кажущейся энергии активации для процесса термоллиза NH_4ClO_4 . Она оказалась равной в *ккал/моль*: для чистого — 19,6; с добавкой ZnO — 20,1; с добавкой CdO — 25,8; с добавкой Co_2O_3 — 21,8. Термограмма NH_4ClO_4 чистого имеет вид, одинаковый с полученной на воздухе. Кривые ДТА NH_4ClO_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 NH_4ClO_4 с CdO эндотермический пик имеет нечеткое раздвоение, а для смеси с CaO наблюдается даже 2 дополнительных эндотермических пика. Наличие таких пиков может быть обусловлено химическим взаимодействием примеси с NH_4ClO_4 .

Визуальные наблюдения за ходом изотермического разложения NH_4ClO_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 Co_2O_3 , вес его равен количеству введенной примеси Co_2O_3 , остаток не растворим в воде. В случае смеси перхлората с CdO остаток от разложения обесцвечивается по сравнению с цветом исходной смеси NH_4ClO_4 с добавкой (цвета какао) и полностью растворяется в воде. Подобным образом растворимы в воде остатки после термоллиза смесей NH_4ClO_4 с ZnO и CaO . Все изложенное показывает, что примеси CdO , ZnO и CaO при прогреве с NH_4ClO_4 дают растворимые соли. В случае с CaO таковой определенно является перхлорат кальция, так как одним из способов получения его является реакция взаимодействия CaO с NH_4ClO_4 [11]. Примеси ZnO и CdO также должны давать соответствующие перхлораты, становится неясным, однако почему CaO замедляет скорость термоллиза NH_4ClO_4 [8], а ZnO и CdO ускоряют. Кроме того, в случае ZnO неясно, почему на каталитическую активность добавки значительно влияет эффект допирования ZnO ионами Li^+ и Al^{+3} .

В какой-то мере ответы на эти вопросы могут быть получены из результатов масс-спектрометрического анализа продуктов разложения NH_4ClO_4 . Эти данные сведены в табл. 1, где не приводятся осколочные

Таблица 1

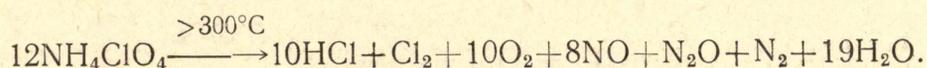
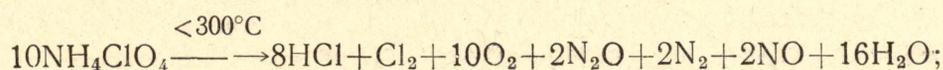
Основные продукты разложения NH_4ClO_4 чистого и с примесями по результатам МСА. Температура разложения 211°C (для примеси CaO — 230°C)

Продукты распада	NH_4ClO_4	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\% \text{ZnO}$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\% \text{CdO}$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\% \text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\% \text{CaO}$
H_2O	21,3	12,98	9,55	19,8	9,03
N_2	121,0	160	181	180	186
NO	9,06	—	—	68,5	—
O_2	100 (1,08 в)	100 (0,73 в)	100 (0,98 в)	100 (0,49 в)	100 (0,7 в)
N_2O	58	24,8	84,3	113,4	90,4
HCl	50,4	30,96	—	176,1	—
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 KMnO_4 , после предварительного вакуумирования соли до $5 \cdot 10^{-3}$ мм Hg при подогреве ее до 70°C . При напуске кислорода в масс-спектре появляются пики C , CO и CO_2 , величины которых были пропорциональны количеству O_2 . Величины осколочных пиков, дающих наложение на основные пики,

17 (ОН, NH₃), 28 (N₂ от N₂O), 30 (NO от N₂O) брались из [12—13] и из результатов проведенной нами калибровки системы при напуске N₂O [14]. Относительные содержания компонентов, приведенные в таблице, вычислены по отношению к O₂, величина пика которого взята за 100%.

Приведенные в табл. 1 результаты анализа показывают, что в составе продуктов термоллиза NH₄ClO₄ имеется HCl, который ранее авторами не обнаруживался (за исключением работы [16]) и не фигурировал в уравнениях распада NH₄ClO₄ [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 NH₄ClO₄ [17]. Проведенные нами анализы разложения NH₄ClO₄ при более высоких температурах (>350°С) показали, что HCl имеется при всех температурах, изменяется также соотношение NO и N₂O: при повышении температуры концентрация NO увеличивается, а N₂O — уменьшается. На основании изложенного можно привести следующие приближенные уравнения распада NH₄ClO₄:



В табл. 1 приводятся также результаты МСА NH₄ClO₄ с примесями. При сравнении данных анализа продуктов термоллиза чистого NH₄ClO₄ и термоллиза смеси с Co₂O₃ видно значительное увеличение в продуктах термоллиза смеси относительного содержания всех компонентов, исключая O₂, причем соотношение NO:N₂O значительно больше, чем для чистого NH₄ClO₄. Эти данные в сочетании с результатами термического анализа, приведенные выше, позволяют сделать заключение, что примесь Co₂O₃ действует как типичный катализатор термического распада NH₄ClO₄ и, возможно, как катализатор реакции окисления NH₃ и N₂O до NO. В случае примеси CaO анализ показал отсутствие NH₃, выделением которого ранее объясняли замедление реакции термического разложения NH₄ClO₄. 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 N₂O, 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 NH₄ClO₄ с CaO.

Так, на дериватограммах смеси NH₄ClO₄ + 10% CaO, снятых со скоростью нагрева 4°С/мин. заметно резкое уменьшение температуры в области начала реакции CaO с NH₄ClO₄. Примесь CdO также вступает в реакцию с NH₄ClO₄, давая Cd(ClO₄)₂, что подтверждается МСА: в составе продуктов термоллиза этой смеси HCl, Cl₂ отсутствует, а содержание O₂ уменьшается. В работе Болдыревой [18] показано, что в твердом остатке после термоллиза этой смеси имеются полосы поглощения в ИК-области, характерные для Cd(ClO₄)₂. Ускорение реакции термоллиза NH₄ClO₄ примесью CdO ими объясняется образованием эвтектики Cd(ClO₄)₂ + NH₄ClO₄. 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. Мозжова. 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 ⁰
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square^{\ominus} + e + 1/20_2$
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	входе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH ³⁺	NH ₃ ⁺
51	Табл. I	HCl ₃₇ ⁺	HCl ₃₇ ⁺
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-III	ПП-III
70	Табл. I	0,99+1,06. 10 ¹³	0,99+1,06. 10 ¹³
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Уoffe Ю. А. Захаров
71	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	lg δ	lg σ _γ
77	10 снизу подпись под рис. 1 и 2	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
79	5 и 6 сверху	НО ClO	Н ₀ ClO ₃ ⁻
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	¹¹⁸ NH ₃	¹⁵ NH ₃
111	11 снизу	¹⁴ N ¹⁵ N ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ⁺	¹² C ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁵ 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 _к
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия