

## ВЛИЯНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АЗИДА СЕРЕБРА

Э. С. КУРОЧКИН, Г. Г. САВЕЛЬЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ, О. И. ЧИЖИКОВА

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии ХТФ)

В предыдущих работах [1—4] нами было изучено влияние гетерофазных неорганических полупроводниковых добавок на термическую устойчивость солей серебра. Механизм действия их обсуждался с точки зрения процессов, происходящих на границе раздела фаз полупроводник — разлагаемое вещество, а каталитическая активность связывалась с контактной разностью потенциалов. Публикации по вопросу катализа процесса термоллиза органическими полупроводниками ограничены лишь сообщением [5]. Авторы связывали эффект влияния с особенностями перераспределения электронов между добавкой и разлагаемым веществом. Однако причины влияния органических добавок на термоллиз остаются неясными. Для установления механизма катализа органическими полупроводниками на настоящем этапе необходимо накопление экспериментальных данных. С этой целью мы исследовали ряд красителей из различных классов в качестве гетерофазных примесей в изучении их влияния на термическую устойчивость азидов серебра.

Поскольку поведение систем азид-органический краситель по отношению к нагреву оказалось сложным, нам потребовались дополнительные микроскопические и масс-спектрометрические исследования.

В данной работе представлены результаты по действию органических полупроводниковых добавок на термическую устойчивость азидов серебра. В качестве катализаторов нами был опробован ряд красителей из классов арилметановых полициклических кубовых, хинониминовых, азокрасителей, цианиновых и фталоцианин меди. Добавка вводилась в количестве 5 и 10 вес %, опыты проводились на весовой вакуумной установке с автоматической регистрацией изменения веса, описанной в [6]. Результаты кинетических опытов при 235°C представлены на рис. 1, 2, 3, графики представлены в координатах  $\alpha$ — $\tau$  (степень разложения — время). Из класса азокрасителей, введенных в количестве 5 вес % были исследованы: кислотный алый, прямой диазоголубой светопрочный, прямой диазосиний, жировой оранжевый. Из рис. 1, видно, что все они ускоряют термическое разложение, причем, эффект ускорения нарастает с увеличением числа азогрупп в молекуле красителя. Кислотный алый несколько замедляет термическое разложение.

Из класса арилметановых исследованы: эритрозин Б, родамин С, флуоресцеин, относящиеся к группе ксантеновых; аурамин, малахитовый зеленый, относящиеся к группам диарил- и триарилметановых

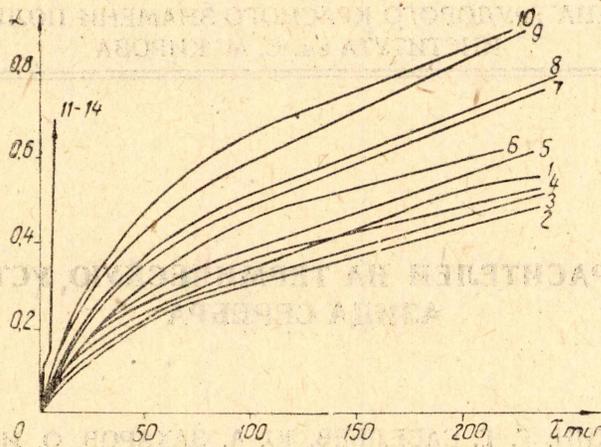


Рис. 1. Кинетика термического разложения  $\text{AgN}_3$  при  $235^\circ\text{C}$  чистого (1) и с добавками по 5 вес %: кубовой ярко-зеленой (2), кислотный алый (3), кубовой золотисто-желтой (4), прямой диазосиний (5), прямой диазосиний (6), эритрозин Б (7), жировой оранжевый (8), триафлавин (9), акридиновый желтый (10) и флуоресцеин, родамин С, аурамин, малахитовый зеленый (11—14) — вспышка

соответственно, а также акридиновый желтый и триафлавин из группы акридиновых. Из рис. 1 видно, что акридиновые красители и эритрозин Б значительно ускоряют процесс термоллиза  $\text{AgN}_3$ , добавление же прочих красителей из числа перечисленных вызывает вспышку азид-

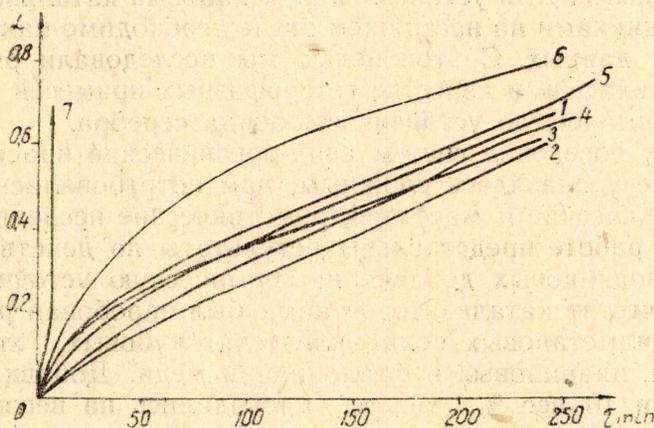


Рис. 2. Кинетика термического разложения при  $235^\circ\text{C}$   $\text{AgN}_3$  чистого (1) и с добавками красителей по 10 вес %: фталоцианина меди (2), азокармина Г (3), кубового ярко-зеленого (4), кубового голубого К (5), антантрона (6) и нейтрального красного (7)

Из красителей полициклических кубовых (рис. 1, 2), введенных в количествах 5 и 10 вес %, антантрон заметно ускоряет термическое разложение азиды, а красители: кубовый золотисто-желтый, кубовый ярко-зеленый, кубовый голубой К и кубовый ярко-фиолетовый заметно не из-

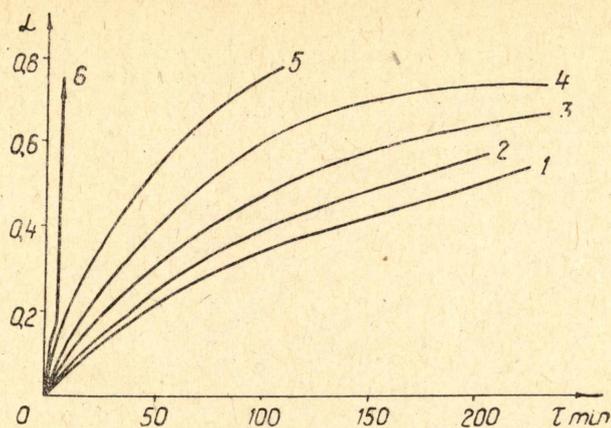


Рис. 3. Термическое разложение при 235°C  $\text{AgN}_3$  чистого (1) и с добавками по 5 вес % цианиновых красителей: имидокарбоцианина (2), индокарбоцианина (3), тиокарбоцианина (4), неоцианина (5) и неоцианина, введенного в количестве 20 вес % (6)

меняют скорость термического разложения или несколько снижают ее. Из опробованных хинониминных красителей, введенных до 10 вес %, азокармин Г почти не влияет на термолиз азидов серебра, нейтральный красный дает вспышку (рис. 2). Все цианиновые красители (рис. 3) заметно ускоряют термическое разложение азидов. Наиболее сильный эффект ускорения дает неоцианин, введение которого в количестве 20 % приводит к вспышке азидов.

Из полученных данных видно, что удлинение цепочки в молекуле красителей (группа азокрасителей) приводит к некоторому увеличению каталитической активности их. Введение же электронно-акцепторных заместителей Cl, Br, I (сравните, например, эритрозин Б и флуоресцеин; антантрон кубовый золотисто-желтый и кубовый ярко-зеленый из группы полициклических кубовых; а также неоцианин и индокарбоцианин из группы цианиновых и некоторые другие) приводит к заметному уменьшению катализирующей способности соединения.

Далее представляло несомненный интерес более подробно исследовать влияние на термическую устойчивость азидов тех красителей, которые существенно ускоряют процесс термического разложения или дают вспышку. Мы исследовали температурную зависимость и провели кинетический анализ для  $\text{AgN}_3$  и азидов серебра с 5 вес % аурамина, неоцианина, флуоресцеина, родамина С и малахитового зеленого. Обработка экспериментальных кривых была проведена по методу трансформации кривых. Участки кривых от 10 до 60 % удовлетворительно трансформировались на одну кривую. На рис. 4 представлена зависимость

$$\lg x - \frac{1}{T},$$

где  $x$  — коэффициент трансформации. Вычисленная энергия активации составляет: для чистого азидов серебра  $24 \pm 2$  ккал/моль;  $25 \pm 2$  ккал/моль;  $40 \pm 2$  ккал/моль;  $24 \pm 2$  ккал/моль;  $62 \pm 2$  ккал/моль;  $51 \pm 2$  ккал/моль для азидов с примесями аурамина, неоцианина, флуоресцеина, родамина С и малахитового зеленого соответственно. Расчет для энергии активации по константе скорости, найденной из уравнения

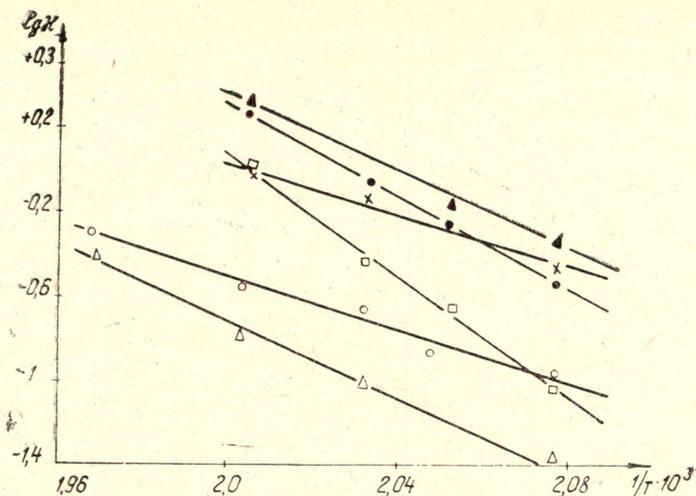


Рис. 4. Зависимость  $\lg k$  для чистого азида серебра 2 и содержащего по 5 вес % неоцианина, родамина С, аурамина, флуоресцеина, малахитового зеленого (кривые 1, 3, 4, 5, 6 — соответственно)

$$\frac{d[N_2]}{dt} = K [AgN_3]^{\frac{2}{3}}, \text{ дает те же самые значения для энергии}$$

активации. Из этих данных видно, что красители, значительно ускоряющие термолит азид серебра, заметно повышают энергию активации процесса.

Дополнительные данные о поведении компонентов смеси, полученные с помощью микроскопических наблюдений, показали, что по отношению к термическому разложению красители, находящиеся в контакте с азидом, можно разделить на 2 группы. Первая — кубовые, кислотный алый, флуоресцеин, акридиновый желтый, фталоцианин меди, азкармин Г, неоцианин, которые не плавятся в процессе разложения азидов и не меняют своего внешнего вида. В области контакта этих красителей с азидом наблюдается быстрое потемнение, которое, вероятнее всего, можно отнести за счет образующегося серебра. Вторая группа включает все остальные красители, которые плавятся, заметно меняют свой цвет и, видимо, разлагаются в результате химической реакции с азидом.

С целью изучения вопроса о возможном термическом разложении красителей группы I или наличия химического взаимодействия их с азидом в условиях термического разложения, нами был выполнен масс-спектрометрический анализ продуктов термического разложения смеси  $AgN_3 + 10$  вес % неоцианина с использованием аппаратуры, описанной в [7]. Опыты проводились при температуре  $270^\circ C$  для чистого азид серебра и  $220^\circ C$  для смеси азид-неоцианин и для чистого неоцианина.

Что касается вопроса о природе действия добавок 2-й группы, то в силу сложности системы, вопрос требует дальнейших экспериментов.

Анализ масс-спектрометрических данных показал, что чистый неоцианин в указанных выше условиях выделяет лишь незначительное количество продуктов разложения. После нагревания он сохраняет свои свойства. При нагревании смеси азидов и неоцианина увеличивается только количество продуктов термического разложения азидов. О неизменности неоцианина после полного разложения азидов можно также

сделать вывод из того факта, что при растворении он дает такую же окраску, как и соответствующее количество непрогретого препарата.

Аналогичные опыты проведены еще с несколькими красителями. При этом исследованные красители первой группы не меняли окраски раствора после прогрева в смеси с азидом, а красители второй группы полностью теряли способность окрашивать растворитель.

Эти данные дают основание утверждать, что в случае красителей I-й группы (не претерпевающих химического изменения в ходе каталитического процесса) мы имеем дело с катализом твердого твердым.

Таким образом, в результате проделанных экспериментов выявлена группа красителей-катализаторов, которые в дальнейшем можно использовать для изучения механизма катализа. Этот механизм, очевидно, связан с процессами, протекающими на границе двух фаз, что было ясно из микроскопических наблюдений локализации реакции в области контакта и может быть связан с контактной разностью потенциалов [1], либо с образованием «мостика» для перехода электронов [3], или, наконец, с образованием активированного комплекса между азидом и красителем.

Исследование возможного механизма катализа будет продолжено нами в следующих работах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ, 7, 55, (1966).
2. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров. Изв. высш. учебн. завед., сер. Химия и химическая технология, 7, 768, (1964).
3. Ю. А. Захаров, Ю. С. Курочкин, Г. Г. Савельев, Ю. Н. Руфов. Кинетика и катализ, 7, 425, (1966).
4. Ю. А. Захаров. Изв. высш. учебн. завед., Химия и химическая технология, 8, N 2, (1967).
5. В. В. Болдырев, И. В. Шмидт, В. И. Письменко, М. С. Шварцберг, И. П. Когляревский, В. Н. Андриевский, В. Ф. Комаров. Кинетика и катализ, 6, 766, (1965).
6. Г. Г. Савельев, В. В. Бордачев. Изв. ТПИ, 158, 80, 1968.
7. Р. Н. Исаев. Настоящий сборник.