

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИОННЫХ СОЛЕЙ

В. Ф. КОМАРОВ, В. В. БОЛДЫРЕВ, В. Т. ШИПАТОВ, В. В. НАХАЛОВ,
Р. И. АКИМОВА

(Представлена научным семинаром сектора радиационно-химического анализа
НИИ ЯФ)

Распад ионных солей в присутствии газовой атмосферы может сопровождаться участием этой атмосферы в отдельных элементарных актах распада. В зависимости от механизма процесса разложения газ может принимать участие в следующих стадиях:

1. Газ может изменять каталитическую активность твердого продукта реакции, изменяя его кристаллическую структуру или вступая с ним в реакции окисления-восстановления.

2. Газ может участвовать в химической реакции, изменяя равновесную концентрацию продуктов в обратимых процессах, или изменяя условия стационарности процесса, или, наконец, изменяя тепловой баланс системы.

3. Газ может участвовать в электронных процессах, происходящих в твердом теле при нагревании, путем изменения концентрации электронов.

Последний случай представляет особый интерес, как наименее изученный.

Возможность участия газа в электронных стадиях, происходящих в твердом веществе при нагревании, основана на следующем. Если при нагревании твердого тела происходит обратимая передача электронов от аниона к катиону или на промежуточную ловушку типа примесного иона или вакансии с последующим необратимым распадом одной из составляющих, то время жизни такого возбужденного состояния может определять и скорость процесса в целом. Повлиять на время жизни возбужденного состояния в этом случае можно изменением концентрации свободных электронов в веществе. Хемосорбция газов на поверхности твердого вещества или продукта его разложения приводит к таким изменениям [1]. В первом случае влияние будет непосредственно через изменение равновесной концентрации свободных электронов в твердом веществе, а во втором — за счет изменения каталитической активности твердого продукта реакции по механизму [2—3].

Насколько эти представления согласуются с экспериментом, мы рассмотрим в настоящем сообщении на примере термического разложения перманганатов серебра и калия, перхлората и хлората аммония.

Экспериментальная часть

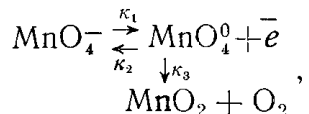
Все нижеприводимые экспериментальные данные по кинетике разложения получены термовесовым методом при атмосферном давлении

в потоке соответствующих газов при температурах 300—350°C для перхлората аммония, 65—80°C для хлората аммония, 200—220°C для перманганата калия и 100—120°C для перманганата серебра. Обработка результатов опытов для вычисления кинетических параметров проведена по уравнениям [4—5].

$$\alpha = 1 - \exp[-kt^n],$$

$$K = n\kappa^{\frac{1}{n}}.$$

Изотермическим разложением перманганата серебра при 115°C установлено, что скорость реакции уменьшается в ряду газов $O_2 > N_2 > CO_2$. Если теперь за ведущую стадию процесса распада перманганата серебра принять реакцию



то с учетом стационарности концентраций придем к выражению скорости реакции по выходу одного из продуктов

$$\frac{dx}{dt(O_2)} = \frac{\kappa_1 \cdot \kappa_3 \gamma}{\kappa_2 [\bar{e}] + \kappa_3}, \quad (1)$$

где

$[\bar{e}]$ — концентрация свободных электронов;

γ — концентрация ионов на поверхности реакционной зоны.

Тогда увеличение скорости реакции в ряду газов $O_2 > N_2 > CO_2$ согласуется с их донорно-акцепторными свойствами. Основанием для принятия вышеуказанного механизма разложения перманганата серебра послужили полученные нами прямым измерением данные о наличии электронных переходов в системе ZnO — продукт разложения перманганата серебра — $AgMnO_4$ от продукта разложения к ZnO и $AgMnO_4$ и отношение работ выхода электрона $\varphi_{ZnO} > \varphi_{пр} \leq \varphi_{AgMnO_4}$, а также факт ускорения процесса разложения окисью цинка, которая уменьшает концентрацию электронов в продукте разложения, тормозящем реакцию [6]. Хотя $AgMnO_4$ и обладает проводимостью n -типа [6—7], однако эффект влияния газов на процесс разложения не сопровождается аналогичным эффектом влияния их на электропроводность. Так, нами не обнаружено существенной разницы в сопротивлении образцов в вакууме, азоте и кислороде, а отмечено лишь повышение энергии активации от 1,60 эв в вакууме до 2,2 эв в газах (интервал температур 55—90°C). Первое, возможно, связано с компенсацией числа носителей тока примесными ионами марганца низшей валентности и генерацией последних в процессе нагрева.

Помимо влияния на скорость процесса газ оказывает влияние и на температурную зависимость скорости реакции. Так, если в атмосфере азота процесс описывается уравнением $K = 10^{14,5} \cdot e^{-29100/RT}$, то в атмосфере кислорода — уравнением $K = 10^4 \cdot e^{-9200/RT}$. В присутствии газов меняется и каталитическая активность гетерофазных добавок (табл. 1). Последнее, возможно, связано с различием температурного хода работ электрона добавки и вещества в присутствии газов.

Распад перхлората аммония также может быть описан уравнением (1) [8], что дает основания, как и в случае перманганата серебра, ожидать увеличения скорости реакции в присутствии газов-акцепторов электронов и уменьшения — в присутствии газов-доноров электронов. Эксперимент подтвердил, что скорость распада перхлората аммония увеличивается в присутствии O_2 , NO и NO_2 и уменьшается в присутст-

вии CO , CO_2 и N_2O . Есть основания считать, что такое разделение газов по эффекту влияния их на скорость реакции соответствует их донорно-акцепторным свойствам. Так, методом инфракрасной спектроскопии установлено, что при адсорбции на перхлорате аммония окись азота заряжается отрицательно, а окись углерода — положительно [9]. Дополнительно следует отметить, что газы, оказывающие ускоряющее действие на распад перхлората аммония, обладают парамагнитными свойствами, а замедляющие — диамагнитными.

Таблица 1

Изменение каталитического эффекта 5% добавки на распад AgMnO_4 в различных газах

Газ	Добавка	$\beta - \text{MnO}_2$	TiO_2	NiO	Co_3O_4	ThO_2	ZnO
Азот	$K_{\text{с доб.}}$	0,74	0,91	1,00	1,05	1,27	1,35
Кислород	$K_{\text{без доб.}}$	0,97	1,20	1,15	0,76	0,60	0,60

Перманганат калия распадается при нагревании по механизму, сходному с двумя предыдущими веществами, с той лишь особенностью, что электронные переходы совершаются по анионной подрешетке [10]. Возможно, что это приводит к некоторой особенности влияния газов на распад перманганата калия, выражающейся в том, что при температурах ниже 205°C наблюдается уменьшение скорости реакции в ряду газов $\text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{CO}_2$, соответствующее изменению донорно-акцепторных свойств этих газов. Температурная зависимость описывается в интервале $200\text{--}220^\circ\text{C}$ уравнением $K = 10^{14} \cdot e^{-3660/RT}$ в случае разложения в атмосфере азота и уравнением $K = 10^{10} \cdot e^{-27600/RT}$ при разложении в атмосфере кислорода. Однако, как и в случае перманганата серебра, измерением электропроводности перманганата калия в атмосфере различных газов и в вакууме не удалось установить разницы в сопротивлениях образцов вплоть до температур начала разложения. Энергия активации электропроводности в вакууме оказалась равной 2,81 эв и 2,48 эв в атмосфере газов (интервал температур $125\text{--}180^\circ\text{C}$).

Повышение температур разложения KMnO_4 до 210°C привело к получению качественно иных результатов, приведенных в табл. 2,

Таблица 2

Влияние газов на распад перманганата калия при $t = 210^\circ\text{C}$

Газ	He	Ar	N_2	CO_2	O_2
$K_{\text{газ}}/K_{\text{азот}}$	1,86	1,09	1,00	0,81	0,66
$\sigma_{\text{азот}}/\sigma_{\text{газ}}$	1,74	1,03	1,00	0,81	1,04
$K_{\text{ZnO}}/K_{\text{без доб.}}$	—	—	1,54	1,80	1,21

в которой в первой строке приведены данные по изменению скорости разложения в газах по отношению к скорости в азоте, во второй строке относительное изменение диаметра молекулы газа, рассчитанное по уравнению вязкости газов при температурах опытов [11],

$$\eta = \frac{1}{\pi \sigma^2} \cdot \sqrt{\frac{\kappa T m}{\pi}}$$

и в третьей строке — каталитический эффект добавки 5% окиси цинка в атмосфере различных газов.

Из данных табл. 2 следует, что скорость реакции распада KMnO_4 при 210°C уменьшается в ряду газов $\text{He} > \text{Ar} > \text{N}_2 > \text{CO}_2 > \text{O}_2$, что согласуется, за исключением кислорода, с увеличением размера молекул сорбирующихся газов. Разложение под вакуумом приводит к увеличению скорости реакции по сравнению со скоростью в азоте в 9,7 раза. Такой характер изменения скорости может быть обусловлен либо изменением условий диффузии продуктов разложения, либо какими-то другими, пока еще непонятными причинами.

Скорость термического разложения NH_4ClO_3 при 70°C убывает в ряду газов $\text{CO}_2 > \text{CO} > \text{O}_2 > \text{H}_2 > \text{N}_2 > \text{NO} > \text{NO}_2 > \text{C}_2\text{H}_4$, что совершенно не соответствует изменению донорно-акцепторных свойств этих газов, хотя при адсорбции таковые и проявляются [9]. Энергия активации распада в ускоряющих газах возрастает с 18,5 ккал/моль в азоте до 25 ккал/моль в ускоряющих газах, тогда как для распада в атмосфере этилена она остается неизменной.

Отсутствие корреляции влияния газов на распад NH_4ClO_3 с их донорно-акцепторными свойствами может быть обусловлено особенностью механизма распада этой соли. Согласно [12] разложение хлората аммония носит ионно-радикальный характер и включает стадию образования и расхода радикалов H° , дезактивация которых ведет к торможению процесса. Соглашаясь с предложенным механизмом разложения, скорость реакции можно выразить через функцию концентрации водородных радикалов.

$$\frac{dx}{dt_{(\text{O}_2)}} = f\{K, \gamma, [\text{H}^\circ]\}.$$

Известный же из радиационной химии факт акцептирования радикалов H° молекулами газов NO и C_2H_4 [13] совпадает с тормозящим влиянием этих газов.

Выводы

1. На примере термического разложения перманганата серебра и калия, перхлората и хлората аммония установлено существенное влияние состава газовой атмосферы на скорость реакции. Эффект влияния газов зависит как от природы газа, так и от механизма распада твердого вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, 1960.
2. N. F. Mott. Disc. Farad. Soc., 827, 1938.
3. Б. В. Ерофеев. Изв. института физико-органической химии АН БССР, № 7, 13, 1959.
4. Б. В. Ерофеев. Докл. АН БССР, 52, 515, 1946.
5. Г. В. Сакович. Уч. записки Томского университета, 26, 103, 1955.
6. В. Ф. Комаров, А. А. Кабанов, В. Т. Шипатов. Кинетика и катализ. В печати.
7. А. М. Трубицын, А. А. Кабанов, В. В. Болдырев, А. Н. Маховик. ФТТ, № 6, 1249, 1964.
8. В. Ф. Комаров, В. В. Болдырев, В. К. Журавлев, Г. В. Иванов. Кинетика и катализ. В печати.
9. В. Ф. Комаров, В. С. Варламова. Настоящий сборник.
10. В. В. Болдырев, А. Н. Обливанцев, А. М. Райцимринг, В. М. Усков. Докл. АН СССР, 166, № 4, 1966.
11. Э. А. Мельвин-Хьюз. Физическая химия, т. 1, стр. 59, ИЛ, 1962.
12. М. М. Павлюченко, Н. Г. Рафальский. Сб. Гетерогенные химические реакции, стр. 115, Минск, 1961.
13. И. В. Верещинский, А. К. Пикаев. Введение в радиационную химию, гл. III, 1963.