

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЧАСТИЧНО РАЗЛОЖЕННОГО ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

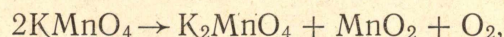
А. А. КАБАНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

1. Введение

Эффективность исследования электропроводности при решении отдельных вопросов механизма термического разложения твердых ионных соединений подтверждена рядом исследований [1—5], выполненных в этом направлении. В настоящей работе измерение электропроводности использовано для оценки образования твердого раствора $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4$ при термоллизе перманганата калия.

Перманганат калия [6] разлагается по уравнению



и при термическом разложении образуются те же продукты, что и при радиолизе. Для радиолиза KMnO_4 установлено [7], что MnO_2 выделяется сразу в виде отдельной фазы, а K_2MnO_4 вначале образует твердый раствор с перманганатом калия, что не доказано пока для термического разложения [8]. Попутно продолжается обсуждение механизма электропроводности KMnO_4 , начатое нами в работах [9, 10], где было показано, что KMnO_4 следует рассматривать как электронный полупроводник.

2. Методика эксперимента

В опытах использовался перманганат калия «чистый для анализа», дополнительно очищенный двойной перекристаллизацией. Разложение растертых кристаллов KMnO_4 проводилось при 220°C на воздухе по методике, описанной в работе [11]. Манганат калия получался по методике работы [12], а двуокись марганца выделялась из продуктов полного разложения перманганата калия. Для измерения электропроводности образцы¹⁾ готовились размерами $25 \times 6 \times 3 \text{ мм}^3$ и $13 \times 8 \times 2 \text{ мм}^3$ из тщательно просушенных над P_2O_5 препаратов прессованием под давлением 10 т/см^2 . На грани $6 \times 3 \text{ мм}^2$ и $8 \times 2 \text{ мм}^2$ наносились аквадаговые электроды и образцы вновь подвергались сушке. Электропроводность измерялась на постоянном напряжении в 105 вольт тераомметром типа Е6-3 при скорости нагрева $0,8\text{—}1,2 \text{ град/мин}$. Измерения проводились на воздухе и в вакууме $10^{-3}\text{—}10^{-4} \text{ тор}$. Суммарная погрешность измерения электропроводности не превышала $\pm 15\%$, результаты хорошо воспроизводились. Предварительными опытами на образцах различной формы было выявлено, что удельная электропроводность,

¹⁾ Приготовление препаратов для опытов проведено А. Н. Обливанцевым, которому автор выражает благодарность.

рассчитанная по формуле для объемной проводимости, и энергия активации существенно не зависят от расстояния между электродами в пределах 5—30 мм, от площади малого электрода в пределах 16—80 мм² и от нанесения на боковую поверхность таблеток заземляемого охранного кольца. Эти факты позволяют считать, что нами измерялась объемная электропроводность.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты опытов представлены на рис. 1—3 и в таблице.

Энергия активации вычислялась по формуле

$$\sigma = A \cdot \exp \left(- \frac{E}{2kT} \right).$$

Наблюдаемый монотонный рост электропроводности (до 80% разложения) и соответствующее этому уменьшение энергии активации частично разложенного KMnO_4 (рис. 1—3) характерно лишь твердым растворам замещения, в особенности у полупроводников [13—15], какими является как KMnO_4 [9, 10], так и твердые продукты его разложения [16, 17]. У примесных полупроводников [15, 18] увеличение концентрации примесных уровней, ответственных за электропроводность, приводит к увеличению электропроводности и снижению энергии активации (ширины запрещенной зоны). Изменение энергии активации в этом

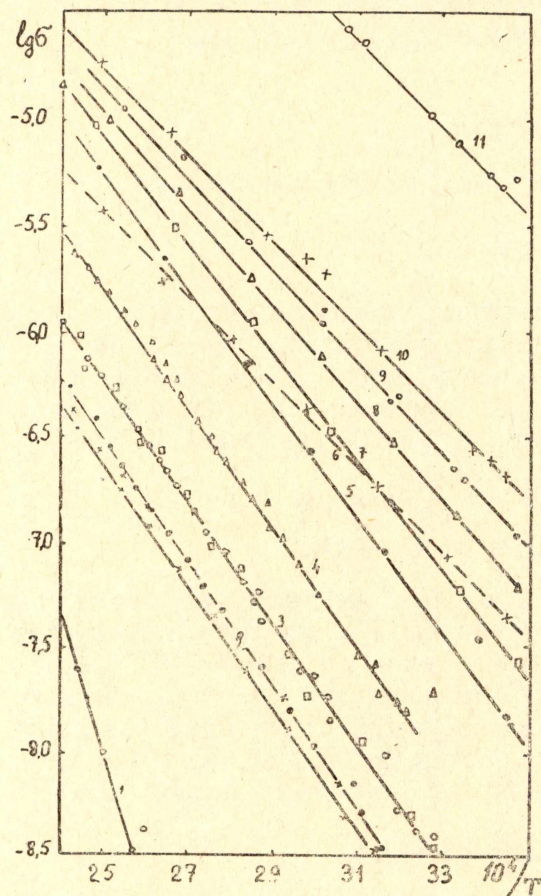


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности (σ , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) KMnO_4 и продуктов его разложения: 1 — K_2MnO_4 (измерение на воздухе); 2 — KMnO_4 , спрессованный из нерастертых кристаллов (—х—измерения на воздухе, —●—измерения в вакууме); 3 — KMnO_4 , спрессованный из тонко растертых кристаллов (—○—измерения в вакууме, —□—измерения на воздухе); 4 — $\text{KMnO}_4 + 1$ моль % K_2MnO_4 (прессовались нерастертые кристаллы, измерения на воздухе); (5, 7—10 и 6) — перманганат калия, предварительно разложенный соответственно, до 5, 10, 20, 50, 80 и 100%; 11 — двуокись марганца, выделенная из продуктов разложения KMnO_4 (измерения на воздухе)

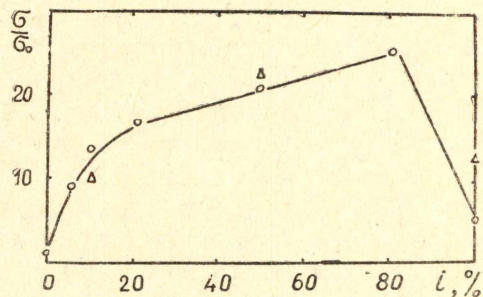


Рис. 2. Относительное изменение электропроводности (при 140°C) со степенью (i) предварительного разложения KMnO_4 .

—○— измерения в вакууме,
—△— измерения на воздухе

случае обычно прекращается после образования примесной зоны за счет перекрытия волновых функций отдельных примесных атомов (ионов),

что может наступить уже при 0,5% примеси [15]. При распаде твердых растворов из полупроводников обычно наблюдается максимум в функциональной зависимости электропроводности от концентрации примеси [13, 14], что получено и в наших опытах (рис. 2). Снижение электропроводности после распада твердого раствора $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4$ может быть вызвано тем, что K_2MnO_4 не может внести существенного вклада в общую электропроводность смеси MnO_2 с K_2MnO_4 , а до распада твердого раствора электропроводность увеличивается как за счет увеличения концентрации примесных уровней, так и за счет снижения расстояния между электродами от выделения MnO_2 , которое мы не учитываем в расчетах удельной объемной проводимости. При полном разложении KMnO_4 электропроводность смеси продуктов разложения должна определяться MnO_2 (рис. 1), что подтверждается соответствующим равенством энергии активации электропроводности (рис. 3).

В опытах нами не обнаружено специфического влияния атмосферы на результаты измерения электропроводности перманганата калия, но обнаружено заметное увеличение электропроводности при растирании кристаллов KMnO_4 перед прессованием до дисперсности порядка 200 микрон (рис. 1, кривые 2 и 3) и уменьшение энергии активации (табл.). Это, на наш взгляд, связано с частичным трибохимическим

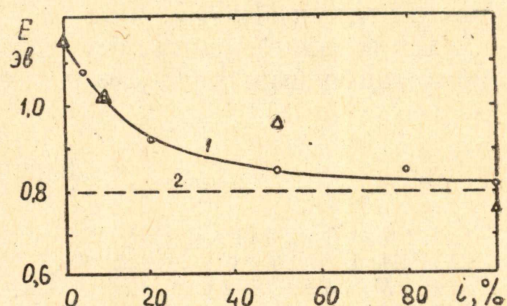


Рис. 3. Изменение энергии активации (1) электропроводности со степенью предварительного разложения (—O— измерения в вакууме, —Δ— измерения на воздухе), 2 — средняя граница энергии активации электропроводности MnO_2 , выделенной из продуктов разложения KMnO_4

Результаты расчета энергии активации (E)

Номер кривой на рис. 1	Материал	E, эв
1	K_2MnO_4	$2,5 \pm 0,20$
2	KMnO_4 (Кристаллы не растирались)	$1,15 \pm 0,05$
3	KMnO_4 (Кристаллы тонко растирались)	$1,14 \pm 0,05$
4	$\text{KMnO}_4 + 1$ моль % K_2MnO_4	$1,13 \pm 0,05$
11	MnO_2	$0,80 \pm 0,05$

разложением KMnO_4 при растирании кристаллов, что вполне вероятно [19]. Наблюдаемые эффекты от введения K_2MnO_4 (табл., рис. 1) аналогичны частичному разложению перманганата калия. Это является подтверждением определяющего влияния манганата калия в электропроводности KMnO_4 .

Выводы

1. При термическом разложении KMnO_4 манганат калия выделяется в твердый раствор, который распадается примерно после 80% разложения KMnO_4 .
2. Электронная проводимость перманганата калия, по крайней мере, в интервале $40^\circ\text{--}140^\circ\text{C}$ обусловлена донорными уровнями, образуемыми ионами MnO_4 .
3. Растирание кристаллов KMnO_4 в ступке может привести к частичному трибохимическому разложению препарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Macdonald, B. Sandison. Trans. Farad. Soc., **94**, 589, 1938.
2. П. И. Белькевич, Е. С. Осиновик. Изв. АН БССР, № 5, 149, 1956.
3. P. Weidenthaler. Coll. Czech. Chem. Comm., **28**, 173, 1963.
4. Ю. А. Захаров. Кандидатская диссертация, Томск, 1963.
5. Ю. А. Захаров, А. А. Кабанов, А. М. Трубицын. Изв. вузов. Химия и хим. технология, **8**, 529, 1965.
6. E. Prout, F. Tompkins. Trans. Farad. Soc., **40**, 488, 1944.
7. O. Glemser, G. Butenuth. Optik, **10**, 42, 1953.
8. В. В. Болдырев [и др.]. ДАН СССР, **166**, № 4, 1966.
9. А. М. Трубицын, А. А. Кабанов, В. В. Болдырев, А. К. Маховик. Физ. тв. тела, **6**, 1249, 1964.
10. А. А. Кабанов, А. М. Трубицын, А. К. Маховик. Труды института радиоэлектроники, т. 5, Томск, 1966.
11. В. В. Болдырев, А. Н. Обливанцев. «Кинетика и катализ», **3**, 887, 1962.
12. R. Scholder, H. Waterstradt. Z. anorg. und allgem. Chem., **277**, 172, 1954.
13. А. А. Воробьев. Физико-химические свойства ионных кристаллических диэлектриков, кн. 2, изд-во ТГУ, Томск, стр. 90—124, 1961.
14. Н. П. Лужная. Журн. Всес. Хим. общ. им. Д. И. Менделеева, № 5, 1960.
15. А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников, Изд-во АН СССР, М.—Л., стр. 90—93, 173—176, 1957.
16. А. А. Кабанов, А. М. Трубицын, Г. И. Курданов. Труды института радиоэлектроники, том 5, Томск, 1967.
17. А. А. Кабанов, В. В. Карсаков. Настоящий сборник.
18. С. С. Шалыт. Сб. Полупроводники в науке и технике, под ред. А. Ф. Иоффе, стр. 36—49, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1957.
19. В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий. Сб. Гетерогенные химические реакции, под ред. М. М. Павлюченко, стр. 129, Минск, 1961.