

**О катализе термического распада азидов
тяжелых металлов гетерофазными добавками**

Ю.А.Захаров, Э.С.Курочкин, Г.Г.Савельев

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Вопросам катализа термического распада разнообразных неорганических соединений гетерофазными добавками посвящено значительное количество работ. В них рассматриваются несколько вариантов механизма катализа и ингибирования термического разложения твердых веществ. Рассмотренные в литературе модели катализа построены однако с учетом лишь некоторых физических явлений имеющих место на границе раздела термостабильная добавка - разлагаемое соединение. В то же время специальные работы по физике и химии контактов двух твердых тел показывают, что круг явлений и процессов, имеющих место на контакте, широк. Некоторые из этих явлений до настоящего времени не учитывались при объяснении гетерофазного катализа и специально не исследовались. Сюда в первую очередь следует отнести явления взаимной диффузии компонентов на границе контакта и плавления веществ, находящихся в контакте, при более низкой температуре, чем температура плавления чистых соединений. Последнее известно в литературе как "контактное плавление". Механизм контактного плавления, однако, не установлен окончательно. Савинцев с соавторами [1,2] считают, что плавлению предшествует взаимная диффузия и образование легкоплавких эвтектик. Залкин же [3] рассматривает контактное плавление как результат взаимодействия по-

верхностных силовых полей контактируемых веществ.

Для разработки представлений гетерофазного катализа термоллиза необходимо, во-первых, изучение в каждом конкретном случае процессов и явлений, имеющих место на контакте и во-вторых, совместный учет явлений такого рода и рассмотрение вопроса о роли их в катализе.

В настоящей работе изложен вариант более широкого рассмотрения явлений катализа на основании выполненных нами экспериментов по наблюдению за процессами, имеющими место на контакте, для значительной группы неорганических полупроводников с азидом тяжелых металлов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В связи с поставленной задачей, наряду с изучением кинетики термического распада азидов в присутствии катализаторов с помощью весовой и манометрической методик необходимо было провести визуальные наблюдения за процессом разложения с использованием микроскопа. Вопрос о взаимной диффузии на контакте азид-добавка рассматривался с помощью химического анализа. Были также выполнены эксперименты по дифференциальному термическому анализу (ДТА) и термогравиметрическому анализу (ТГА) с применением дериватографа и весов Мак-Бэна.

С целью обнаружения общих закономерностей и возможно большего числа явлений в катализе твердого твердым был выбран широкий круг катализаторов и исследовано с применением описанных выше методик свыше 120 систем. Однако при изложении экспериментального материала в данной статье мы ограничимся описанием наиболее общих типичных и характерных результатов.

Азиды серебра, свинца и таллия получали осаждением их при быстром сливании 0,2 N растворов дважды перекристаллизованного из дистиллированной воды азиды натрия и соответствующего нитрата. В экспериментах использовались порошки азидов дисперсностью 0,03 мм. В качестве добавок, механически примешиваемых к азидам, мы использовали окислы, сульфиды и селениды металлов. Все исследованные нами катализаторы были, как правило, марки "хч".

Методики проведения микроскопических наблюдений разложения азидов, чистых и с добавками, и экспериментов по ДТА описаны в [4].

Химический анализ азидов серебра и свинца на содержание катиона добавки был проведен методом экстракции дитизонатов соответствующих металлов четыреххлористым углеродом из неорганической фазы. С этой целью на таблетку катализатора наносили тонким слоем 20 мг азиды и прогревали в вакууме при 120–140°C в течение четырех часов. После прогрева азиды отделяли от таблетки и растворяли в соответствующем растворителе: азид серебра в водном растворе аммиака, азид свинца в уксусной кислоте. Доводили pH раствора до значения, соответствующего полной экстракции ионов, анализируемых элементов [5] и приливали раствор дитизона в CCl_4 . Таким образом нами были исследованы составы $AgN_3 + CuO$, CoO , NiO , Cu_2Se и $PbN_3 + CuO$, NiO . Окрашивание органической фазы в цвет характерный для данного дитизоната свидетельствовало о наличии открываемого иона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из полученных нами данных следует, что наибольшей каталитической активностью при термическом разложении азидов серебра и таллия обладают сульфиды и окислы переход-

ных металлов — меди, кобальта, никеля, марганца, а также селенистая медь. Некоторые результаты для AgN_3 , полученные с помощью объемной методики, представлены на рис. 1. С сульфидом меди (I), селенистыми цинком и медью (I) и рядом других катализаторов в условиях эксперимента (175°C , вакуум) происходит взрыв азидов. Окислы висмута (III), хрома (III), стронция и иодид свинца являются ингибиторами медленного термического разложения AgN_3 .

Проведенные нами одновременно качественные наблюдения с помощью микроскопа МКС-2 за процессом разложения показали, что в присутствии катализаторов (окислы никеля, меди, кобальта, марганца, сульфиды) происходят быстрые интенсивные изменения в окраске азидов. Характерные изменения у азидов серебра имеют место и с добавками, замедляющими, согласно кинетическим данным, медленное термическое разложение. Микроскопические исследования в вакууме смесей азидов серебра с окислами хрома (III), висмута (III) и с иодидом свинца показали общую картину. Последовательность изменения окраски (фиолетовый/серый-белый) в процессе нагревания такая же, как и у чистого AgN_3 , но изменения эти наступают при относительно более высоких температурах по сравнению с чистым азидом. Следовательно, интенсивные изменения в окраске азидов, равно как и задержка их по времени и температуре, качественно могут свидетельствовать о каталитическом и ингибирующем характере влияния добавок на термический распад азидов.

Другой характерной особенностью, выявленной нами в процессе микроскопических исследований, является изменение температуры плавления азидов серебра и таллия в присутствии гетерофазных добавок. Согласно литературным данным, температура плавления азидов серебра и таллия равняется 230° и 334°C — соответственно [6]. В наших экспериментах

тах порошкообразный азид серебра в вакууме не плавился ещё при 330°C , на воздухе же плавление всегда происходило при 310°C . Последнее подтверждают и данные ДТА (рис. 2) чистого AgN_3 - эндотермический пик плавления при 310°C . Монокристаллы AgN_3 , однако, плавилась на воздухе при 250° , в вакууме же температура плавления их была несколько выше $-255-260^{\circ}\text{C}$. Некоторые данные по температуре плавления монокристаллов и порошка азидов серебра в вакууме и на воздухе, а также с добавками - преимущественно в вакууме - представлены в табл. I. Здесь же представлены данные по температуре плавления на воздухе порошка TlN_3 чистого и с добавками MnS , CoS , Cu_2S_2 . Как следует из таблицы, добавки существенно понижают температуру плавления азидов.

Во всех случаях плавление сопровождается разложением азидов, на что указывает более интенсивное газовыделение в присутствии катализаторов. В случае азидов серебра плавление сопровождается как правило взрывом. Эти качественные изменения согласуются с данными ДТА. Из данных ДТА следует, что цветовым изменениям азидов, смешанных с катализаторами, соответствуют экзотермические эффекты на кривых ДТА. Это свидетельствует о разложении азидов уже на ранних стадиях нагревания; подтверждением являются и эксперименты по ТГА. Плавление азидов, сопровождающееся интенсивной экзотермической реакцией, приводит к взрыву. Некоторые результаты по ДТА азидов серебра и таллия представлены на рисунках 2 и 3. Добавки катализируют разложение азидов и в жидкой фазе, что наиболее отчетливо проявляется для азидов таллия. В случаях, когда плавление TlN_3 не сопровождается взрывом, на кривых ДТА имеются сильно увеличенные по сравнению с чистым TlN_3 экзотермические пики (ср. кривые I и 3 - рис. 3).

Наличие ионов меди, кобальта, никеля в AgN_3 и ионов меди и никеля в PbN_2 , обнаруженное нами с помощью хими-

ческого анализа, а также присутствия ионов серебра и свинца в катализаторе свидетельствуют о взаимной диффузии катионов в твердом состоянии в процессе термического разложения. Результатом такого взаимодействия, наряду с другими причинами, может быть изменение термической устойчивости азидов тяжелых металлов.

В связи с этими опытами можно объяснить диффузией так называемый эффект "памяти" в катализе термического разложения азидов, который заключается в том, что влияние добавок сохраняется до больших степеней разложения, хотя этого не должно бы быть из-за экранирования добавки металлом-продуктом реакции термоллиза азидов. Наличие "эффекта памяти", показано нами прямыми экспериментами, проведенными в геометрии "сэндвич". Удаление катализатора с поверхности таблетки азида после того, как азид разложился на 4% (рис. 4), с последующим разложением его в этих же условиях (опыт с перерывом) не сказывается на каталитическом эффекте реакции термоллиза.

Таким образом, изложенные результаты свидетельствуют о том, что катализ реакций термического разложения твердых ионных соединений, в частности азидов, может осуществляться по нескольким механизмам.

В первую очередь, вероятно, следует рассматривать эффекты плавления азидов, находящихся в контакте с добавками, при температурах ниже температуры плавления чистых соединений — "контактное плавление". Механизм этого явления, как мы уже отмечали, окончательно не установлен, тем не менее, в любом случае переход вещества в более реакционноспособное, жидкое, состояние будет приводить к более быстрому его разложению.

С другой стороны, взаимная диффузия ионов должна приводить к образованию в азидках твердых растворов. В этом случае следует ожидать таких же эффектов, как и в случае распада солей, содержащих гомофазные примеси. Действитель-

но, в случае азидов существует хорошая качественная корреляция влияния гомо- и гетерофазных добавок (сравните [7-10]).

Катализ может быть связан и с электронными процессами на границе раздела фаз в результате возникновения контактной разности потенциалов [11]. Например, в смесях азидов серебра с Bi_2O_3 , SiO_2 , PbI_2 ингибирование разложения AgN_3 , скорее всего связано с электронными переходами, поскольку, как показано в работе [12] Pb^{++} , изменяющий концентрацию ионных дефектов в AgN_3 не влияет на его разложение и, следовательно, это влияние не связано с диффузией ионов и образованием твердых растворов.

Донорными свойствами иодида свинца по отношению к азиду серебра авторы работы [13] объясняют меньшую чувствительность к световой вспышке, приводящей к взрыву азидов.

На основании собственных и имеющихся в литературе данных по катализу термического разложения твердых неорганических веществ гетерофазными добавками мы провели предварительную классификацию механизмов катализа по трем признакам:

- 1) наличие или отсутствие переноса массы в катализе,
- 2) агрегатное состояние, в котором осуществляется катализ;
- 3) тонкий механизм катализа.

Эта классификация может быть представлена в виде схемы (табл. II).

Из этой таблицы видно, что возможны 8 различных случаев катализа термораспада твердого твердым. Следует отметить, что осуществление одного из видов катализа не исключает всех остальных, так что возможно изменение скорости реакции по нескольким механизмам сразу.

По приводимой схеме, в зависимости от наличия переноса массы через границу раздела при термораспаде контактирующих систем каталитические реакции делятся на две боль-

ные группы. Перенос ионов (катионных или анионных составляющих решеток контактирующих соединений) приводит к дивергенции четкой границы раздела вследствие образования смешанных систем переменного состава - твердых растворов, двойных солей и т.д.

Соотношение между температурой плавления таких смешанных фаз и температурой начала заметного термораспада их определяет, в расплаве или твердой фазе протекает термораспад.

При термораспаде в твердом состоянии характер изменений скорости процесса определится, видимо, причинами и явлениями, аналогичными рассматриваемым при изучении вопроса о влиянии гомофазных добавок на термораспад солей.

Основным здесь является изменение концентраций и подвижностей электронных и ионных дефектов решетки.

Если же диффузия через границу раздела приводит к образованию достаточно легкоплавких эвтектик, то перевод системы в расплав сам по себе должен ускорить ее термораспад. Кроме этого, поскольку согласно некоторым моделям можно ожидать наличие в расплавах солей ближнего порядка разумно предположить, что введенные эффективные акцепторы и доноры зарядов могут влиять на скорость процесса и по электронным причинам.

По предлагаемой схематике вторую группу составляют каталитические реакции, идущие без диффузии ионов через границу раздела. Сюда включаются однако случаи с переносом через контакт электронов. Плавление в таких системах, происходящее по механизму аналогичному, например, предложенному в [3], может приводить к изменению скорости термораспада по уже изложенным причинам.

Деформационные взаимодействия контактирующих кристаллов [3] могут в общем приводить к ускорению реакции, протекающие и без плавления. И, наконец, обеднение или обогащение электронно-дырочными носителями тока приконтактных областей должно приводить к направленным изменениям термостабильности по причинам, изложенным в [II].

Таблица I

Температуры горения AgN_3 , TlN_3 и смесей на их
основе

AgN_3	чист	MnS	CoS	Cu_2Se	$ZnSe$	MnO	NiO Ni_2O_3	Cu_2S
порошок на воздухе	310	70°	205					
порошок в вакууме	> 330	100°	230	140	240	230	260	200
монокри- сталлы на воздухе	250	220						
монокри- сталлы в вакууме	255-260							
TlN_3								
порошок на воз- духе	334	120	230	220	-	-	-	-

Таблица II.

Классификация реакций термораспада, катализируемых
гетерофазными добавками

К а т а л и т и ч е с к и е р е а к ц и и			
без плавления	с переносом массы в твердом состоянии через контакт	без переноса массы в твердом состоянии через контакт	Как результат электрон-ных переходов на контакте
	Из-за изменения концентрации и подвижности ионных дефектов	В результате изменения концентрации и подвижности электронов и дырок проводимости	В результате деформационного взаимодействия на контакте
с плавлением	В результате плавления как перехода в более реакционноспособное состояние		
	по электронным (донорно - акцепторным) причинам		

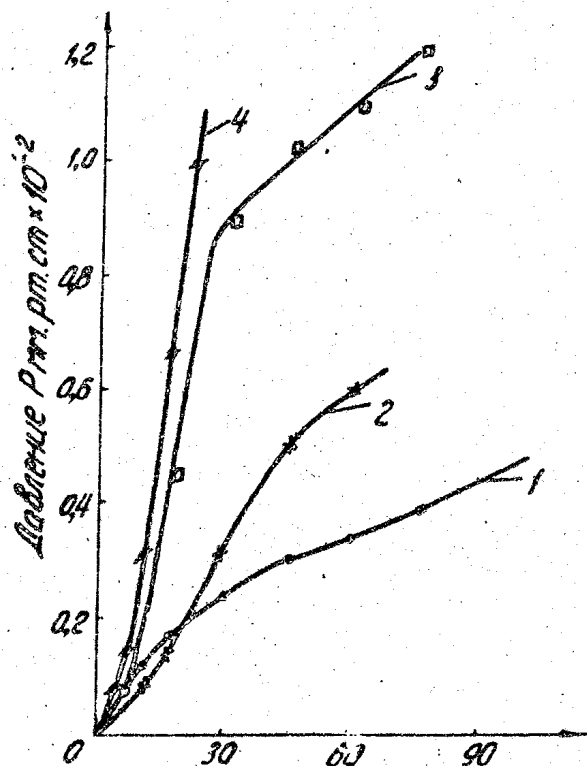


Рис. 1. Разложение AgN_3 при $1750^\circ C$ в вакууме чистого (1) и с добавками SiO (2), MnS (3), Si_2O (4). Соотношение азид-добавка 1:5.

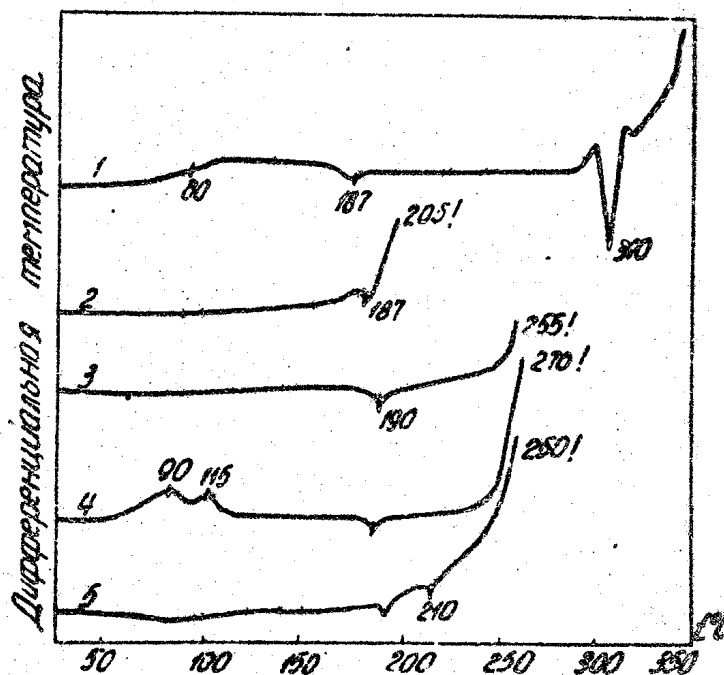


Рис. 2. Кривые ДТА AgN_3 чистого (1) и с добавками по 40вес% CoO (2), Si_2O (3), Si_2Se (5), MnS (4) — 20вес%. Знаком! здесь и на рис. 3 отмечена температура взрыва.

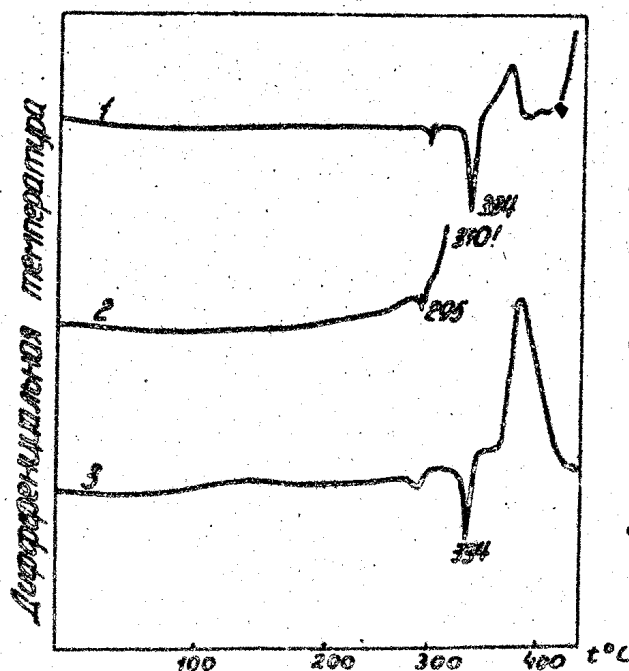


Рис. 3. Кривые ДТА AgN_3 чистого (1) и с добавками по 35вес% Ni_3O_4 (2), SiO (3).

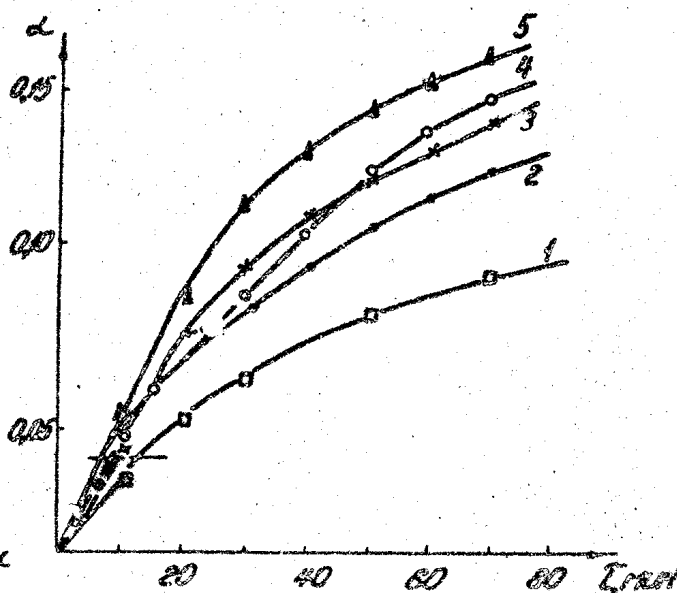


Рис. 4. Влияние перерыва в опыте на последующее разложение AgN_3 после удаления добавки при $\alpha = 4\%$. 1 — AgN_3 чист; 2, 3, 4, 5 — $AgN_3 + NiO$, Si_2O , Ni_3O_4 , CoO — соответственно. t — 240 с, вакуум.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д.Д. Саратовкин, П.А. Савинцев, ДАН СССР, сер. Физика, 58, 1943, 1947.
2. А.А. Шебжузов, П.А. Савинцев, Изв. ВУЗов, сер. Физика, в. 10, 99, 1969, ТГУ, Томск.
3. В.М. Залкин, ЖФХ, 43, 299, 1969.
4. ЖФХ (в печати)
5. Г. Шарло, Аналитическая химия , М.-Л., "Химия", 1965.
6. B.L.Evans, A.D.Yoffe, *Proc. Roy. Soc., A-250*, 1262, 1959.
A 250, 1262, 1959.
7. Ю.А. Захаров, Э.С. Курочкин, ЖНХ, 13, 1762, 1968.
8. Г.Г. Савельев, Ю.А. Захаров, Г.Т. Шечков, А.А. Васильев, Изв. ТПИ, 15, 40, 1966.
9. V.R.Pai Vegnekez, A.G.Fozsyth, *U. Inorg. Nucl. Chem., Letters*, 3, 257, 1967.
10. Э.С. Курочкин, Ю.А. Захаров, Г.Г. Савельев, Настоящий сборник.
11. Ю.А. Захаров, Г.Г. Савельев, Кинетика и катализ, 7, 55, 1966.
12. Ю.А. Захаров, Г.Г. Савельев, В.Л. Болдырев, Л.В. Вотинова, Кинетика и катализ, 5, 807, 1964.
13. S.K.Dev, B.L.Evans, A.D.Yoffe, *VIII Symp. on Comb., Baltimore*, 829, 1962.