

Термическое разложение хлората аммония

Р.Н.Исаев, Ю.А.Захаров, Н.М. Краскович, В.Н.Чижов

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Термическое разложение хлората аммония (ХА) изучалось рядом авторов [1-4], однако единого мнения о составе продуктов и механизме разложения ХА до настоящего времени не имеется. В таблице I приведены сведения о составе продуктов термического разложения ХА.

Таблица I

Состав продуктов разложения

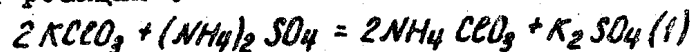
Литературные источники	С о с т а в п р о д у к т о в	Остаток от разложения
1	$\text{HNO}_3, \text{N}_2, \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{HCl}$ — — — —	NH_4NO_3
2	—, $\text{N}_2, \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{—}, \text{O}_2$ — — — —	—
3	—, — $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{—}, \text{O}_2, \text{NH}_3$ — —	NH_4CCO_3
4	—, N_2, Cl_2 —, —, O_2 , —, $\text{NO}_2, \text{CCO}_2$	$\text{NH}_4\text{NO}_3 +$ NH_4CCO_3

Знание точного состава продуктов распада позволяет составить схему термического разложения ХА, что представляет несомненный интерес для изучения распада аминов хлоркислородных кислот.

В настоящей работе приводятся результаты исследования термического разложения ХА, масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов распада ХА и химического анализа продуктов в твердой фазе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Хлорат аммония получался по методике, описанной в [5] путем обменной реакции :



с последующим экстрагированием этиловым спиртом. Хранился ХА в эксикаторе над P_2O_5 в темноте при $-5^\circ C$. Анализ на содержание ClO_3^- в ХА проводился по методике [6], ион определялся аргентометрически, NO_3^- по реакции с дифениламинном, гипохлорит и хлорит ионы определялись по методике, описанной в [7]. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов термораспада выполнялся на спектрометрах типа МХ-1302 [8] (при ионизирующем напряжении 70в и токе эмиссии 2 ма) и МИ-1305 (в этом случае ХА разлагался внутри "печного" ионного источника).

Кинетика термического разложения изучалась на установке, позволяющей фиксировать изменения веса с помощью кварцевых пружинных весов типа Мак-Бена с точностью до 10^{-5} г. Разложение 10 мг образцов ХА проводилось на воздухе в области температур $80-95^\circ C$ (при $100^\circ C$ ХА взрывается). Энергия активации находилась из зависимости коэффициента трансформации от обратной температуры [9]

(2)

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.

На рис. I в координатах процент разложения - время приводятся кинетические кривые термического разложения ХА в области $80-95^\circ C$. Кривые разложения имеют S - образный вид, характерный для большинства реакций топокхимического разложения. Увеличение температуры разложения ведет к сокращению индукционного периода, к возрастанию максимальной скорости распада и увеличению процента разложения. Факт неполного разложения ХА отмечался и другими исследователями [1,3,4], однако качественный состав остатка от разложения ими был найден различным (табл. I). Проведенные нами исследования показали, что основную часть остатка составляет исходная соль

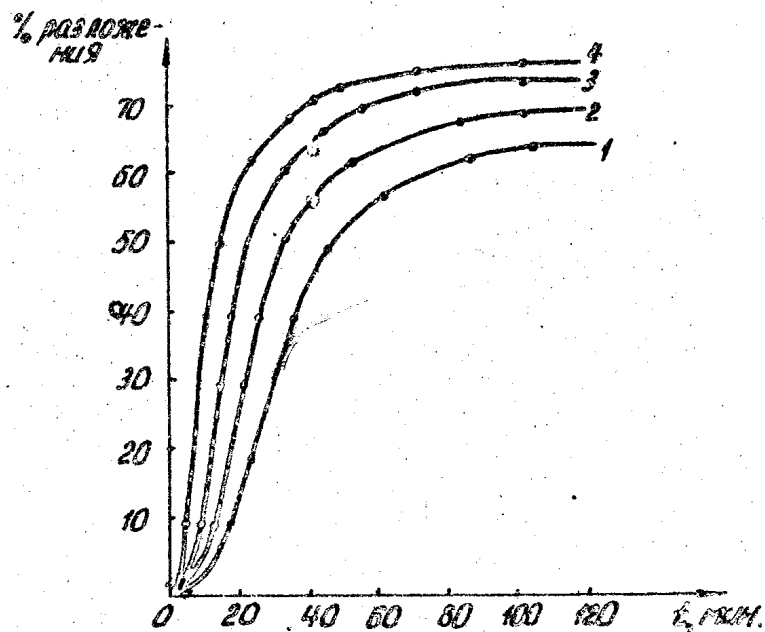


Рис. 1. Зависимость скорости разложения хлората аммония от температуры.
1 - 80°C; 2 - 85°C; 3 - 90°C; 4 - 95°C.

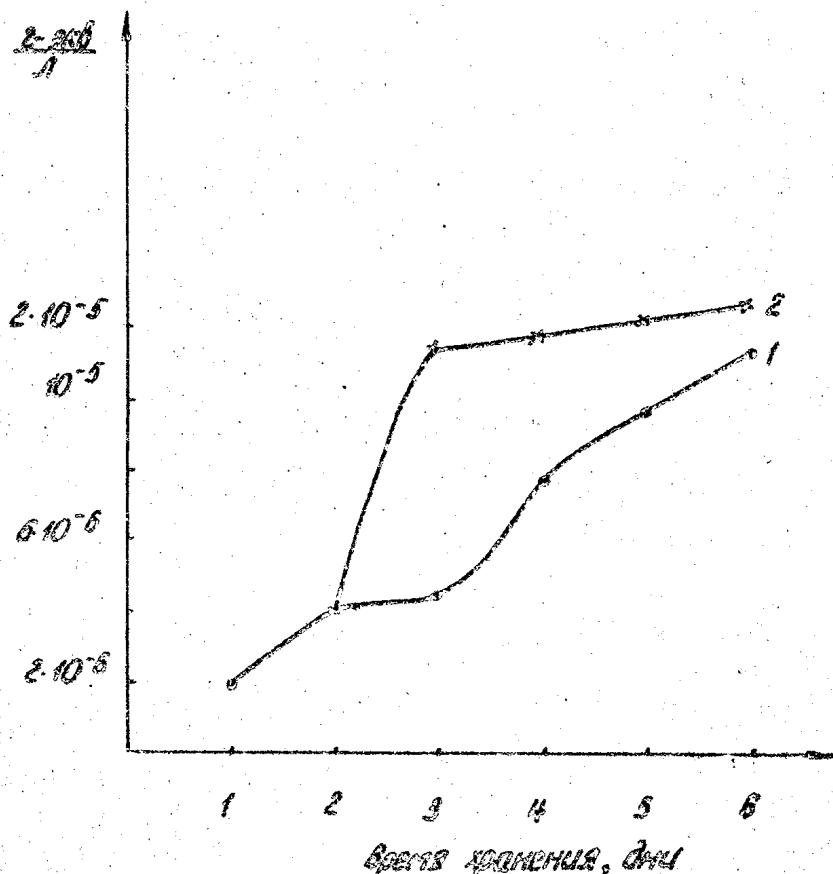


Рис. 2. Накопление хлорсодержащих продуктов спонтанного разложения NH_4ClO_3 .

Таблица 2.

№	Положительно-заряженные ионы	Относительная интенсивность
12	C^+	1
14	N^+	7,6
15	$^{15}N^+, NH^+$	4
16	O^+, NH_2^+	78,6
17	OH^+, NH_3^+	180
18	H_2O^+	428
28	N_2^+, CO^+	62
30	NO^+	104
32	O_2^+	19,3
35	ce^+	60
36	Hce^+	51,5
37	$^{37}ce^+$	20,9
38	$H^{37}ce^+$	16,3
44	N_2O^+, CO_2^+	18,6
46	NO_2^+	45,7
51	ceo^+	19,3
52	$Hceo^+$	5,6
53	$^{37}ceo^+$	5,7
54	$H^{37}ceo^+$	1,3
63	HNO_3	1
67	ceo_2^+	25,8
69	$^{37}ceo_2^+$	9,6
70	ce_2^+	100
72	$^{35}ce^{37}ce$	57,2
74	$^{37}ce_2^+$	8,6
84	$HceO_3^+$	22,3
86	$H^{37}ceO_3^+, ce_2O^+$	15
88	$^{37}ce^{35}co^+$	1,9
90	$^{37}ce_2O$	0,45
118	$ce_2O_3^+$	2,7
120	$^{35}ce, ^{37}ceo_3^+$	1,5
122	$^{37}ce_2O_3^+$	0,71

с примесью нитрата и хлорида аммония. Кроме того в остатке могут находиться гипохлорит и хлорит ионы, которые нами были найдены в твердом NH_4ClO_3 при хранении его на воздухе при комнатной температуре (рис. 2).

Вычисленное по уравнению (2) значение эффективной энергии активации разложения ХА равно $24,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ и совпадает со значением [24,7], вычисленным для периода начала ускорения разложения [4].

В табл. 2 приводится масс-спектр газообразных продуктов разложения NH_4ClO_3 при распаде его в конном источнике МИ-1305. Масс-спектр включает в себя как промежуточные, так и конечные продукты распада ХА. Из сопоставления данных табл. 2 и результатов масс-спектрометрического анализа на ИХ-1302, где нами регистрируются только конечные продукты превращения ХА, мы заключили, что продуктами термоллиза NH_4ClO_3 являются: H_2O , N_2 , NO , N_2O , O_2 , HCl , Cl_2 и HNO_3 . Промежуточными продуктами являются: NH_3 , HClO_3 , ClO , ClO_2 , Cl_2O , HClO и Cl_2O_3 .

Аммиак имеется в составе продуктов разложения ХА, так как в масс-спектре есть осколочный пик с $m/e = 15$ (NH^+). Двоокиси азота, по-видимому, нет, так как интенсивность имеющегося в масс-спектре пика с $m/e = 46$ находится в пределах величины осколочного пика от азотной кислоты [10]. Для идентификации других окислов азота в качестве продуктов распада ХА, мы воспользовались соотношениями основных и осколочных пиков, полученных в [11].

Окислы хлора отнесены нами к числу промежуточных продуктов, так как нам неизвестен масс-спектр HClO_3 , а интенсивность имеющихся пиков является суммой интенсивностей продуктов распада HClO_3 и продуктов ионизации её.

Пики с $m/e = 118$, 120 и 122 отнесены нами к соединению Cl_2O_3 , возможность существования которого впервые показана в работе по флеш-фотолизу ClO_2 [12]. Авторы считают, что Cl_2O_3 образуется следующим образом:



Наличие в масс-спектре пиков 120 и 122, обусловленных изотопами Cl_2O_3 , является подтверждением возможности образования Cl_2O_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

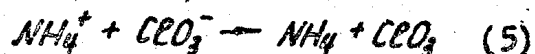
Приведенные на рис. I кинетические кривые распада ХА показывают, что последний разлагается неполностью. Этот факт отмечают и другие авторы [1,3,4].

Неполное разложение ХА и идентичность по составу основной массы остатка с исходной солью делает похожим термический распад ХА на разложение NH_4ClO_4 , при котором в области низких температур разлагается лишь 30% соли, можно из соображений аналогии объяснить следующим.

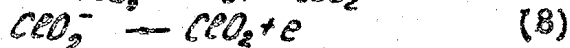
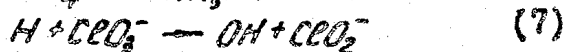
Во-первых, тем, что в первую очередь происходит распад межмолекулярного вещества, связывающего элементы мозаичной структуры кристалла [13], во-вторых, возможно происходит неполное окисление аммиака, который может подавлять реакционные центры распада [14], и в третьих, тем, что накапливаются более термостабильные продукты — нитрат — и хлорид аммония.

Фейбрутер [1] полагал, что начальной стадией разложения ХА является автоокисление молекулы NH_4ClO_4 с образованием азотной кислоты, азота, хлора и воды. Образовавшаяся HNO_3 взаимодействует с хлоратом и дает $HClO_4$ и перекись хлора, которая окисляет радикалы аммония с образованием HNO_3 и Cl_2 .

Павлюченко [2] и Шольмоши [4] считают, что начальной стадией разложения ХА является переход электрона от аниона к катиону:



Далее, как полагает Павлюченко, радикальноцепной механизм развивается так:



Результаты наших исследований позволяют предположить иную схему распада ХА. Присутствие в продуктах NH_3 и $HClO_3$ допускает возможность в качестве первой стадии переход протона:



Образовавшиеся молекулы частично десорбируют с поверхности и в холодных местах реакционного сосуда образуют сублимиат. HSClO_2 довольно нестойкая и поэтому распадается, возможно по схеме:



Продукты распада HSClO_2 окисляют аммиак с образованием конечных продуктов. Так как все указанные процессы [10-13] протекают в объеме кристалла или на его поверхности, то можно допустить, что процессы распада HSClO_2 и окисления NH_3 протекают гетерогенно. Весьма вероятно, что продукты распада HSClO_2 могут вступить во взаимодействие с молекулой NH_4ClO_2 . Возможно результатом такого взаимодействия являются такие соединения, как Cl_2O , Cl_2O_2 , HSClO , HSClO_2 .

Изложенная схема термораспада NH_4ClO_2 , допускающая глубокие аналогии со схемой распада NH_4ClO_4 , может служить основой для экспериментального изучения термораспада ХА.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Fairbrother *J. Amer. Chem. Soc.* 44, 2419 (1920).
2. М.М. Павлюченко. Сб. "Гетерогенные реакции", Минск, Из-во Наука и техника, 1961. стр.
3. А.А. Шидловский, Изв. ВУЗов "Химия и хим.технология", №3, 402 (1960).
4. F. Solyom, T. Banskadi, K. Jaky, *Z. Phys. Chem. N.F.* 48, 242 (1966)
5. Г. Брауэр "Руководство по препаративной неорганической химии" Из-во ин.лит., 1956, стр. 167.
6. А. Васильев, Е. Штудер "Журнал прикладной химии", 4, 872, (1931).
7. В.А. Невоструев. Кандидатская диссертация, г. Томск, 1968.
8. Р.Н. Асаев, Ю.А. Захаров, В.В. Бордачев. *Д. физ. химии*, 41, 2398, (1967).
9. И.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре "Курс химической кинетики", Из-во "Вышая школа", М. 1962.

10. R.A. Friedel, J.L. Shultz, A.W. Sharky. *Anal. Chem.* 31, 1128 (1959)
11. R.A. Friedel u op. *Anal. Chem.* 25, 1314 (1953)
12. E.T. McHale, G. von Elbe. *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2795 (1967)
13. A.K. Galwey, P.W.M. Jacobs. *Trans. Farad. Soc.* 56, 581 (1960)
14. P.W.M. Jacobs, A. Russel-Jones *ATAA Journal* 5, 274 (1967).