

Продукты термического разложения перхлората гуанидиния

Р.Н.Исаяев, Ю.А.Захаров, Н.И.Орин

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Термическое разложение перхлората гуанидиния (ПГ) изучено недостаточно, публикации по этому вопросу ограничены работами [1-7]. Авторы работы [4] изучили некоторые физико-химические свойства ПГ, в работах [1,6] дан состав продуктов термического разложения, в [1,5,7] предложены варианты механизмов термического разложения, а в [3] изучено влияние добавок на время задержки всплески ПГ.

Приведенные в [1] и [5] сведения о составе продуктов термического разложения ПГ несколько отличаются друг от друга по азот- и хлорсодержащим продуктам и поэтому требуют уточнения. Не совпадают и точки зрения авторов [1] и [5] по вопросу о характере начальной стадии разложения ПГ.

Целью настоящей работы является уточнение состава конечных продуктов (в основном газообразных) и идентификация промежуточных продуктов термического распада ПГ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Продукты термического разложения анализировались масс-спектрометрически с использованием масс-спектрометров МХ-1302 и МИ-1305 по двум различным методиками.

В первом случае ПГ разлагался в специально сконструированном реакционном сосуде, являющимся частью напускной системы масс-спектрометра МХ-1302 [8]. Газообразные продукты разложения через специальную диафрагму, обеспечивающую молекулярное натекание, поступали в анализатор прибора; одновременно с анализом, манометрически (используя

манометр Бурдона) наблюдали за кинетикой распада ПГ. В этом случае регистрируются конечные продукты разложения, в том числе и те, которые являются результатом последующих вторичных взаимодействий между выделившимися газами, газообразными и твердыми продуктами термораспада. Анализ продуктов термораспада продолжился как по ходу разложения при одной фиксированной температуре, так и в зависимости от температуры при одной степени превращения.

Во-втором случае ПГ разлагался непосредственно в "печном" ионном источнике масс-спектрометра МИ-1305 [9]. Газообразные продукты разложения как конечные, так и промежуточные, регистрировались прибором.

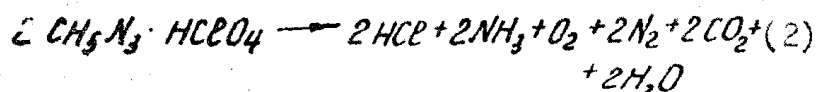
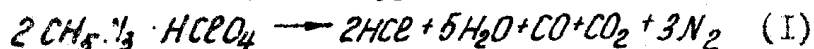
Условия термораспада в этом случае таковы (низкие давления $2 \cdot 10^{-6}$ тор. малые навески ПГ 10^{-3} г., постоянное вакуумирование источника), что вероятность вторичных реакций продуктов между собой, а также реакций продуктов разложения ПГ с ПГ становится незначительной.

Режимы работы были следующими: на МХ-1302 ускоряющее напряжение $U_y = 1,5$ кв., ионизирующее напряжение $= 70$ в., ток эмиссии $j = 2$ ма, навеска вещества ~ 200 мг; на МИ-1305, $U_y = 4$ кв., $U_i = 50$ в., $I = 1,5$ ма.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.

Анализ на МХ-1302 показал, что основными газообразными продуктами термического разложения ПГ в области температур $280-480^\circ\text{C}$ являются (табл. I): H_2O , N_2 , CO , H_2O , CO_2 , O_2 , HCl , CN_2H_2 , CN_3H_5 , наряду с которыми в небольших количествах присутствуют NO_2 и NH_3 . Установленный нами качественный состав продуктов по большинству компонент идентичен составам продуктов, сообщаемым в работах [1,6]. Однако, в дополнение к найденным в [1] нами в продуктах обнаружены окислы азота, цианамид и гуанидин.

Глазнер и Маковки [1] изменение качественного состава продуктов разложения ПГ с увеличением температуры разложения представляют 2 следующими уравнениями:



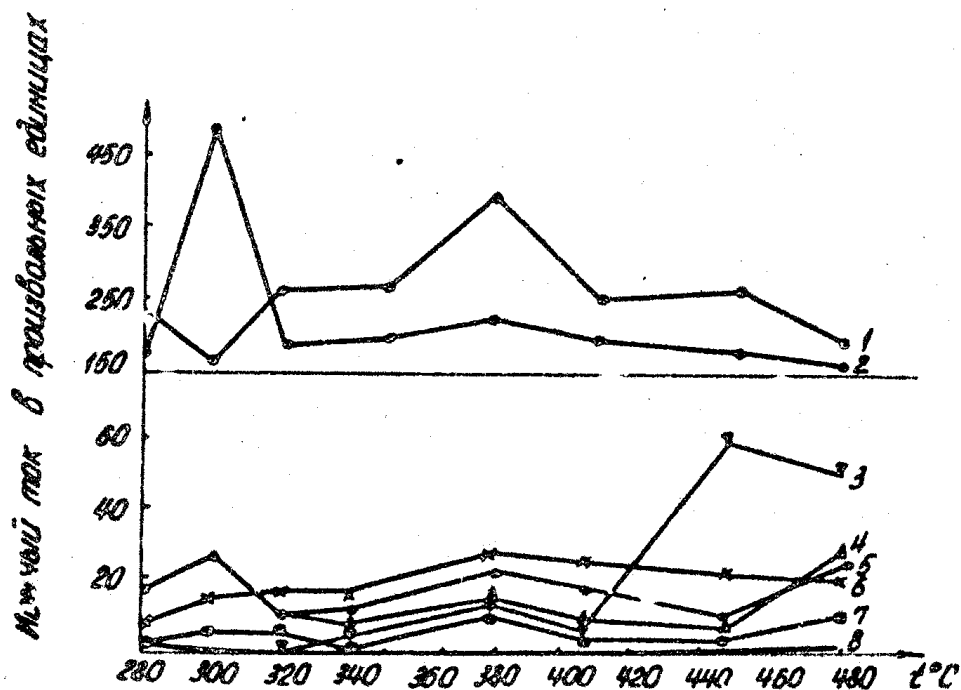


Рис. I. Зависимость содержания продуктов разложения перхлората гуанидиния от температуры.

1. N_2 и CO
2. N_2O и CO_2
3. CN_2H_2
4. O_2

5. HCl
6. H_2O
7. CN_3H_5
8. NH_3 и NO_2

Результаты проведенных нами опытов не подтвердили мнение авторов [1] : качественный состав продуктов остается неизменным как с увеличением степени разложения при одной температуре, так и с увеличением температуры при одной степени разложения ($\sim 15\%$) (рис. I).

При неизменном составе, по ходу термораспада фактически не меняется и относительное содержание отдельных компонент, что может говорить о неизменности механизма на всем протяжении процесса. Относительное содержание компонент при разных температурах распада несколько меняется (рис. I), но характер этих

Таблица I

Масс-спектр газообразных продуктов термического
разложения ПГ при 350°C (анализ на
МХ-1302)

m/e	Положительно заряженные ионы	Относительная интенсивность в %
12	C^+	17,5
13	$^{13}C^+; CH^+$	0,57
14	$N^+; CH_2^+$	32,9
15	$NH^+; ^{15}N^+; CH_3^+$	1,14
16	$O^+; NH_2^+$	46,2
17	$OH^+; NH_3^+$	7,4
18	H_2O^+	30,2
26	CN^+	3,95
27	CHN^+	22,3
28	$N_2^+; CO^+; CH_2N^+$	670
29	$^{13}CO^+; ^{13}CH_2N^+; CH_2^{15}N^+$	9,25
30	NO^+	74,5
32	O_2^+	100
35	$^{35}Cl^+$	2,26
36	$H^{35}Cl^+$	6,5
37	$^{37}Cl^+$	0,57
38	$H^{37}Cl^+$	2,26
40	CN_2^+	0,57
41	CHN_2^+	1,5
42	$CH_2N_2^+$	3,11
43	$^{13}CH_2N_2^+$	0,85
44	$CO_2^+; N_2O^+$	678
45	$^{13}CO_2^+; ^{15}NNO^+$	7,4
46	NO_2^+	2,54
59	$CN_3H_5^+$	6,5
60	$^{13}CN_3H_5^+; C^{15}NN_2H_5^+$	0,26

изменений не отвечает требуемому из предположения [I] о параллельном протекании реакций (1) и (2) и относительной роли их при разной температуре.

Анализ продуктов при разложении ПГ в ионном источнике МИ-1305 позволял обнаружить дополнительные продукты термораспада ПГ, которое не анализируется на МХ-1302. К числу их относятся: CCl_2 , NH_4CCl , $C_3N_6H_6$, $HCCO_4$ и окислы хлора $CClO$, $CClO_2$, $CClO_3$ (табл. 2). Наличие в продуктах разложения меламмина $C_3N_6H_6$ позволяет утверждать, что в установленном в [I] процессе конденсации цианамиды основным продуктом является лишь меламин, а не смесь органических оснований — типа меллон, мелам, аммелин, как предполагалось авторами [I].

Отсутствие хлора в продуктах разложения, анализируемых на МХ-1302, по-видимому, обусловлено участием его в реакциях окисления аммиака и цианамидов (наряду с кислородом и окислами хлора).

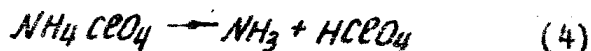
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Как уже сообщалось выше, установленный нами состав продуктов термического разложения ПГ по большинству компонентов совпадает с данными Глазнера и Маковки [I]. Различие состоит в том, что нами среди продуктов найдены окислы азота (наряду с N_2) NH_4CCl , CCl_2 , CN_2H_2 и CN_3H_5 . Образование окислов азота при термическом разложении ПГ следует ожидать, так как окисление аммиака (возможно, и CN_2H_2 , CN_3H_5 , $C_3N_6H_6$) происходит, по-видимому, гетерогенно — в объеме жидкой фазы (ПГ разлагается в расплавленном состоянии) или на её поверхности. В таком случае продуктами окисления NH_3 являются азот и его окислы, причем с увеличением температуры количество последних увеличивается [10].

Предложенная в [I] схема термического разложения ПГ предлагает в качестве первичной стадии реакции разрыва связи внутри катиона:

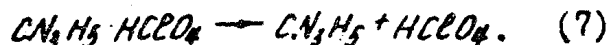


Далее по этой схеме образующийся ПХА термически разлагается на аммиак и хлорную кислоту, последняя окисляет NH_3 , цианамид и продукты конденсации его до конечных продуктов:





Нами [7] на основании данных масс-спектрометрии продуктов термоллиза ПГ в отличие от [5] в качестве первичной стадии предложен протонный переход с образованием хлорной кислоты и гуанидина:



Этот процесс предложен как первичный при термораспаде и сублимации ПГ в работе [II]. В недавно же опубликованной работе [5] авторы считают, что по реакции (7) распадается 2/3 ПГ, по схеме Глазнера и Маковки — лишь 1/3 ПГ.

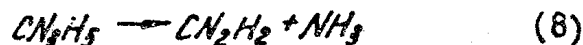
Данные настоящей работы подтверждают, что разложение ПГ происходит преимущественно по реакции (7). Этому соответствует обнаружение в качестве промежуточных и конечных продуктов термораспада ПГ гуанидина и хлорной кислоты (табл. I, 2).

Далее, изучение термостабильности, дериватграфический анализ и масс-спектрометрия продуктов термораспада сублимата, образующегося при разложении ПГ, показали идентичность свойств сублимата и исходного ПГ.

На основании этого можно считать, что сублимат состоит преимущественно (или полностью) из ПГ.

Наконец, ожидаемое из общих соображений (и подтвержденное в [II]) подобие термораспадов аминов хлорной кислоты также позволяет в качестве основной предложить реакцию (7), поскольку переход протона в качестве первой стадии термораспада ПХА убедительно показан различными методами в ряде работ.

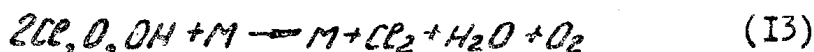
Конкурирующей с сублимацией является реакция термораспада гуанидина:



Наличие в продуктах разложения ПГ цианимида и аммиака, низкая термостабильность CN_2H_5 (разлагается при $+250^\circ\text{C}$), а также установленное в [II] соотношение: $\frac{\text{NH}_3}{\text{HSClO}_4} \approx 1$ (справедливо для начальных моментов термораспада) позволяет считать вероятным протекание реакции (8).

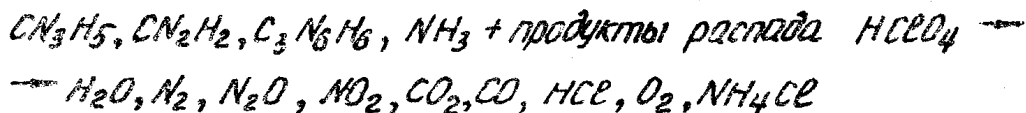
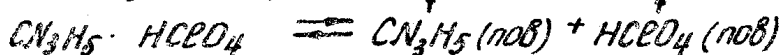
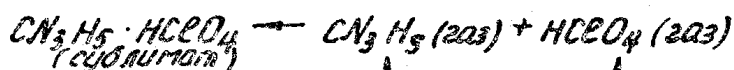
Часть цианамида конденсируется по реакции (6).

Вторым процессом, по-видимому, конкурирующим с образованием сублимата ПГ, может быть термораспад хлорной кислоты. Характер и закономерности протекания его в этом случае нам неизвестны; можно предположить (по аналогии с термораспадом ПХА [13]), что распад HClO_4 протекает гетерогенно по схеме [14] , с образсанием в качестве промежуточных продуктов окислов хлора, которые и фиксируются в масс-спектре ПГ (табл. 2)



Продукты распада HClO_4 окисляют, видимо, также гетерогенно (см. выше) аммиак, гуанидин, цианамид и продукты конденсации последнего.

Приведенные соображения позволяют предложить, таким образом, в качестве вероятной следующую схему термического разложения ПГ;



Ряд вопросов, касающихся предлагаемой схемы (вероятность протекания параллельной реакции (4), характер термораспада HClO_4 , возможность реакции продуктов с самим ПГ и другие) требуют дальнейшей экспериментальной проверки и уточнения.

Таблица 2
Состав газообразных продуктов термоллиза ПГ
(разложение в ионном источнике МИ-1305 при 350°C)

m/e	Положительно-заряженные ионы	Относительная интенсивность %
12	C^+	3,8
13	$^{13}C^+ ; CH^+$	0,02
14	$N^+ ; CH_2^+$	13,6
15	$^{15}N ; NH^+ ; CH_3^+$	0,92
16	$O^+ ; NH_2^+ ; CH_4^+$	15,7
17	$NH_3^+ ; OH^+$	50
18	H_2O^+	92
28	$N_2^+ ; CO^+ ; CH_2N^+$	105,1
30	$NO^+ ; CH_4N^+$	64,7
32	O_2^+	38,1
35	$^{35}Ce^+$	65,2
36	$H^{35}Ce^+$	268
37	$^{37}Ce^+$	21,6
38	$H^{37}Ce^+$	85
42	$CN_2H_2^+$	60,5
44	$CO_2^+ ; N_2O^+ ; CH_4N_2^+$	100
51	$^{35}CeO^+$	41
52	$H^{35}CeO^+$	28,4
53	$^{37}CeO^+ ; NH_4^{45}Ce^+$	18,3
54	$H^{37}CeO^+$	5,7
55	$NH_4^{37}Ce^+$	0,37
59	$CH_5N_3^+$	2,53
60	$^{13}CH_5N_3^+$	0,47
67	$^{35}CeO_2^+$	55,9
68	$H^{35}CeO_2^+$	1,01
69	$^{37}CeO_2^+$	17
70	$H^{37}CeO_2^+ ; Ce_2^+$	2,02
72	$^{35}Ce^{37}Ce^+$	1,4
74	$^{37}Ce^{37}Ce^+$	0,23
83	$^{35}CeO_3^+$	2,63
84	$H^{35}CeO_3^+ ; C_2N_4H_4^+$	0,95
85	$^{37}CeO_3^+$	0,87
86	$H^{37}CeO_3$	0,316

	Положительно-заряженные ионы	Относительная интенсивность в %
100	$H^{35}SO_4^+$	0,28
102	$H^{37}SO_4^+$	0,107
126	$C_3 N_6 H_6^+$	0,31
159	$C^{12}N_3H_5 \cdot HSOH$	0,06
161	$C^{13}N_3H_5 \cdot HSOH$	0,02

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hasner, A. Makovsky *J. Chem. Soc.* 182 (1953).
2. A. Hasner, A. Makovsky *Bull. Israel. Council of Israel* 3.89 (1959).
3. A. Hasner, A. Makovsky *J. Chem. Soc.* 1506 (1954).
4. К.В. Титова, В.Я. Росоловский, *Х.неорганической химии*, 10,446 (1965).
5. В.В.Болдырев и др. *Изв. АН СССР, сер.хим.*, № 3, 696 (1969).
6. Р.Н.Исаев и др. *Изв.ТПИ*, 199,689 (1969).
7. Ю.А.Захаров, Р.Н.Исаев. *Сб.Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по механизму и кинетике хим.реакций в твердой фазе*, г.Новосибирск, 1969, стр. 13.
8. Р.Н.Исаев, Ю.А.Захаров, В.В.Бордачев, *Х.физ.хим.*, 41,239 (1967).
9. А.Э. Рафаэльсон, А.М. Шереневский, "Масс-спектрометрические приборы", Атомиздат, М., 1968, стр. 125.
10. Р.Н.Исаев, Ю.А.Захаров, В.В.Бордачев, *Х.физхим.*, 44,243, (1970).
11. G.L. Mack, G.B. Wilmet *J. Phys. Chem* 71,2155 (1967).
12. P.W.M. Jacobs, A. Russell-Jones. *AJAA Journal* 5,274 (1967).
13. Р.Н.Исаев, Ю.А.Захаров (настоящий сборник).
14. J.D. Fisher *Trans. Far. Soc* 63,684 (1967).