

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СУЛЬФИТА СЕРЕБРА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г. Г. САВЕЛЬЕВ, В. А. БУДКОВ, А. А. КАБАНОВ, Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена кафедрой радиационной химии)

В ряде работ [1, 2, 3] было изучено термическое разложение сульфита серебра при температурах выше  $150^{\circ}\text{C}$ . Найдено, что в этой области реакция структурночувствительна и что имеются определенные корреляции между влиянием гомофазных добавок на термическое разложение и электропроводностью образованных добавками твердых растворов.

Продолжая эти исследования, мы изучили термическое разложение сульфита серебра при температурах  $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$ , а также измерили его электропроводность в диапазоне  $20\text{--}200^{\circ}\text{C}$ .

Исследования проводились на состаренных препаратах, полученных по методике, описанной в работе [3], из исходных препаратов марки ч. д. а.

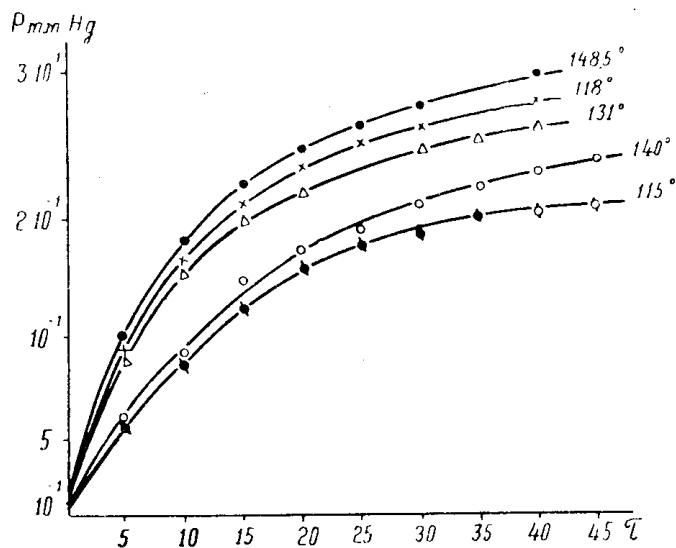


Рис. 1. Кривые термического разложения сульфита серебра.  $P$ -давление в системе.

Для термического разложения использовали объемную высоковакуумную установку [4]. За скоростью термического разложения следили по изменению давления в замкнутой системе. Для термического разложения брали навески  $4 \pm 0,2$  мг давление в ходе разложения изменялось от  $10^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{-1}$  мм Нg. На рис. 1 представлено несколько типичных

кривых термического разложения чистого сульфита серебра при нескольких температурах. Из рисунка видно, что в некотором интервале температур скорость разложения уменьшается с увеличением температуры. Мы подробно (через 2—3°C) исследовали этот интервал. Результаты представлены на рис. 2 в координатах скорость разложения, в относительных единицах — температура опыта.

Из представленного рисунка видно, что на кривой температурной зависимости скорости разложения имеется характерный изгиб с максимумом и минимумом соответственно при 120 и 145°C. Подобные результаты получены также для препарата  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ , содержащего 1%  $\text{Pb}^{++}$  (рис. 2).

Для измерения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) мы прессовали из  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  образцы размерами 25 мм  $\times$  5,92 мм  $\times$  2 мм при давлении 2000 кг/см<sup>2</sup>, 20°C, с выдержкой давления в течение 3 минут. Плотность

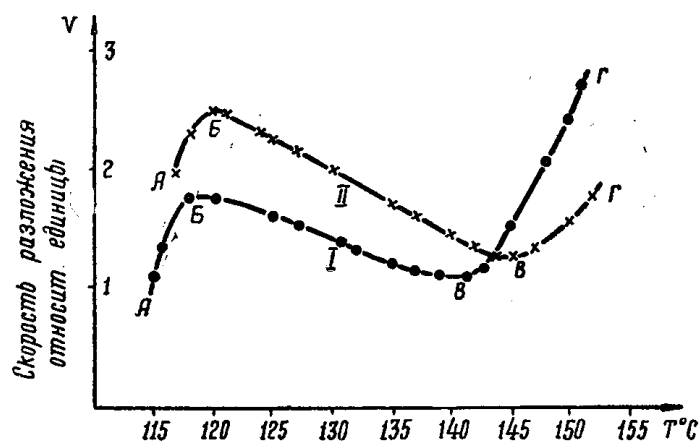


Рис. 2. Изменение в интервале температур 110—150°C скорости термолитиза чистого  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  (1) и содержащего 1 мол. %  $\text{Pb}^{++}$  (2).

образцов без поправки на пористость составляла 4,1 г/см<sup>3</sup>. Давление прессования подбирали из условия отсутствия трибохимического разложения  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ . Электроды из аквадага наносили на грани 5,92  $\times$  2 мм. Образцы с электродами сушили перед измерениями при 50°C в течение 14 часов. До прессования порошок хранился над  $\text{P}_2\text{O}_5$  40 дней. Сопротивление измеряли на воздухе, при атмосферном давлении тераомметром Е6-3; максимальная погрешность измерения  $\pm 5\%$ . Температуру измеряли медь-константановой термпарой, спай которой помещался в дополнительном, контрольном образце, и термометром. Было исследовано 3 образца, расхождение в величинах  $\sigma$  между ними было не более 15%.

На рис. 3 приведена полученная зависимость электропроводности  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  от температуры в координатах  $\lg \sigma - \frac{1}{T^\circ\text{K}}$ . По ходу нагрева энергия активации дважды меняется и составляет 0,86; 1,7 и 0,56 эв. с точками перегиба (Б и В) при 110 и 147°C.

Из литературы нам известен лишь один пример аномалий в температурной зависимости скорости термического разложения, подобных установленным нами и описанным в настоящем сообщении. Такие аномалии наблюдаются в области модификационного перехода (около 240°C) при термическом разложении перхлората аммония и объяснены авторами работы [5] эндотермичностью перехода.

Азид серебра также имеет модификационный переход при температуре разложения ( $180\text{--}190^\circ\text{C}$ ), однако в температурной зависимости скорости разложения в точке модификационного перехода наблюдается лишь изменение энергии активации с 35 до 42 ккал/моль, т. е. найден лишь один перегиб [6]. Этот вопрос, по-видимому, специально не исследовался. В работе [7] показано, что в точке модификационного перехода  $\text{AgN}_3$  имеется перегиб в температурной зависимости электропроводности, причем температурный ход проводимости внешне почти полностью аналогичен показанному на рис. 3 для  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ , т. е. при повышении температуры кажущаяся энергия активации сначала (в области перехода) повышается, а потом понижается (рис. 7 из работы [6]). Таким образом, имеется почти полная аналогия в поведении  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  в интервале температур  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  и в поведении  $\text{AgN}_3$  и  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  при модификационных переходах.

На основании этих аналогий можно сделать предположение о наличии модификационного перехода в  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  при  $110\text{--}145^\circ\text{C}$ .

Перестройка кристаллической решетки  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  и наличие теплового эффекта (вероятно, эндотермического), сопровождающего этот процесс, а также изменение условий контакта между отдельными кристаллами в спрессованном  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  приводит к резкому увеличению проводимости сульфита в интервале  $117\text{--}142^\circ\text{C}$ . Эти процессы, по-видимому, полностью заканчиваются при  $142 \pm 2^\circ\text{C}$ , и при более высоких температурах мы имеем дело с новой модификацией  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ , термолитиз которой изучен в работах [1—3].

Интересно отметить, что тем-

пературная область аномального термолитиза  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  — интервал БВ ( $120\text{--}145^\circ\text{C}$ ) на рис. 2 с отрицательной энергией активации разложения — несколько уже температурного участка БВ (рис. 3), для которого наблюдается увеличение проводимости и возрастание энергии активации процесса.

При обсуждении возможных причин особого поведения  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  в интервале  $120\text{--}145^\circ\text{C}$  остается неясным наличие двух перегибов на кривой скорость — температура разложения. В связи с последним нужно заметить, что вторая возможная причина появления аномалий в температурной зависимости скорости термического разложения  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  может быть связана с образованием при температурах  $120\text{--}145^\circ\text{C}$  дитионата серебра по реакции ион — радикала  $\text{SO}_3$  с сульфитом серебра, как это показано в ряде старых работ [8, 9, 10].

Дальнейшее исследование причин наблюдаемых аномалий в температурной зависимости скорости термолитиза  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  нами будет продолжено.

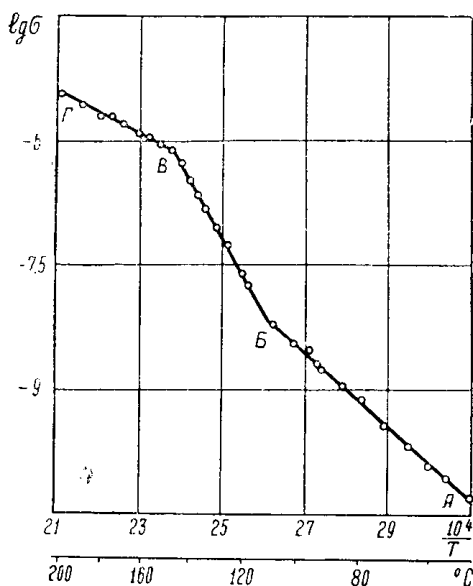


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности сульфита серебра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Гилевич, М. М. Павлюченко. ДАН БССР, 4, № 9, 384, 1960.
  2. М. П. Гилевич, М. М. Павлюченко. Сб. «Гетерогенные химические реакции» под ред. М. М. Павлюченко. Изд. МВС и СОВССР, Минск, стр. 22, 1961.
  3. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ, 5, 2, 1964.
  4. Г. Г. Савельев, Ю. Захаров. Журн. физ. хим. 39, 2808, 1965.
  5. Bircumshaw, Newman, Proc. Roy. Soc. A-226, 1167—1168, A-227, 1169—1171, 1955.
  6. Bartlett, F. Tompkins, A. Ioung, Proc. Roy. Soc., A-231, 1051, 1959.
  7. D. A. Ioung, Brit. J. Appl. Phys, 15, № 5, 499, 1964.
  8. H. Banbiny, Compt. Rend, 149, 858, 1069, 1909.
  9. H. Banbiny, Bull. Soc. chim, 7, 51, 1910.
  10. H. Banbiny, Ann. chim. Phys. 20, 5, 1910.
-