

**МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ**

(Обзор)

Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов, А. В. Раевский
(Москва)

Реакции термического разложения неорганических окислителей — солей хлорной и азотной кислот вызывают интерес прежде всего в связи с ролью, которую они играют в процессах возбуждения взрыва и горения конденсированных систем на их основе.

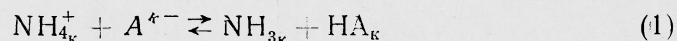
До сих пор нет единого представления о механизме этих реакций. Так, в ряде работ высказывалось мнение, что лимитирующей стадией при термическом разложении перхлората аммония является перенос электрона от иона ClO_4^- к иону NH_4^+ [1—6]. Исследование каталитической активности окислов металлов переменной валентности при термическом разложении NH_4ClO_4 показало наличие связи между электрическими свойствами окислов и их каталитической активностью [7—10] и послужило подтверждением высказанных предположений. В последнее время некоторые исследователи приходят к выводу о том, что стадией, определяющей скорость реакции, является перенос протона от иона аммония к иону ClO_4^- . Авторы работ [4, 5] считают, что осуществляются оба механизма: при относительно низких температурах — перенос электрона, в области высоких — перенос протона. При обсуждении механизма термического разложения азидов также очень широко использовались представления о процессе электрона.

При применении меченого азота в реакции разложения нитрата аммония было показано, что основным продуктом распада N_2O образуется из ионов NH_4^+ и NO_3^- (по одному атому азота из каждого иона). Это привело авторов [11—13] к выводу о прямом бимолекулярном взаимодействии ионов NH_4^+ и NO_3^- или молекулярном распаде NH_4NO_3 на конечные продукты. Некоторые исследователи [14—17] подчеркивают большую роль азотной кислоты, образующейся при термическом распаде нитрата аммония. При этом ускорение разложения связывается с взаимодействием иона NO_2^+ с исходным NH_4NO_3 .

Высказывались и другие представления о механизме реакций разложения перхлоратов и нитратов, но они не получили такого широкого распространения, как приведенные выше.

Сейчас большое число экспериментальных данных позволяет рассмотреть разложение неорганических нитратов и перхлоратов с общей

точки зрения. Обращает на себя внимание более легкое разложение солей аммония, чем щелочных и щелочноземельных металлов. Это характерно не только для солей хлорной и азотной кислот, но и для перманганатов, бихроматов, карбонатов и т. д. Основное отличие иона NH_4^+ от ионов металлов — его способность к передаче протона аниону по реакции



(индекс k обозначает, что реакция протекает в конденсированной фазе — твердой или жидкой). Главное возражение против точки зрения о протекании разложения через реакцию (1) заключается в том, что теплота сублимации перхлората аммония ~ 60 ккал/моль, а для нитрата аммония 39 ккал/моль, т. е. значительно выше наблюдаемой энергии активации.

Другая принципиальная возможность протекания реакции — прямое взаимодействие аниона и катиона с образованием продуктов окисления [13]. Однако из-за высоких значений энергий связи $\text{N} - \text{H}$, $\text{Cl} - \text{O}$, $\text{N} - \text{O}$ [18] трудно найти выгодный с энергетической точки зрения элементарный акт без введения представлений о промежуточных состояниях. Широко распространенное представление о переносе электрона от аниона к катиону через запрещенную зону пока не нашло экспериментального подтверждения.

Прямые спектральные исследования кристаллов перхлората аммония показывают, что ширина запрещенной зоны больше 4 эв, что существенно превосходит наблюдаемую энергию активации реакции. Для того чтобы объяснить относительно низкие значения энергии активации распада NH_4ClO_4 (30 ккал/моль), нужно ввести предположение о переносе электрона не в зону проводимости, а на различного рода ловушки электронов [19, 20]. Прямые экспериментальные подтверждения этого отсутствуют и сейчас.

Таким образом, представления о переносе электрона не дают удовлетворительного объяснения сильных отличий в реакционной способности аммонийных солей и солей щелочных и щелочноземельных металлов.

Можно было бы предположить, что разложение протекает через разрыв связи в анионе с образованием атома кислорода на первой стадии по типу



Если теплота адсорбции атома O мала, то термохимическая оценка такого элементарного акта в решетке KClO показывает, что он требует затраты около 70 ккал/моль.

В этом случае, в связи с существованием энергетического барьера, энергия активации должна быть выше 70 ккал/моль. Исследование реакции разложения перхлората аммония проводилось с использованием различных методов (по тепловыделению, газовой выделению, потере в весе, методом линейного пиролиза) в широком диапазоне температур 200—450°С [21]. Экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами, полученными большинством исследователей.

Кинетика реакции описывается на первой стадии уравнением

$$\frac{d\eta}{dt} = K_1 (1 - \eta)^{3/2} + K_2 \eta (1 - \eta)^{3/2}, \quad (3)$$

где

$$\eta = \frac{(\text{NH}_4\text{ClO}_4)_0 - (\text{NH}_4\text{ClO}_4)}{(\text{NH}_4\text{ClO}_4)_0 - (\text{NH}_4\text{ClO}_4)_{\text{пр}}};$$

$$(\text{NH}_4\text{ClO}_4)_{\text{пр}} = (1 - \alpha_{\text{пр}}) (\text{NH}_4\text{ClO}_4)_0.$$

Константа $K_1 = 10^{8,0} \exp \frac{-30000}{RT} \text{ сек}^{-1}$, причем параметры здесь не изменяются в точке фазового перехода, что свидетельствует о постоянстве механизма термического разложения NH_4ClO_4 и противоречит выводам [4, 5].

Константа $K_2 = 10^{10,2} \exp \frac{-30000}{RT} \text{ сек}^{-1}$ ниже точки фазового перехода и $K_2 = 10^{4,5} \exp \frac{-18100}{RT} \text{ сек}^{-1}$ выше точки фазового перехода. Поскольку $\frac{K_2}{K_1} \gg 1$ в области температур 200—250°С, изменение K_2

обычно относили к общему изменению скорости распада перхлората аммония в точке фазового перехода [22]. На самом деле начальная скорость не зависит от фазового состояния, а плавно изменяется с температурой.

Резкое торможение реакции наблюдается при достижении определенной глубины превращения ($\alpha_{\text{пр}}$), после которой наблюдается вторая (медленная) стадия распада. Предельная глубина разложения по первой стадии ($\alpha_{\text{пр}}$) изменяется с температурой по закону

$$\frac{\alpha_{\text{пр}} - 0,05}{0,265 - \alpha_{\text{пр}}} = 10^{-17,3} \exp \frac{45700}{RT}. \quad (4)$$

Медленная стадия разложения перхлората аммония протекает по уравнению нулевого порядка с константой скорости $K_3 = 5,8 \cdot 10^6 \exp \frac{-32500}{RT} \text{ сек}^{-1}$.

Теплота термического разложения NH_4ClO_4 равна 340 кал/г. Введение в систему сухого аммиака или HCl резко изменяет скорость реакции. Так, при нагревании NH_4ClO_4 ($t=250^\circ\text{C}$) при давлении пара NH_3 порядка 100 мм рт. ст. реакция термического разложения практически не идет (никаких изменений не наблюдается в течение 30 час), в то время как в отсутствие аммиака первая стадия (разложение на 30%) заканчивается за 3—4 часа. Если удалить аммиак из реакционного сосуда и заменить его азотом, то реакция разложения начинается и протекает таким же образом, как и для чистого NH_4ClO_4 . Введение HCl увеличивает скорость реакции распада.

Эти факты в соответствии с наблюдениями [23] свидетельствуют, что в конденсированной фазе устанавливается равновесие по реакции (1). Образовавшаяся хлорная кислота неустойчива [24] и разлагается, окисляя аммиак. Это подтверждается и исследованиями [25], где наблюдалось тормозящее действие воды на распад NH_4ClO_4 из-за уменьшения концентрации недиссоциированной хлорной кислоты по реакции $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$. Аналогичная картина наблюдается и при распаде NH_4NO_3 , который исследовался в расплавленном состоянии при температурах 200—230°С в замкнутом сосуде. Введение аммиака приводит к резкому торможению реакции распада тем больше, чем выше парциальное давление NH_3 .

Точную зависимость скорости реакции от давления аммиака установить не удалось, так как отток газов (продуктов распада) от повер-

ности жидкой фазы, по-видимому, приводил к изменению концентрации аммиака у поверхности. Во всяком случае, скорость распада NH_4NO_3 обратно пропорциональна давлению аммиака в степени выше первой. Эти факты показывают, что механизм распада тот же, что и для перхлората аммония: в результате реакции (1) устанавливается равновесие, а образовавшаяся азотная кислота неустойчива и разлагается, окисляя аммиак. Из-за различной температурной зависимости скоростей реакции

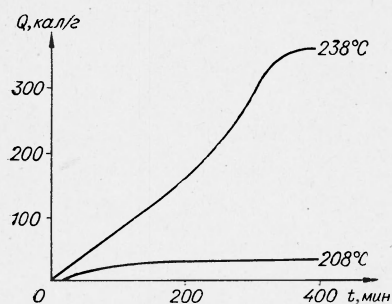


Рис. 1. Кинетические кривые термического распада NH_4NO_3 .

окисления аммиака азотной кислотой (или продуктами ее распада) и разложения азотной кислоты наблюдается интересное явление. В замкнутой системе при относительно низких температурах ($t < 210-220^\circ\text{C}$) происходит накопление аммиака, концентрация азотной кислоты падает из-за равновесия (1) и наблюдается сильное торможение реакции разложения. Процесс распада практически прекращается, несмотря на то, что большая часть соли еще не разложилась. При более высоких температурах аммиак окисляется быстрее, в системе накапливается азотная кислота, благодаря чему

реакция протекает со значительным самоускорением (рис. 1).

Таким образом, если скорость реакции определяется кинетикой распада кислоты, т. е.

$$w = K_1 (\text{HA})_k^n, \quad (5)$$

а равновесие в реакции (1) устанавливается быстро

$$K_p = \frac{(\text{NH}_3)_k \cdot (\text{HA})_k}{(\text{NH}_4^+ \text{A}^-)_k}, \quad (6)$$

то можно записать для случая отсутствия добавок кислот и оснований, когда $(\text{NH}_3)_k = (\text{HA})_k$,

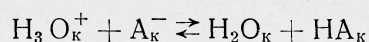
$$w = K_1 [K_p (\text{NH}_4^+ \text{A}^-)]^{\frac{n}{2}}. \quad (7)$$

Так как концентрация $\text{NH}_4^+ \text{A}^-$ в конденсированной фазе постоянна и в первом приближении не зависит от температуры, наблюдаемая константа скорости должна изменяться с температурой по закону

$$K = K_1 \cdot K_p^{\frac{n}{2}} = K_{01} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \cdot K_{p0} \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \cdot \frac{n}{2} \right) = K_{01} \cdot K_{p0}^{\frac{n}{2}} \cdot \exp \left(-\frac{E + \Delta H \cdot \frac{n}{2}}{RT} \right).$$

Прямые измерения теплоты реакции (1) при образовании кислоты и аммиака, растворенных в соответствующей соли, в настоящее время отсутствуют. Поэтому возможны только качественные оценки величины ΔH и оценки на основе аналогий. Известны теплоты сублимации NH_4ClO_4 и NH_4NO_3 , равные соответственно 60 и 39 ккал/моль. Однако эти величины должны быть уменьшены на теплоты испарения аммиака и кислот (5,6 ккал/моль для NH_3 ; 6,2 ккал/моль для HNO_3 ; 9,4 ккал/моль для HClO_4). Кроме того, должны быть учтены теплоты растворения аммиака и кислоты в соответствующей соли, которые в настоящее время не известны, но могут быть довольно значительными. Так, например, теплоты образования аммиаков перхлоратов щелочных и щелочноземель-

ных металлов из аммиака и соответствующей соли могут достигать 10—15 ккал/моль аммиака [26]. Таким образом, константа равновесия (6) должна слабо зависеть от температуры из-за относительно малой величины ΔH для реакции (1). Аналогичные равновесия



в случае сильных кислот также слабо зависят от температуры, как это следует из исследований температурной зависимости кислотности водных растворов сильных кислот [27].

Для косвенной проверки выводов о малой величине ΔH была измерена скорость протонного обмена в ионах NH_4^+ в водных растворах NH_4NO_3 . Измерения проводились методом ЯМР. Было показано, что скорость обмена пропорциональна концентрации свободного аммиака в системе.

Измеренная энергия активации реакции протонного обмена в водных растворах $\text{NH}_4\text{NO}_3 \sim 4$ ккал/моль. Следовательно, для температурной зависимости равновесной концентрации аммиака в данной системе $\Delta H \leq 4$ ккал/моль.

Концентрации кислоты и основания в конденсированной фазе должны слабо зависеть от температуры (ΔH мало), а энергия активации распада соли должна быть только немногим выше энергии активации разложения соответствующей кислоты в конденсированной фазе. Так, например, для термического разложения хлорной кислоты в жидкой фазе $E \sim 23\text{—}32$ ккал/моль [24], в то время как для перхлората аммония $E \sim 30\text{—}32$ ккал/моль.

Следовательно, реакционная способность аммонийных солей кислородсодержащих кислот определяется в соответствии с (7) реакционной способностью (устойчивостью) кислоты и константой равновесия (6), иными словами, силой кислоты. В связи с этим приобретают большой интерес исследования кислотно-основного равновесия в подобного рода конденсированных системах и кинетики термического разложения кислот в конденсированной фазе. С этой же точки зрения очень интересно исследование окисления аммиака (и, возможно, иона аммония) продуктами распада кислот или самими кислотами в конденсированном состоянии.

Поскольку гидразин является более слабым основанием, чем NH_3 [28], в солях гидразония также должны наблюдаться процессы, связанные с переносом протона.

Для проверки этого предположения исследована кинетика термического разложения нитрата гидразония. Показано, что как и в аммонийных солях, кислотно-основное равновесие быстро устанавливается и реакция протекает через разложение образовавшихся гидразина и азотной кислоты. Во всех рассмотренных случаях определяющую роль играет равновесный перенос протона.

Действие обычно используемых катализаторов реакции термического распада (ионов и окислов металлов переменной валентности), по видимому, сводится не к облегчению переноса электрона от аниона к катиону, а к катализу разложения кислоты и окисления аммиака.

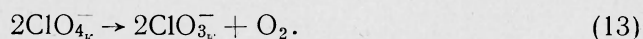
Естественно, что распад перхлоратов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов происходит по существенно отличному механизму.

В большинстве случаев реакция разложения этих соединений исследовалась в расплаве. В тех случаях, когда реакцию проводят при температурах ниже температуры плавления соли, наблюдается появление жидкой фазы. При распаде перхлората калия [22] исходное вещество

растворяется в промежуточном (KClO_3) и конечном (KCl) продуктах распада. В связи с тем, что в этом случае концентрации веществ в твердой и жидкой фазах до момента полного растворения остаются постоянными, а меняется только относительное количество этих фаз, скорость реакции линейно возрастает с увеличением глубины превращения по закону:

$$\frac{d\eta}{dt} = K_1 + K_m \cdot \eta \quad (12)$$

в хорошем согласии с теорией [29]. Увеличение скорости в значительной мере связано с растворением вещества. Из возможных путей реакции наиболее вероятным представляется бимолекулярное взаимодействие двух ионов в решетке или расплавленной соли с образованием молекулярного кислорода и ионов ClO_3^- :



Возможно, что процесс облегчается наличием ионов в междоузлиях. Эндотермика реакции (13) для KClO_4 равна 23 ккал/моль и значительно меньше, чем наблюдаемая энергия активации. Существование значительного энергетического барьера, по-видимому, связано с затрудненным взаимодействием двух отрицательных ионов.

Аналогичный процесс, вероятно, характерен и для нитратов щелочных металлов:



Образование в качестве промежуточных продуктов при распаде перхлоратов, нитратов, хлоратов и нитритов подтверждает предложенную схему [22, 30]. Эндотермика реакции (14) также равна 23,5 ккал/моль (во всех случаях теплота адсорбции O_2 была принята равной нулю).

В реакциях типа (13) и (14) поляризация аниона под действием катиона должна приводить к увеличению скорости процесса взаимодействия. Действительно, как показывают имеющиеся в литературе сообщения, скорость реакции заметно увеличивается в ряду перхлоратов и нитратов [22] $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$.

В связи с тем, что протекание всех реакций, рассмотренных выше, требует значительной деформации кристаллической решетки, в идеальной решетке оно затруднено из-за потребности в дополнительной энергии на деформацию.

Это приводит к увеличению скорости реакции при плавлении веществ. Кроме того, при плавлении (или растворении) может меняться величина константы равновесия в реакции переноса протона.

В случае реакции в твердой фазе процессы, рассмотренные выше, должны значительно облегчаться на дефектных местах, вызывающих сильные искажения кристаллической решетки. Наибольшие искажения вызываются дислокациями, на них должно быть облегчено протекание элементарных стадий и может быть смещено равновесие в реакции (1) по сравнению с идеальной решеткой. Для проверки этих предположений исследовалась топография реакции разложения кристаллов перхлората аммония под микроскопом в изотермических условиях [31, 32]. Опыты проводились в диапазоне температур (210—260°С) на воздухе.

При температуре $t < 236^\circ\text{C}$ распад происходит на отдельных центрах, развивающихся как вблизи поверхности, так и в глубине кристалла.

В отличие от [1] установлено, что центры разложения анизотропны, имеют форму сигар, вытянутых вдоль главной диагонали ромбоэдриче-

ской грани (рис. 2); они не имеют четкой границы, а представляют собой облако движущихся зародышей, размер которых не превышает 2 мк (рис. 3). Зародыши находятся в хаотическом движении, причем составляющая скорости примерно в 10 раз больше в направлении максимального развития центра, чем в перпендикулярном. Так, например, скорость их движения при $t \approx 220^\circ\text{C}$ равна 13 мк/мин . Зародыши непрерывно появляются вблизи центра разложения, движутся и сливаются, образуя неподвижный пористый центр.

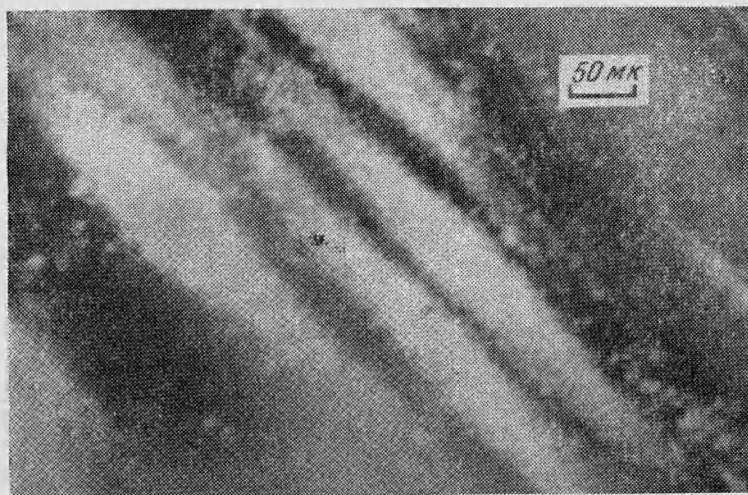


Рис. 2. Форма центров разложения в кристалле NH_4ClO_4 .

Травление исходных кристаллов NH_4ClO_4 показало [32], что они содержат трехмерную сетку дислокаций (рис. 4), а сопоставление начальной скорости распада с концентрацией дислокаций показало, что при увеличении плотности дислокаций начальная скорость реакции разложения растет.

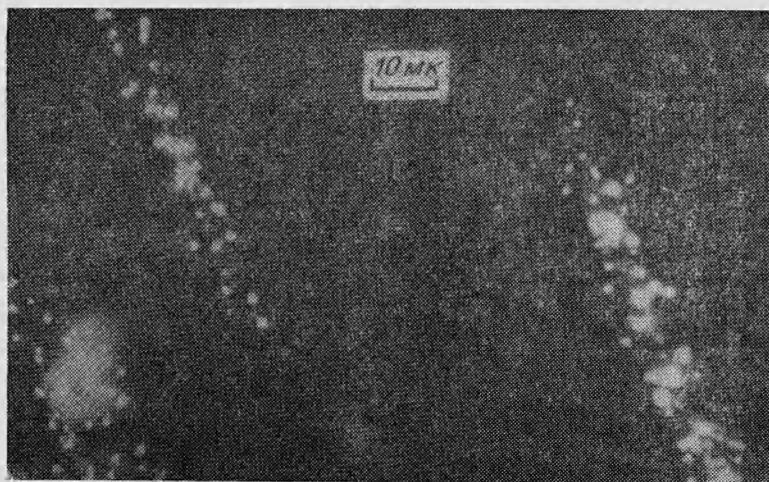


Рис. 3. Начальные стадии образования центров распада в NH_4ClO_4 .

При травлении области кристалла вблизи центров разложения в частично прореагировавшем кристалле было обнаружено генерирование новых дислокаций под действием напряжений и деформаций вблизи реагирующего центра (рис. 5), что и является одной из причин ускорения

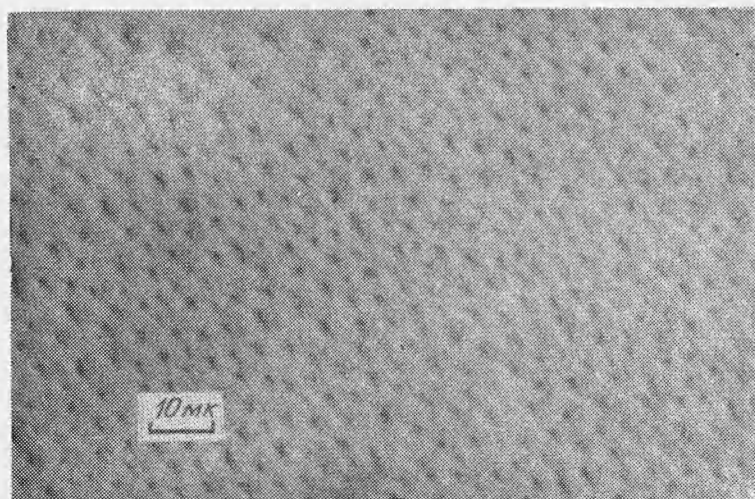


Рис. 4. Ямки травления на поверхности кристалла NH_4ClO_4 .

реакции распада чистого перхлората аммония. Вблизи реагирующего центра плотность дислокаций достигает предельной величины 10^9 1/см^2 .

Выше точки фазового перехода центры разложения также не имеют четкой границы и растут за счет появляющихся зародышей. Однако зародыши в этом случае мельче, а сами центры имеют форму сферы.

По-видимому, в изотропной кубической решетке перхлората аммония относительная скорость размножения дислокации во время развития реакции меньше, чем в анизотропной орторомбической и падает с

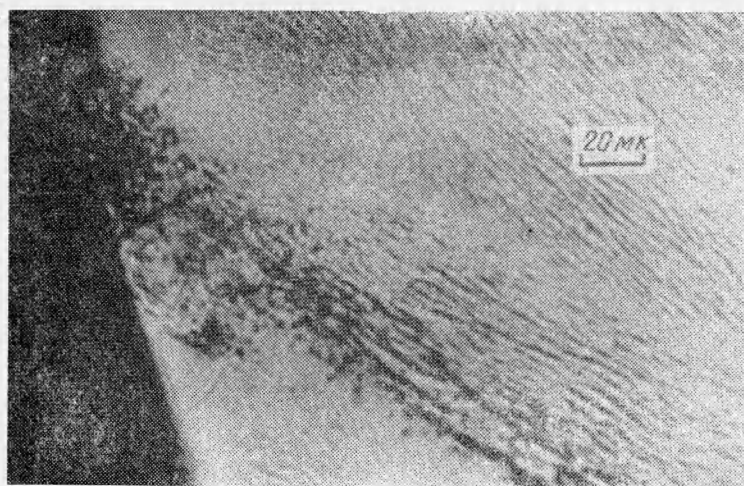


Рис. 5. Картина травления вблизи растущего центра разложения кристалла NH_4ClO_4 .

температурой, что и приводит к уменьшению величины K_2 в уравнении (3) и снижению энергии активации второй константы.

При высоких температурах скорость реакции разложения на имеющихся дислокациях становится выше, чем скорость размножения дислокаций, и в связи с этим снижается глубина разложения, на которой заканчивается первая стадия реакции, а сама реакция протекает без заметного ускорения в согласии с уравнением (3) и численными значениями констант скорости.

Таким образом, реакционная способность аммонийных и гидразониевых солей определяется силой кислоты и основания, устойчивостью кислоты, концентрацией дислокаций и условиями их размножения. В случае солей щелочных и щелочноземельных металлов существенную роль могут играть бимолекулярные реакции анионов, на которые сильное воздействие оказывает поляризующее действие катионов и условия появления жидкой фазы. Весьма вероятно, что такого рода процессы будут иметь место не только при реакциях нитратов и перхлоратов.

Поступила в редакцию
20/III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bircumsham, B. H. Newman. Proc. Roy. Soc., 1954, **A227**, 115, 1955, **A227**, 228.
2. L. L. Bircumsham, T. R. Phillips. J. Chem. Soc., 1957, 4741.
3. A. K. Galvey, P. W. Jacobs. Proc. Roy. Soc., 1960, **A254**, 455.
4. A. K. Galvey, P. W. Jacobs. J. Chem. Soc., 1959, 4033.
5. A. K. Galvey, P. W. Jacobs. Trans. Farad. Soc., 1960, **56**, 581.
6. A. R. Hall, G. S. Pearson. Oxidation and Combustion Revs, 1968, **3**, 129—239.
7. Ф. Шольмоши, Л. Ревес. Кинетика и катализ. 1963, **4**, 88.
8. F. Solymosi, E. Krix. J. Catalysis, 1962, **1**, 468.
9. А. А. Шидловский, Л. Ф. Шагин, В. В. Буланова. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1965, **8**, 4, 533.
10. A. K. Galvey, P. W. Jacobs. Trans. Farad. Soc., 1959, **55**, 7.
11. T. L. Davis, A. J. Abrams. J. Amer. Chem. Soc. 1925, **47**, 1043.
12. L. Friedmann, J. Bigeleisen. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1325.
13. G. Guishon. Ann. Chimie, 1960, **5**, 3—4.
14. B. J. Wood, H. Wise. J. Chem. Phys. 1955, **23**, 693.
15. W. A. Rosser, S. H. Jnami, H. Wise. J. Phys. Chem., 1963, **67**, 1753.
16. A. G. Keenan, B. Dimitriadis. J. Chem. Phys. 1962, **37**, 1583.
17. K. S. Barclay, J. M. Grewe. J. Appl. Chem., 1967, **17**, 1.
18. В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.
19. В. В. Болдырев. Кинетика и катализ, 1967, **8**, 5.
20. В. Ф. Комаров, В. В. Болдырев и др. Кинетика и катализ, 1966, **7**, 5.
21. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов. ЖФХ, 1966, **40**, 4.
22. В. Гарпер. Химия твердого состояния. М., ИЛ, 1961.
23. P. W. Jacobs. A. Russel-Jones. AJAA J., 1967, **5**, 4.
24. В. Я. Росоловский. Химия безводной хлорной кислоты. М., «Наука», 1966.
25. Б. С. Светлов, В. А. Коробан. Кинетика и катализ, 1967, **8**, 2.
26. J. C. Shumachen. Perchlorates. Their Properties, Manufacture and Uses. N. Y., 1966.
27. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин. ЖНХ, 1956, **1**, 282; Докл. АН СССР, 1956, **107**, 109.
28. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. М.—Л., «Химия», 1964.
29. Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, **126**, 4.
30. H. Remy. Lehrbuch Anorg. Chem. Leipzig, 1960.
31. А. В. Раевский, Г. Б. Манелис. Докл. АН СССР, 1963, **151**, 4.
32. А. В. Раевский, Г. Б. Манелис и др. Докл. АН СССР, 1965, **160**, 5.