

Е. В. ЗУБОВА, Г. Л. АПАРНИКОВ

РАЗЛОЖЕНИЕ БИХРОМАТА АММОНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 3 XII 1973)

Явления ускорения и инициирования химических реакций, происходящих вследствие поглощения упругой энергии, относятся к области механохимии. Одним из способов подвода к системе упругой энергии является пластическая деформация при высоком давлении, приводящая к различным химическим превращениям, которые были впервые обнаружены Бриджменом ⁽¹⁾. Механизм протекания реакций в этих условиях очень сложен и мало изучен. Больше всего данных имеется по органическим соединениям, в частности по полимеризации акриламида ⁽²⁾. Для неорганических веществ кинетические данные отсутствуют. Полуколичественные резуль-

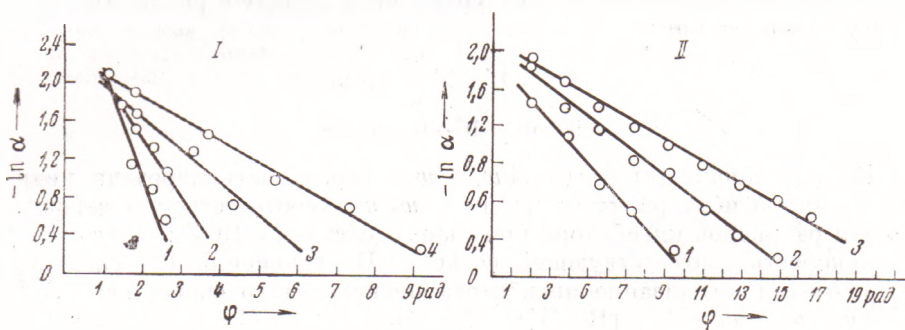


Рис. 1. Влияние температуры (I) и давления (II) на степень разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при пластической деформации. I — $P=44,4$ кбар; 1 — $T=333^\circ\text{K}$, 2 — 323° , 3 — 313° , 4 — 291°K ; II — $T=291^\circ\text{K}$; 1 — $P=44,4$ кбар, 2 — 38,8, 3 — 33,3 кбар

таты получены для ферроцианата калия ⁽³⁾ и некоторых фазовых переходов ⁽⁴⁾.

В данной работе исследовалась кинетика разложения бихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, для которого известны параметры термического распада при атмосферном давлении ⁽⁵⁾. Эксперимент проводился на аппаратуре типа наковален Бриджмена ⁽⁶⁾ по следующей методике: небольшое количество бихромата насыпалось на наковальню и несколько раз обдавливалось до 40 кбар для достижения постоянной толщины. После этого образец подвергался деформации кручения под давлением на определенный угол при скорости вращения 0,364 или 0,182 рад/мин. Затем давление снималось и иодометрическим титрованием определялось содержание оставшегося шестивалентного хрома, из чего рассчитывалась степень разложения (α) исходного вещества. Опыты ставились при давлениях 33,3, 38,8, 44,4 кбар и температурах 291, 313, 333, 373°K , т. е. в тех условиях, при которых без деформации разложение не происходит.

Было найдено, что α не зависит от скорости деформации, а зависит только от ее величины и аргументом на кривых разложения является деформация, линейно связанная с углом поворота ϕ , а не время. Поэтому

полученные значения α откладывались как функция φ при постоянных P и T . Кривые разложения идентичны топохимическим кривым, причем период ускорения очень велик от $\alpha=0,1$ до $\alpha=0,7$, а общая величина α достигает 0,96. Для нахождения констант скоростей использовался прием, применяемый в топохимии, — спрямление в координатах, отвечающих определенному закону. Данные обрабатывались по уравнению Праута — Томкинса, кубическому и экспоненциальному законам. Оказалось, что наилучшим приближением является экспоненциальное выражение, т. е. в координатах $\ln \alpha - \varphi$ получается линейная зависимость, тангенс угла наклона которой является константой скорости. Влияние давления и температуры

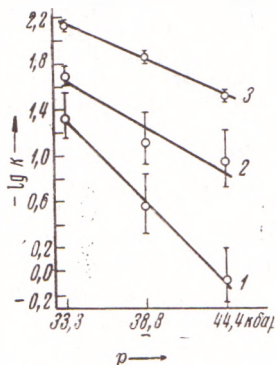


Рис. 2. Влияние давления на скорость разложения. 1 — $T=333^\circ\text{K}$, 2 — 313° , 3 — 291°K

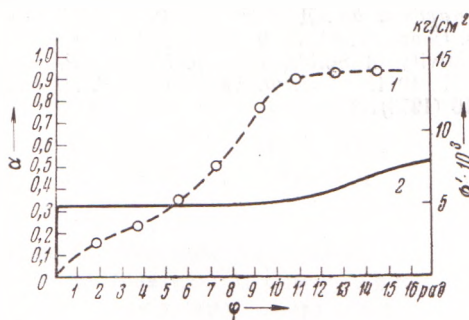


Рис. 3. Связь между степенью разложения α (1) и механическими свойствами (2) при $P=44,4$ кбар (σ — напряжение сдвига)

на скорость разложения бихромата аммония под действием деформации при 44,4 кбар и 291°K показано на рис. 1.

Полученные таким образом константы использовались для вычисления по уравнению Аррениуса кажущихся энергий активации и активационных объемов по уравнению Поляни — Эванса. При увеличении давления с 33,3 до 44,4 кбар ΔE^* несколько растет: с 4 до 7 ккал/моль. Эти величины на порядок меньше, чем энергия активации при термическом разложении⁽⁵⁾. ΔV^* отрицателен и изменяется от 1 до $3,5\text{ см}^3/\text{мол}$ при увеличении температуры с 291 до 333°K (рис. 2).

Интересная картина была обнаружена при изучении напряжения сдвига как функции деформации при постоянном давлении. Сначала напряжение сдвига быстро достигает предельной величины (рис. 3), отвечающей сопротивлению сдвигу бихромата, и остается постоянным до той степени деформации, которая отвечает кинетическому спаду скорости реакции ($\alpha \approx 0,7$), а затем начинает возрастать, приближаясь к величине сопротивления сдвигу Cr_2O_3 , образующейся при разложении по реакции $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Это, в сочетании с экспоненциальным законом распада и рентгеноаморфностью продукта реакции, указывает на образование очень мелких ядер продукта, причем процесс идет не за счет роста таких ядер, а за счет образования все новых и новых. Естественно, что скольжение должно осуществляться в более мягком веществе, т. е. бихромате аммония, до тех пор, пока ядра новой фазы не начнут сливаться. Этот момент отвечает как кинетическому спаду, так и возрастанию напряжения сдвига.

Наблюдаемый ход реакции отличается от термических процессов при высоком давлении в твердой фазе, так как в случае разложения под действием деформации скорость реакции растет с давлением, в то время как при высоких гидростатических (более 20–30 кбар) давлениях скорости термически активируемых процессов обычно уменьшаются из-за увеличения диффузионных затруднений. В данном случае такие вещества как N_2 и H_2O легко покидают реакционную зону, поскольку давление передается

только на твердую фазу, а большое количество дислокаций и границы зерен обеспечивают беспрепятственную диффузию продуктов. Увеличение скорости реакции с давлением происходит из-за возрастания предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, а не из-за снижения энергии активации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. W. Bridgman. Proc. Am. Acad., v. 71, № 9, 387 (1937). ² А. К. Казакевич, А. А. Жаров и др., ДАН, т. 186, № 6, 1348 (1969). ³ H. A. Larsen, H. I. Drikamer, J. Phys. Chem., v. 61, № 9, 1249 (1957). ⁴ F. Dachille, R. Roy, Proc. IV Intern. Symp. on Reactivity of Solids, 1960, p. 502. ⁵ Р. Янг, Кинетика разложения твердых веществ, М., 1971. ⁶ Л. Ф. Верецагин, Г. Л. Апарников и др., Приборы и техн. эксп., № 2, 210 (1973).