

На правах рукописи

Политов Анатолий Александрович



МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ТВЕРДОГО ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТА КАЛИЯ ДО
И ПОСЛЕ ЕГО МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

02.00.21 – химия твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск - 2004

Работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель

академик РАН,
доктор химических наук
профессор
Болдырев Владимир Вячеславович

Официальные оппоненты

доктор химических наук
Павлюхин Юрий Тихонович

доктор химических наук
Галицын Юрий Георгиевич

Ведущая организация

Новосибирский
государственный университет

Защита состоится 26 мая 2004 г. в 10⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и
механохимии СО РАН по адресу 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твердого
тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан 26 апреля 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Т.П. Шахтшнейдер

2006-4
9410

2158479

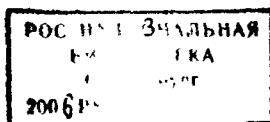
Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Изучение механизма термического разложения твердых веществ является фундаментальной задачей химии твердого тела, решение которой позволяет управлять скоростью протекания химических процессов и получать продукт заданного строения. На термическое разложение твердых тел большое влияние оказывают дефекты кристалла, а также некоторые добавки, которые могут являться катализаторами или ингибиторами твердофазной реакции. Изучение механизмов твердофазного разложения приобрело особую актуальность в связи с необходимостью развития новых экологически безопасных и энергетически более выгодных технологий. Такими технологиями являются, например, радиационные и механохимические технологии, в которых удастся уменьшить количество стадий и существенно сократить, а иногда и совсем исключить использование растворителей. Механохимические технологии включают в себя механическую обработку веществ, при которой на контактах твердых тел возникают импульсы температуры и механических напряжений. Эти два фактора могут приводить к химическим превращениям или к увеличению реакционной способности механически обработанных веществ в последующих реакциях. Поэтому понимание механизма термического разложения веществ и изучение процессов дефектообразования при механическом нагружении необходимо для поиска и создания новых современных технологий.

В предлагаемой работе был исследован механизм термического разложения твердого пероксодисульфата калия $K_2S_2O_8$ (ПСК). Это соединение является уникальным окисляющим и сульфорирующим агентом, которое широко используется в тонком органическом синтезе, катализе, в пищевой, косметической и многих других отраслях промышленности. Механизм термического разложения ПСК в растворах изучен подробно, в то время как литературные сведения о механизме твердофазного разложения носят противоречивый характер. Поэтому для развития современных технологий более детальное изучение механизма разложения твердого ПСК весьма актуально.

Целью работы является изучение различными физико-химическими методами термического разложения ПСК в интервале температур 180 – 300 °С. Изучение влияния на процесс разложения газовой среды и дефектов, образующихся в результате ионизационного и механического воздействия. Построение модельных механизмов термического разложения твердого ПСК.

Научная новизна. Впервые обнаружены две новые полиморфные модификации ПСК. Впервые обнаружен рост концентрации радикалов при термическом нагреве механически обработанного ПСК. Обнаружено каталитическое влияние воды на термическое разложение ПСК. Обнаружено



два механизма термического разложения ПСК в интервале температур 180 - 300 °С. Предложена последовательность химических реакций, описывающие термическое разложение по этим двум механизмам.

Научная и практическая значимость. Предложенные механизмы позволяют контролировать термическое разложение ПСК, а подход к изучению механизма термического разложения ПСК может быть распространен на другие соли со сложным анионом, такие как оксалаты, дитиониты и дитионаты.

Защищаемые положения. Термическое разложение твердого пероксодисульфата калия в пиросульфат калия, протекающее в соответствии с уравнением: $K_2S_2O_8 = K_2S_2O_7 + \frac{1}{2} O_2$, происходит по двум механизмам, а именно. При скорости нагрева 5 град / мин. в вакууме происходит быстрое разложение в интервале 280 - 300 °С. В присутствии паров воды, которая является катализатором реакции, происходит медленное разложение в интервале 190 - 240 °С.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись на Седьмом Всесоюзном совещании по кинетике и механизму реакций в твердом теле (Черноголовка, 1978), VII Всесоюзном симпозиуме по механоэмиссии и механохимии (Ташкент 1981), IX Всесоюзном совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Алма-Ата, 1986), I и III советско-японских симпозиумах по механохимии (Новосибирск, 1986, 1990), Международной конференции по порошковой дифракции и кристаллохимии (Санкт-Петербург, 1996).

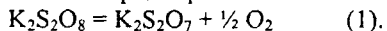
Личный вклад. Все приведенные результаты получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

Публикации. По теме диссертации опубликовано семь работ, включая трое тезисов докладов.

Диссертация изложена в пяти главах на 136 страницах, включая 48 рисунка и 2 таблицы.

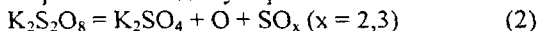
Основное содержание работы.

В первой главе (литературный обзор) рассматривается влияние дефектов на скорость разложения твердых веществ, механизмы образования дефектов при механическом воздействии на твердые тела, механизмы химических реакций, которые протекают при различной механической обработке твердых веществ. В заключительном разделе приведен обзор работ, посвященный химическим свойствам ПСК и его превращениям при нагреве, облучении и механической обработке. В большинстве работ показано, что продуктами термического разложения твердого ПСК в интервале температур 180 - 300 °С является пиросульфат калия и кислород и разложение описывается уравнением:



В серии работ [1, 2], выполненных методом высокотемпературной ИК - спектроскопии *in situ*, авторы пришли к заключению, что конечные продукты разложения ПСК в тонких слоях и массивных образцах различны. В тонких

слоях, в которых реализуется хороший теплообмен между образцом и нагревателем, ПСК разлагается до сульфата калия по схеме.



В массивных образцах за счет большого выделения тепла пиросульфат образуется в результате сплавления K_2SO_4 и SO_3 и результирующая реакция описывается уравнением:



в соответствии с которым выделяется не молекулярный, а атомарный кислород. Сульфат и оксиды серы, обнаруженные в продуктах ударноволнового воздействия на ПСК в результате взрыва, свидетельствуют, по мнению авторов, что при таком воздействии реализуется разложение по механизму (2). Представления о двух возможных маршрутах реакции термического разложения ПСК в зависимости от массы образца и скорости теплоотвода стали цитироваться в более поздних работах других авторов [3].

Во второй главе изложена методика экспериментов. В частности, подробно описана методика механической обработки ПСК в вакуумируемой стеклянной вибромельнице. Для сравнения результатов экспериментов, выполненных на мельницах разной конструкции, проведено их калориметрирование по методике, описанной в [4]. Режимы механической обработки ПСК характеризуются мощностью подвода к образцу механической энергии $[W] = [\text{Вт} / \text{г}]$, и дозой подведенной энергии $[D] = [\text{Дж} / \text{г}]$. Эксперименты по высокому давлению и сжатию ПСК выполнены в оригинальном аппарате сверхвысокого давления (СВД). В качестве гидростатирующей среды использовали смесь метанола и этанола. Давление в алмазной ячейке измерялось по смещению линии люминесценции рубина, который помещался в сжимаемый объем вместе с исследуемым образцом. РФА образцов был выполнен на источнике синхротронного излучения в ИЯФ СО РАН; в качестве детектора излучения использовали однокоординатный позиционночувствительный детектор, разработанный в ИЯФ СО РАН.

В третьей главе термическое разложение ПСК исследовано методами времяпролетной масс – спектрометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для подтверждения возможности разложения ПСК в условиях хорошего теплоотвода до сульфата калия, оксида серы (VI) и атомарного кислорода образец вещества в количестве 1 – 2 мг помещался на массивную платиновую пластину перед ионным источником масс – спектрометра МСХ – 3А и ступенчато нагревался от $T_{\text{ком.}}$ до 560 °С. В интервале температур 150 – 280 °С наблюдается только выделение кислорода, углекислого газа и воды. Два последних вещества были, по-видимому, окклюдированы в образце при его перекристаллизации из водного раствора. Около 300 °С выделение кислорода прекращалось и наблюдалось вновь после 450 °С одновременно с появлением SO_2 и SO_3 . Качественно такие же результаты были получены и при разложении

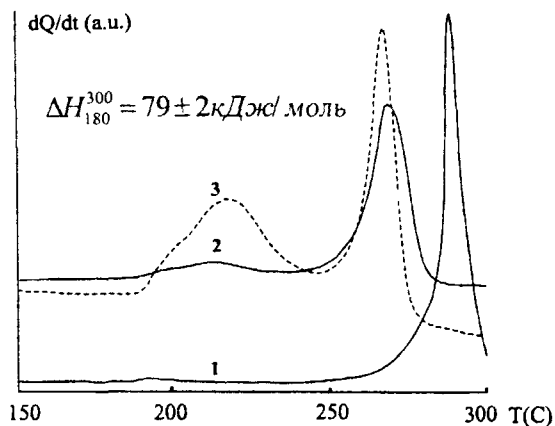


Рис. 1 Термическое разложение ПСК, 5град/мин, 1 –перекристаллизованный ПСК (разложение в вакууме), 2 – «хч», 3 – «чда» - разложение на воздухе

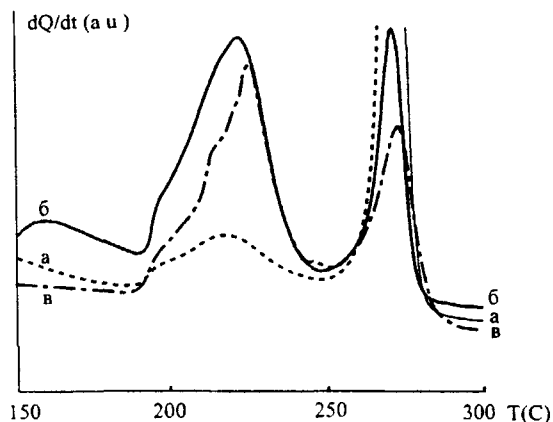


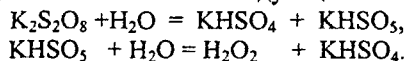
Рис.2. Термическое разложение ПСК, 5 град / мин · а – 65 – 100 мкм, б – больше 100 мкм, в – трех кристаллов.

пленок, полученных нанесением ПСК на платиновую пластину из раствора. Таким образом, при разложении малого количества вещества и при хорошем теплоотводе нам не удалось наблюдать продукты разложения в соответствии с уравнением (2), что подтверждает

общепринятую схему разложения ПСК в интервале температур 150 – 300 °C по уравнению (1). Методом ДСК было обнаружено, что ПСК квалификации «чда» и «хч», а также дважды перекристаллизованный из бидистиллята разлагаются различным образом (рис. 1). При этом суммарный тепловой эффект разложения в интервале температур 180 – 300 °C остается постоянным. При изучении термолиза ПСК была обнаружена зависимость характера разложения от размера частиц (рис. 2). Фракция 65 – 100 мкм разлагалась преимущественно при температуре около 270 °C, а фракция больше 100 мкм - при температуре 220 °C.

При исследовании кинетических закономерностей разложения в изотермическом режиме оказалось, что различные кристаллы разлагаются с различными индукционными периодами. По-видимому, это происходит вследствие того, что кристаллы содержат разное количество биографических

дефектов Три кристалла общей массой 42 мг, отобранные из крупной фракции, дают на термограмме три перегиба в области 220 °С. Рентгенофазовый и химический анализ показали, что крупная фракция содержит около 4 % кислого сульфата калия KHSO_4 , а в мелкой фракции содержание KHSO_4 около 0,74 %. Таким образом, из полученных результатов следует, что кислый сульфат калия, который является продуктом гидролиза ПСК, приводит ускорению термического разложения $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Гидролиз раствора ПСК начинается уже при комнатной температуре и при 30 °С происходит в заметной степени. Механизм гидролиза хорошо изучен и описывается следующей схемой:



При длительном хранении в условиях естественной влажности происходит гидролиз порошка ПСК и на поверхности образуется кислый сульфат калия, который может быть обнаружен химическим анализом. Перекись водорода химическим анализом не обнаруживается, что связано как с

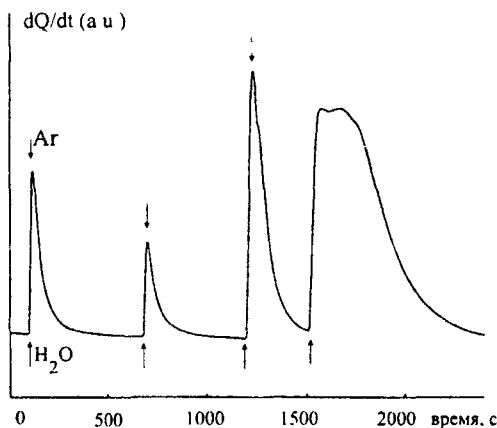


Рис 3 Влияние паров воды на термическое разложение ПСК при 210 °С. Стрелками показаны начало подачи и прекращение подачи паров воды на образец.

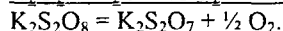
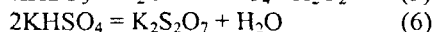
более высоким, по сравнению с KHSO_4 , порогом обнаружения, так и с неустойчивостью перекиси водорода. Как правило, механизм ускорения термического разложения твердых тел связан с возникновением напряжения на границе раздела фаз. Если реализуется именно этот механизм, то простая физическая смесь $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и KHSO_4 не должна приводить к ускорению процесса разложения, в то время как кислый сульфат калия, образованный в результате гидролиза ПСК, такое воздействие оказывает. Результат эксперимента показал, что в

обоих случаях наблюдается ускорение термического разложения. Второе объяснение действия кислого сульфата калия состоит в том, что каталитическое влияние оказывает не сам кислый сульфат, а продукт его собственного разложения вода:



Медленному разложению KHSO_4 , которое начинается при 210 °С, предшествует плавление при $T = 180$ °С. Объединяя уравнения 4 - 6 и добавляя хорошо известное уравнение распада перекиси водорода, получаем

последовательность превращений, которая при скорости нагрева 5 град / мин. описывает разложение ПСК в интервале температур 180 – 240 °С:



Таким образом, катализатором реакции разложения в указанном интервале температур является вода. При изотермическом нагреве даже незначительное количество примеси кислого сульфата калия или паров воды достаточно для того, чтобы весь ПСК разложился при температуре около 210 °С (рис. 3).

Ниже этой температуры возможно разложение по другому механизму, который обсуждается в пятой главе. При скорости нагрева 5 град. / мин и в отсутствии паров воды ПСК, перекристаллизованный из водного раствора при 25 °С, разлагается при температуре 280 – 290 °С. Предварительная механическая активация в мельнице в инертной атмосфере увеличивает скорость разложения, которое в аргоне начинается при 250 °С. Если механическая активация проводится на воздухе, то наблюдается заметное разложение по низкотемпературному механизму, что связано с образованием в приповерхностном слое кислого сульфата калия. На рис. 4 приведено влияние на термическое разложение предварительного негидростатического сдавливания ПСК между двумя наковальнями до 20 бар

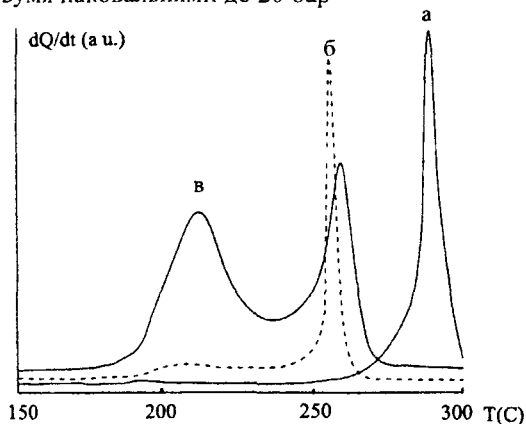


Рис 4 Термическое разложение ПСК до (а) и после (б, в) механического воздействия а – в атмосфере аргона, б – в атмосфере аргона, в – на воздухе

Как видно, механическое воздействие влияет на высокотемпературную стадию разложения и практически не оказывает влияние на разложение в области температур 220 °С. Это находит простое объяснение в рамках предложенного механизма низкотемпературного разложения. Предварительная механическая активация может ускорять реакцию (4) и, отчасти, реакцию (5). Но лимитирующей стадией разложения является реакция (6), которая происходит после плавления образующегося кислого сульфата калия. После

плавления «память» о дефектах, образованных в результате механического воздействия, утрачивается. Если измельчение в мельнице приводит к

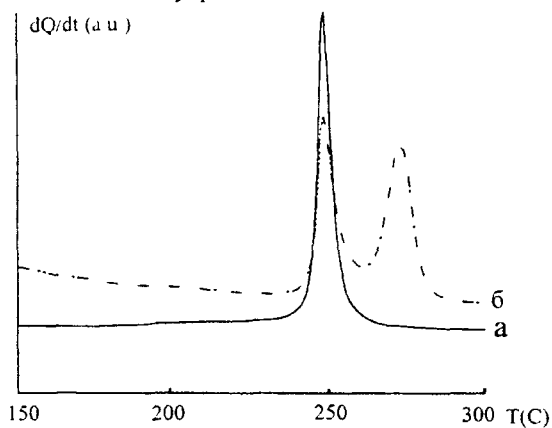


Рис 5 Термическое разложение ПСК, нагрев 5 град / мин а – облученный, б – смесь облученного и необлученного ПСК

увеличению поверхности, образованию линейных и точечных дефектов (радикалов), а также возможно и образование продуктов гидролиза, то при сдавливании между наковальнями, образованием новой поверхности можно пренебречь. Для того чтобы определить, дислокации или радикалы способствуют ускорению высокотемпературной стадии разложения было исследовано влияние предварительного облучения ПСК на процесс его термического разложения. Известно, что при облучении ПСК электронами, γ -

квантами и ультрафиолетовым излучением образуются радикалы $S_2O_8^{3-}$ и $S_2O_8^{2-}$, которые при нагревании превращаются в радикалы $SO_4^{\cdot -}$ и $SO_5^{\cdot -}$. На рис. 5 показано термическое разложение ПСК, облученного электронами и смеси облученного и необлученного ПСК. Облучение образцов проводилось в ИЯФ СО РАН, доза облучения 16 Мрад. Суммарная концентрация радиационных радикалов составляла около 10^{19} спин / г. Сходство термического разложения ПСК после облучения и после механической обработки позволяет сделать вывод, что именно радикалы, которые получают при механической обработке ПСК, а не дислокации ускоряют его высокотемпературное разложение. Отсюда можно предположить, что механизм этого разложения носит радикальный характер.

В четвертой главе для более детального изучения радикальных процессов термическое разложение ПСК до и после его механической активации исследовалось методом ЭПР. При прогреве исходного, не механоактивированного образца ПСК до температур, близких к температуре разложения вещества методом ЭПР зарегистрировано появление парамагнитных центров (п. м. ц.), в основном $SO_5^{\cdot -}$, и их концентрация не превышала 10^{16} г⁻¹. Механическая обработка ПСК при $T_{ком}$, такая как сжатие в наковальнях, или измельчение в мельнице, приводит к образованию парамагнитных центров (п. м. ц.). Так как при механической обработке

возникают импульсы температур, то наблюдаемые п. м. ц. могут быть обусловлены как первичными, так и вторичными радикалами. Для понимания механизма разрыва химических связей при механической обработке более подробно изучено образование первичных радикалов при -196°C и их превращение при нагревании механически активированного образца ПСК от $T = -196^{\circ}\text{C}$ до температуры разложения. Исследования показали, что механическая активация ПСК при -196°C приводит к образованию радикальных пар (РП) и радикалов SO_4^- и SO_5^- . Концентрация п. м. ц. возрастает с ростом дозы подведенной механической энергии.

После механической активации при -196°C регистрируются 2 типа РП с межцентровым расстоянием 6,5 и 7,1 Å, что соответствует расстояниям между атомами кислорода внутри элементарной ячейки ПСК. В области запрещенных переходов около $g = 4$ зарегистрирован сигнал, характерный для систем со спином 1, к которым относятся также и радикальные пары. Определенные из этого спектра главные значения г-тензора совпадают с таковыми для радикала SO_4^- .

Прогрев образца приводит к росту концентрации РП в несколько раз, а затем к их гибели и одновременно с этим к росту концентрации SO_4^- радикалов, которые количественно переходят в SO_5^- радикалы. Прогрев проводился ступенчато, при каждой температуре образец выдерживался 20 минут. К росту количества РП при прогреве приводит разупорядочение решетки ПСК в результате механического воздействия. На рисунке 6 приведен рост концентрации п. м. ц. при прогреве ПСК после механической обработки с дозой 1,8 кДж, при которой начальная концентрация п. м. ц. около 10^{16} г^{-1} .

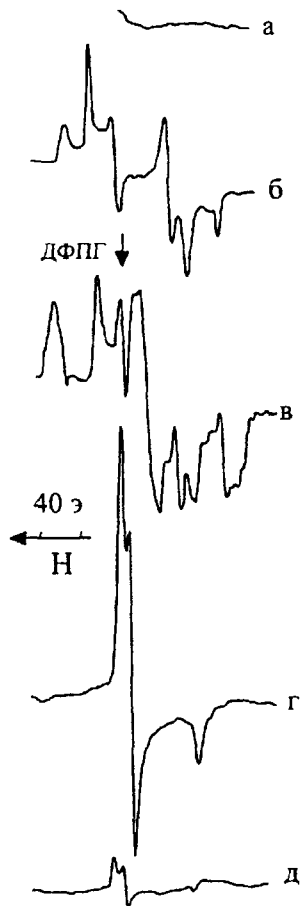
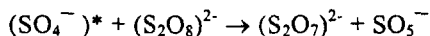
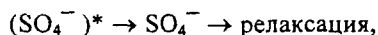
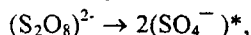
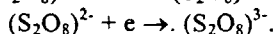
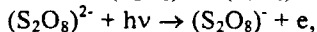


Рис 6 Спектры ЭПР при прогреве механически активированного при -196°C ПСК, до прогрева (а), -95°C (б), -30°C (в), 130°C (г), 240°C (д).

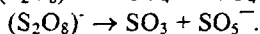
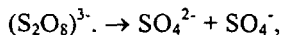
Соотношение концентраций между первичными $\text{SO}_4^{\cdot -}$ и $\text{SO}_5^{\cdot -}$ радикалами составляло примерно 2 : 1 и практически не менялось с увеличением дозы подведенной механической энергии. Одним из путей образования радикалов является гомолитический разрыв перекисной связи по схеме: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 2 \text{SO}_4^{\cdot -}$. На протекание такого процесса указывает образование РП в ходе механической активации ПСК. Для образования радикала $\text{SO}_5^{\cdot -}$ в рамках механизма гомолитического разрыва связи следует предположить, что такое превращение протекает в результате реакций «горячих» радикалов $\text{SO}_4^{\cdot -}$, обладающих в момент своего образования избыточной энергией:



Образование радикалов в ПСК может протекать и по гетеролитическому механизму. При этом в результате переноса электрона могли бы образовываться анионы $(\text{S}_2\text{O}_8)^{3-}$ и $(\text{S}_2\text{O}_8)^{\cdot -}$:



Быстрый распад этих анионов мог бы приводить к образованию $\text{SO}_4^{\cdot -}$ и $\text{SO}_5^{\cdot -}$:



Такие превращения наблюдались нами при механической активации облученного ПСК.

Прогрев механически активированного образца приводит к увеличению концентрации радикалов и количественному переходу одного типа радикала в другой. Количественные соотношения при прогреве ПСК после механической обработки с дозой подведенной механической энергии приведены в таблице 1, а изменения в строении этих радикалов, приводящие к изменению их главных значений g – тензора, в таблице 2.

Таблица 1.

Изменение концентрации п. м. ц. при прогреве пероксодисульфата калия, механоактивированного при -196°C

Температура прогрева, $^\circ\text{C}$	Концентрация п. м. ц. $\cdot 10^{17}$ г		Температура прогрева, $^\circ\text{C}$	Концентрация п. м. ц. $\cdot 10^{17}$ г	
	$\text{SO}_5^{\cdot -}$	$\text{SO}_4^{\cdot -}$		$\text{SO}_5^{\cdot -}$	$\text{SO}_4^{\cdot -}$
-196°C	0,6	1	100°C	1,5	40
25°C	1,5	< 0,1	150°C	40	< 10
75°C	1,5	15	210°C	< 1	< 1

Изменения в строении радикалов после прогрева указывает на искажение структуры радикалов, образующихся при механической обработке при -196°C . Если термически активированный образец вновь подвергнуть механической обработке при -196°C , то структура радикалов становится такой же, как до прогрева. По-видимому, этим объясняется то, что количественный переход механически полученных $\text{SO}_4^{\cdot -}$ радикалов в $\text{SO}_5^{\cdot -}$ происходит уже при комнатной температуре. То, что это превращение протекает без выделения кислорода, позволяет записать следующую схему превращения:

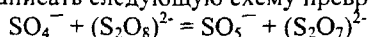


Таблица 2.

Параметры спектров ЭПР п. м. ц. в пероксодисульфате калия

Условия образования	Структура центра	g_1	g_2	g_3
Механоактивация ПСК при -196°C	$\text{SO}_5^{\cdot -}$	2,0035	2,0089	2,036
Термоактивация при 150°C механоактивированного ПСК	$\text{SO}_5^{\cdot -}$	2,004	2,009	2,031
		2,004	2,009	2,039
Механоактивация ПСК при -196°C	$\text{SO}_4^{\cdot -}$	2,007	2,0146	2,019
Термоактивация при 75°C механоактивированного ПСК	$\text{SO}_4^{\cdot -}$	2,007	2,015	2,020
Механоактивация ПСК при -196°C в атмосфере CO	$\text{SO}_3^{\cdot -}$		2,004	

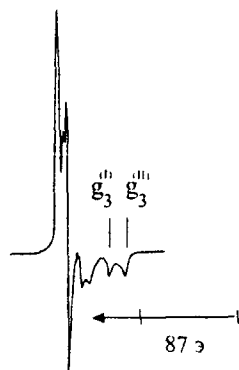


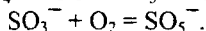
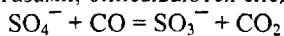
Рис 7 ЭПР спектр образца после отжига около 100°C , который представляет собой суперпозицию $\text{SO}_4^{\cdot -}$ радикала и двух $\text{SO}_5^{\cdot -}$ радикалов с различными значениями g_3 – фактора 12

Поскольку в отсутствии СТС идентификация п. м. ц., имеющих анизотропный ЭПР сигнал, представляет определенные трудности, то для подтверждения правильности отнесения наблюдаемых спектров к радикалам были исследованы химические свойства п. м. ц.

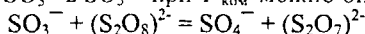
Так, при измельчении ПСК при -196°C в среде CO первоначально наблюдаются радикалы $\text{SO}_4^{\cdot -}$ и $\text{SO}_5^{\cdot -}$, а затем, по мере растворения

CO в матрице ПСК происходит уменьшение концентрации SO_4^- радикала и рост концентрации SO_3^- радикала. При прогреве такого образца при $T_{\text{ком}}$ SO_3^- и SO_4^- радикалы погибают и остается только SO_5^- радикал. В газовой фазе после разогрева образца регистрируется CO_2 .

При измельчении ПСК в среде CO и O_2 также сначала наблюдаются SO_4^- и SO_5^- радикалы, а после продолжительного измельчения регистрируются только SO_5^- радикалы. Химические превращения, проходящие при механической активации с газами, описываются следующими уравнениями:

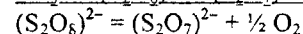
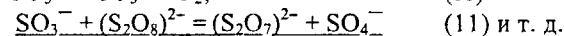
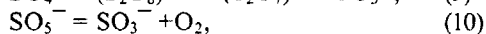
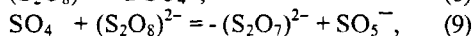
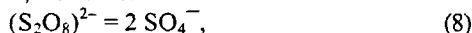


Превращение радикала SO_3^- в SO_5^- при $T_{\text{ком}}$ можно описать уравнением



Гибель радикала SO_5^- при нагреве выше 210°C сопровождается выделением кислорода, который регистрируется масс-спектрометрическим методом.

Суммируя реакции, которые происходят при прогреве механически активированного ПСК, можно записать



В пятой главе методами волюмометрии и микроскопии исследовались топохимические особенности разложения ПСК по низкотемпературному механизму, когда в ячейке, где происходит термическое разложение, присутствуют пары воды, и по высокотемпературному механизму, когда термическое разложение ПСК проводилось в вакууме. Двум химическим механизмам разложения соответствуют два топохимических механизма образования продукта пиросульфата калия.

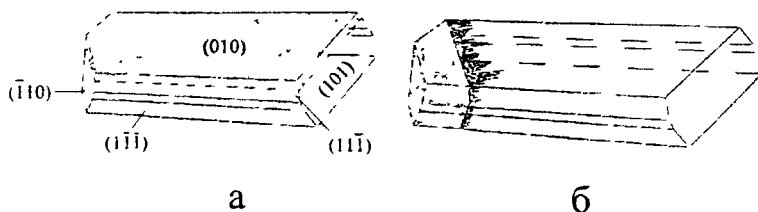
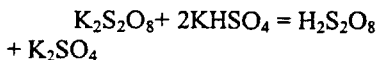


Рис 8 Ориентация продукта термического разложения ПСК по отношению к граням монокристалла: а – разложение в парах воды ($P_{\text{воды}} = 9$ мм рт ст), $T_{\text{разл}} = 210^\circ\text{C}$, б – разложение в вакууме ($P = 10^{-2}$ мм рт ст), $T_{\text{разл}} = 290^\circ\text{C}$

Разложение по низкотемпературному механизму (рис. 8 а.) происходит медленно. Время разложения кристалла с размером грани (010) примерно $3 \times 1,5$ мм составляет несколько минут. Реакционная зона представляет собой флюидную фазу, через которую кислород выходит в виде пузырьков. При этих условиях в расплаве разлагается кислый сульфат калия. Плавнение KHSO_4 при

180°C может сопровождаться обменной реакцией с исходным ПСК на границе раздела фаз по схеме:



с образованием пироксодисерной кислоты, которая менее устойчива, чем ее соль. Если предположить образование эвтектики кислого сульфата калия и пироксодисерной кислоты ($T_{\text{пл}} = 65^\circ\text{C}$), то возможно медленное разложение ПСК и при более низких, чем 180°C температурах.

Разложение ПСК по высокотемпературному механизму (рис. 8 б) сопровождается продвижением фронта реакции вдоль направления кристалла ($\bar{1}10$) со скоростью около 3 мм/с .

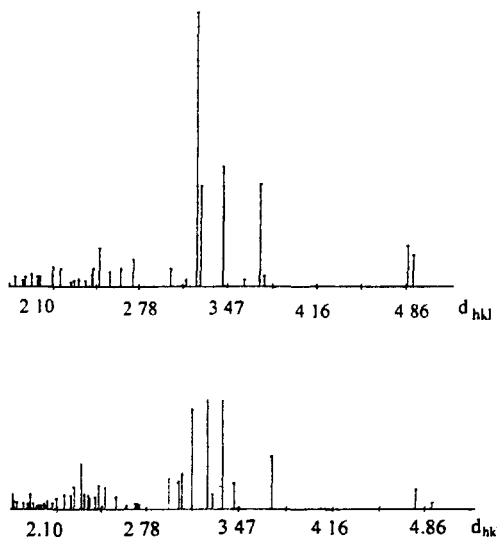


Рис 9 Дифрактограмма исходного ПСК (I) (вверху) и новой высокотемпературной полиморфной модификации – ПСК (II) (внизу)

Такие скорости превращения могут иметь либо реакции, протекающие по радикальному механизму, либо полиморфные переходы, протекающие по мартенситному механизму. Сопоставление начала выделения кислорода и продвижение фронта реакции указывает на полиморфный переход, который при скорости нагрева 5°C/мин происходит при $T = 210 \div 240^\circ\text{C}$ и всегда предшествует выделению кислорода. Поликристаллический образец, который получается после продвижения фронта превращения в исходном монокристалле, но до выделения кислорода был исследован методами ИК – спектроскопии, РФА и термогравиметрического анализа. ИК – спектры показывают, что закаленный полупродукт является пероксодисульфатом калия, дифрактограмма которого отличается от дифрактограммы исходного ПСК (рис. 9). Таким

образом обнаружено, что высокотемпературному разложению ПСК при температурах 270 – 290 °С предшествует полиморфный переход при температурах 220 – 240 °С из исходной фазы I в фазу II. Термическое разложение фазы II протекает в тех же температурных интервалах, что и исходной фазы I. Это, по-видимому, указывает на то, что структурные различия двух фаз не значительны и не сказываются заметным образом на химических свойствах ПСК. При измельчении ПСК в стеклянных ампулах или металлических барабанах фаза II не регистрируется. Отсюда можно сделать заключение, что, либо при выбранных условиях измельчения импульс температуры на контактах соударения меньше T фазового перехода, либо количество фазы II меньше предела её обнаружения методом РФА.

Для оценки возможности фазового перехода в результате давления, возникающего при механической обработке, был выполнен рентгенофазовый анализ ПСК под давлением до 90 кбар *in situ*. По сравнению с дифрактограммой ПСК при низком давлении (3 – 5 кбар), при высоком давлении наблюдается смещение рефлексов и перераспределение их интенсивности, а также появление новых рефлексов (рис. 10). Однако такие изменения могут быть обусловлены не только фазовым переходом, но и

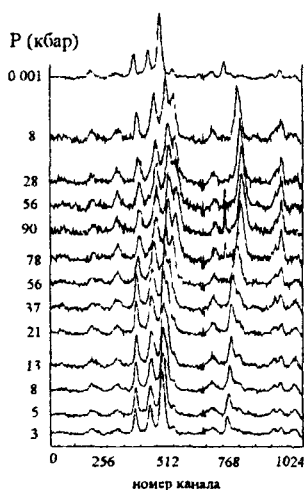


Рис 10. Дифрактограммы ПСК при нагрузке (до 90 кбар) и разгрузке образца. По оси ординат указан номер канала однокоординатного детектора

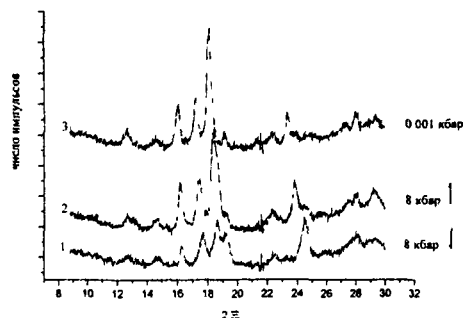


Рис 11. Дифрактограммы ПСК при 8 кбар и атмосферном давлении: 1 – при разгрузке и 2 – при нагрузке аппарата СВД, 3- исходный ПСК в аппарате СВД.

барическим изменением параметров решетки ПСК, имеющей триклинную сингонию. В пользу того, что при высоком давлении происходит, в том числе, и фазовый переход, свидетельствует различие дифрактограмм, полученных при нагрузке образца и при его разгрузке, после достижения давления 90 кбар (рис. 11). В условиях гидростатического давления при отсутствии фазового перехода должно наблюдаться только обратимое упругое сжатие кристалла. При фазовых же переходах, как и в нашем случае, всегда наблюдается гистерезис, связанный со скоростью полиморфного перехода и различием упругих констант двух фаз. При заданном давлении образец выдерживался не менее 30 минут. В этих условиях фазовый переход из фазы I в фазу высокого давления III происходит при давлении около 20 кбар, поскольку именно при этом давлении наблюдается появление, по крайней мере, одного нового рефлекса при $2\Theta \approx 19^\circ$. Давление до 30 кбар достигается, например, при механической обработке веществ в планетарных мельницах. В используемых нами стеклянных вибрационных мельницах такие давления получены быть не могут.

Цитированная литература.

1. Лапшин А.И., Тлеулиева К.А. // Журнал прикладной спектроскопии - 1976. - Т. 24. - Вып.4. - С. 677-682.
2. Лапшин А.И., Тлеулиева К.А. // Журнал физической химии. - 1976. - Т. 50. - № 11. - С. 2807-2811.
3. Gorbachev V.M., Verzhbitsky F.R., Myakishev K.G., Potapova O.G. // J. Therm. Analysis. - 1984. - V. 29. - P. 19 - 27.
4. Butyagin P.Yu., Pavlychev I.K. // Reactivity of Solids. - 1986. - V. 1. - P. 361 - 372.

Полученные результаты и выводы.

1. Обнаружено, что пары воды оказывают каталитическое влияние на термическое разложение твердого пероксодисульфата калия. При хранении ПСК на воздухе накапливается продукт гидролиза KHSO_4 , который также катализирует термическое разложение твердого пероксодисульфата калия. На основании исследований предложен механизм каталитического влияния воды и продуктов гидролиза на термическое разложение пероксодисульфата калия.
2. Предварительная механическая активация пероксодисульфата калия приводит к образованию радикалов и росту их концентрации при последующем нагреве образца. Рост концентрации радикалов начинается с образования радикальных пар. Дальнейший нагрев приводит к гибели радикальных пар и химическим превращениям полученных радикалов. На основании проведенных исследований предложена радикальная схема превращений пероксодисульфата калия при его прогреве после механической активации.

3 Обнаружено, что предварительная механическая активация пероксодисульфата калия приводит к уменьшению температуры его разложения на 30 – 100 °С при нагреве образца со скоростью 5 град / мин. Величина смещения температуры разложения зависит от содержания паров воды в газовой среде, в которой проводится механическая активация и дозы механической энергии, подведенной к образцу. Механическая активация пероксодисульфата калия в присутствии паров воды сопровождается механохимической реакцией, в результате которой образуется кислый сульфат калия KHSO_4 . Последующий нагрев активированного таким образом образца приводит к его разложению по низкотемпературному механизму, который описывается уравнениями (4 – 7) Механическая активация пероксодисульфата калия в вакууме или в инертной среде понижает температуру разложения образца, протекающую по уравнениям (8 – 11).

4 Обнаружены две новые полиморфные модификации пероксодисульфата калия: высокотемпературная фаза II ($T_{\text{ф.п.}}$ 220 – 240 °С) и фаза высокого давления III ($P_{\text{ф.п.}}$ > 20 кбар).

5 Показано, что двум химическим механизмам термического разложения пероксодисульфата калия – медленному, в присутствии воды и быстрому, в инертной атмосфере или вакууме, соответствуют два топохимических механизма разложения. Быстрое разложение происходит после фазового перехода в высокотемпературную фазу II.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1 Уракаев Ф.Х., Закревский В.А., Болдырев В.В., Политов А.А. Исследование методом ЭПР парамагнитных центров, образующихся при механической обработке персульфатов // Материалы Седьмого всесоюзного совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле – Черногловка, АН СССР, 1978. - С. 319-321
2. Закревский В.А., Политов А.А., Уракаев Ф.Х. Изучение методом ЭПР процесса образования и отжига радикалов в механически разрушенном $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. // Изв СО РАН. – 1981. - Серия хим наук. - Вып. 1. - С. 64-66.
- 3 Политов А.А., Закревский В.А., Уракаев Ф.Х. Исследование механизма образования и отжига парамагнитных центров в механически обработанных персульфатах натрия и калия методом ЭПР // Тез докл VII Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии Ташкент, 1981. Ч. III С. 106-109.
4. Радиг В.А., Политов А.А. Парамагнитные центры в продуктах механической обработки персульфата калия. // Кинетика и катализ - 1985 - Т. XXVI. - Вып. 1. - С. 42-50.
- 5 Ворсина И.А., Гришакова Т.Е., Политов А.А., Михайлов Ю.И. Термическое разложение механически активированных персульфатов аммония и калия:

- КР - спектроскопическое исследование. // Изв. СО АН СССР. - 1990.- Сер. хим. наук. - №2. - С. 85 – 90.
6. Politov A.A., Fursenko B.A., Prosanov I Yu. Dynamics of high pressure phase transitions in zinc oxide and potassium persulphate // Intern. Conference Powder Diffraction and Crystal Chemistry. – St. Peterburg, Russia, 1996. - June 21 – 23. – P. 71 – 72.
7. Наумов Д.Ю., Вировец А.В., Подберезкая Н.В., Новиков П.Б., Политов А.А. Переопределение кристаллической структуры персульфата калия ($K_2S_2O_8$). // Журнал структурной химии. – 1997. - Т. 38. - № 5. - С. 922 – 929.

Подписано в печать 20.04.04
Формат 60×84 1/16. Офсетная печать.
Уч.-изд. Л. 1 Тираж 100 экз.
Заказ № 222

Лицензия ЛР № 021285 от 6 мая 1998 г.
Редакционно-издательский центр НГУ
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.

РНБ Русский фонд

2006-4

9410

23 АПР 2004