

54
488

РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ В. Г. ХЛОПИНА

скал

Г. В. МАЛИНИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ**

(специальность 070 — неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
НА СОискАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ЛЕНИНГРАД
1969 г.

11

СК
Работа выполнена в Радиовом институте им. В. Г. Хлопина

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ
доктор химических наук Ю. М. ТОЛМАЧЕВ

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ

1. Доктор химических наук профессор С. М. АРИЯ
2. Доктор химических наук профессор А. Н. МУРИН
3. Предприятие-рецензент — Институт химии силикатов АН СССР.

Автореферат разослан «22» октября 1969 г.

Защита диссертации состоится в декабре месяце 1969 г.
на заседании Ученого совета Радиового института им. В. Г. Хлопина
в помещении Дома ученых им. М. Горького по адресу: Дворцовая наб., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке АН СССР
(г. Ленинград, Биржевая лин., 1).

Ученый секретарь Совета И. М. Цариковская

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Казахской ССР

54
A 88

К настоящему времени накоплен большой фактический материал по рентгенографическому анализу продуктов термоллиза различных высших окислов металлов. В то же время число работ, посвященных изучению механизма и кинетики процессов термической диссоциации твердых окислов, сравнительно невелико.

Почти совсем не изучен вопрос о выделении атомарного кислорода при термическом разложении некоторых окислов. Решение этого вопроса, возможно, будет иметь как теоретическую, так и практическую ценность вследствие его связи с необратимостью реакций термоллиза ряда окислов.

Диссертация является попыткой обобщить результаты, полученные нами при исследовании реакций термического разложения твердых окислов свинца, урана, марганца и кобальта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основной метод исследования в настоящей работе — метод дериватографического анализа, который является сочетанием термического и термогравиметрического анализов. Измерения проводились на серийном дериватографе системы Ф. Паулик—И. Паулик—Л. Эрден. Прибор служит для одновременной записи температуры образца T , его веса TG , производной веса по времени DTG , а также разности температур исследуемого вещества и инертного эталона DTA . В качестве инертного эталона использовалась прокаленная окись алюминия.

Нами была построена установка для обнаружения атомарного кислорода, выделяющегося при термическом разложении ряда окислов. Ее схема практически аналогична описанной Митани и Асакура [1]. Качественной реакцией на атомарный кислород в установке служит посинение трехоксида молибдена.

Каждая стадия реакций термического разложения окислов, схемы диссоциации которых приведены ниже, изучалась как на дериватографе, так и на установке для обнаружения атомарного кислорода. Дериватографическое исследование применялось для установления последовательности разложения и состава

промежуточных окислов, а также для изучения кинетики реакций.

В качестве исходных веществ использовались как продажные, так и приготовленные нами препараты. Поскольку характер термического поведения существенным образом зависит как от кристаллической модификации, так и от степени дисперсности порошкообразных веществ, нами проводились рентгенографический анализ исследуемых образцов и измерения удельной поверхности исходных твердых окислов по методу БЭТ.

α -PbO₂, взятый в качестве исходного вещества, имел квалификацию «чистый». Удельная поверхность (S_0) этого препарата равняется 4.1 м²/г. β -PbO₂ представлял продукт преципитации «Аполда» (ГДР) квалификации «чистейший», S_0 равно 2.4 м²/г. Исследованная нами окись кобальта является продажным реактивом квалификации «ч. д. а.», удельная поверхность ее равна 5 м²/г. Прокаливанием нитрата марганца (ч. д. а.) при 200° С мы получили препарат β -MnO₂. Его удельная поверхность равна 2 м²/г. Орторомбический дигидрат перекиси урана UO₄·2H₂O был приготовлен нами по схеме, предложенной Ваттом, Ачорном и Малем. Удельная поверхность этого препарата не измерялась вследствие термической неустойчивости дигидрата перекиси урана (при измерении величины удельной поверхности порошков по применяемому нами способу образцы должны подвергаться нагреванию до 200° С). Удельная поверхность закиси-окиси урана U₃O₈, полученной из дигидрата перекиси урана путем прокаливании при 800° С в течение 30 час., была равна 0.85 м²/г.

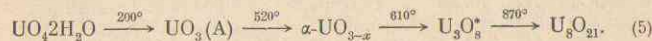
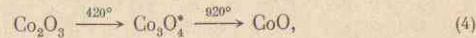
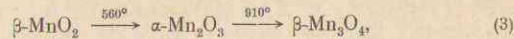
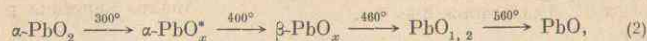
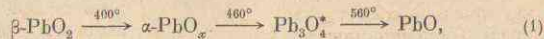
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружение атомарного кислорода, выделяющегося при термическом разложении некоторых окислов. Нами было замечено, что при термоллизе некоторых окислов на воздухе стенки платинового тигля, в который помещались исследуемые порошкообразные образцы, чернели. Мы предположили, что при термической диссоциации этих окислов выделяется атомарный кислород, который и окисляет платину до двуокиси. В это время вышла работа Митани и Асакура [1], в которой сообщалось, что при термическом разложении некоторых окислов в вакууме был обнаружен атомарный кислород. Это подтвердило наши предположения.

В связи с вышесказанным необходимо отметить, что первой работой, в которой было высказано предположение о возможности выделения атомарного кислорода при термическом разложении твердых окислов, является работа Байкова и Тумарева, выполненная в 1937 г. [2].

В результате изучения полученных дериватограмм и данных анализа (химического и рентгенографического) нами установлено,

что разложение исследовавшихся окислов протекает следующим образом:



Приведенные схемы распада в основном совпадают с имеющимися в литературе для образцов окислов Pb, U, Mn и Co с подобной удельной поверхностью.

Атомарный кислород был обнаружен нами при термическом разложении окислов, отмеченных звездочкой.

Кинетические особенности реакций термического разложения окислов, сопровождающихся выделением атомарного кислорода. Впервые ряд вопросов, связанных с выделением атомарного кислорода при термоллизе твердых окислов, встал перед нами при исследовании диссоциации α -PbO₂. Из приведенных выше схем распада видно, что термическое разложение исследованного образца α -PbO₂ до окиси свинца осуществляется в четыре стадии. Атомарный кислород выделяется только на стадии $\alpha\text{-PbO}_x \rightarrow \beta\text{-PbO}_x$. Наше внимание к данному процессу привлекло большое значение его энергии активации (E_a). E_a равняется 85 ± 15 ккал./моль. Энергия активации для реакций термоллиза других окислов свинца, сопровождающихся выделением только молекулярного кислорода, не превышала 50 ккал./моль.

При средних степенях разложения исследованные реакции удовлетворительно описываются уравнением Поляни—Вигнера

$$\frac{dM}{dt} = -kS(m - m_\infty), \quad (6)$$

где M — масса окисла в момент времени t , S — площадь межфазной поверхности, $(m - m_\infty)$ — масса кислорода, удаляемого во время реакции разложения с единицы межфазной поверхности, k — константа скорости.

На основании экспериментальных данных для указанных реакций были рассчитаны предэкспоненциальные множители констант скорости (k_0). Оказалось, что предэкспоненциальные множители для реакций термического разложения окислов свинца, сопровождающихся выделением только молекулярного кислорода,

имеют величину порядка 10^{10} сек.⁻¹. Для реакции $\alpha\text{-PbO}_x \rightarrow \beta\text{-PbO}_x$, во время которой выделяется атомарный кислород, предэкспоненциальный множитель константы скорости равен 10^{25} сек.⁻¹.

Таким образом, исследование термического разложения $\alpha\text{-PbO}_2$ позволило высказать предположение о том, что кинетические характеристики (E_a и k_0) реакций диссоциации окислов, выделяющих при разложении атомарный кислород, отличаются от кинетических характеристик реакций, во время которых выделяется только молекулярный кислород.

Мы проверили данное заключение на других исследованных реакциях термического разложения твердых окислов.

Наиболее подробно нами были исследованы реакции $\beta\text{-PbO}_2 \rightarrow \alpha\text{-PbO}_x$ и $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}$. При средних степенях разложения (от 10 до 80% для двуокиси свинца и от 30 до 80% для сурика) указанные реакции в пределах погрешности опыта описываются уравнением Поляни—Вигнера. Проведенные измерения показали, что величина удельной поверхности $\beta\text{-PbO}_2$, PbO и промежуточных окислов практически одинакова. Это во всяком случае не противоречит предполагаемому механизму.

Кроме того, в данном случае было доказано, что реакции термического разложения PbO_2 и Pb_3O_4 осуществляются путем продвижения межфазной границы (окисел—продукт исходной окисел) с поверхности в глубь кристалла. Для этого прежде всего были поставлены эксперименты, которые показали, что различные окислы свинца растворяются в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида конгруэнтно (при составлении смеси на 2 части кислоты бралась 1 часть ангидрида).

Это дало основание для постановки следующего опыта: $\beta\text{-PbO}_2$ или Pb_3O_4 , предварительно подвергшиеся термическому разложению на 15—20%, растворялись в смеси уксусной кислоты и ангидрида. После того как растворялось около 30% взятой навески, оставшийся окисел многократно промывался эфиром и спиртом, затем водой и вновь спиртом и эфиром. Полученный таким образом порошок собирали в ампулу, которая затем в течение 8 час. откачивалась форвакуумным насосом. В результате указанных операций удавалось полностью отмыть исследованные окислы от уксусной кислоты и почти полностью удалить адсорбированную воду. Анализ дериватогрaмм полученных окислов позволил сделать вывод о том, что разложение β -модификация двуокиси свинца, как и сурика начинается с поверхности. Действительно, состав окислов, предварительно разложенных на 15—20%, а затем подвергшихся обработке смесью уксусной кислоты и ангидрида, оказался равным составу исходных окислов.

Были рассчитаны значения кинетических характеристик указанных реакций. Энергия активации процесса $\beta\text{-PbO}_2 \rightarrow \alpha\text{-PbO}_x$ оказалась равной 53 ± 6 ккал./моль, предэкспонент константы

скорости равен 10^{14} сек.⁻¹. Энергия активации для реакции термического разложения сурика равна 85 ± 15 ккал./моль, предэкспонент константы скорости равен 10^{25} сек.⁻¹.

Анализ кинетики реакций термического разложения окислов Mn и Co показал следующее: энергия активации для реакции $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ равна 35 ± 5 ккал./моль, предэкспонент константы скорости равен 10^6 сек.⁻¹. E_a для реакции термического разложения Mn_2O_3 равна 65 ± 10 ккал./моль, k_0 порядка 10^9 сек.⁻¹. Указанные значения хорошо согласуются с имеющимися в литературе для окислов Mn с подобной удельной поверхностью [3]. Энергия активации для реакции $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$, во время которой выделяется атомарный кислород, равна 115 ± 25 ккал./моль, предэкспонент константы скорости этой реакции равен 10^{20} сек.⁻¹.

Большие значения энергии активации и предэкспонента константы скорости получены для реакций термического разложения некоторых окислов урана. Так, для реакции термической диссоциации $\alpha\text{-UO}_{2-x}$, сопровождающейся выделением только молекулярного кислорода, энергия активации равна 95 ± 15 ккал./моль, предэкспонент константы скорости порядка 10^{20} сек.⁻¹. Указанные значения в пределах погрешности эксперимента согласуются с данными работы Дхарвадара и Каркханавала [4]. Закись-окись урана играет большую роль в аналитической химии его соединений. Весовые методы определения урана заканчиваются обычно прокаливанием осадков до U_3O_8 , для чего исследуемые вещества выдерживаются при температуре от 800 до 1050°C , причем известно, что быстро охлажденные после прокаливания образцы не отвечают стехиометрическому составу U_3O_8 . Наши исследования показали, что при температурах выше 600°C закись-окись медленно теряет кислород, оставшаяся в пределах области гомогенности той же фазы. При 870°C U_3O_{8-x} эндотермически разлагается в фазу U_8O_{21} . Во время этой реакции выделяется атомарный кислород. E_a этой реакции равна 400 ккал./моль, k_0 порядка 10^{17} сек.⁻¹. Погрешность эксперимента в данном случае была очень велика. Можно оценить лишь нижний предел энергии активации. Его значение — 200 ккал./моль. Кроме того, было показано, что при температурах выше 1050°C происходит спекание исследованных образцов.

Нами были проанализированы реакции термического разложения $\beta\text{-UO}_2$ и $\epsilon\text{-UO}_3$. Термическая диссоциация этих окислов сопровождается выделением только молекулярного кислорода. Оценка говорит о том, что E_a этих реакций едва ли превосходит 40 ккал./моль. Укажем, что E_a для реакции разложения $\alpha\text{-UO}_3$ равно 32 ккал./моль, k_0 равно 10^8 сек.⁻¹ [4].

Таким образом, кинетические характеристики (энергия активации и предэкспонент константы скорости) для реакций, сопровождающихся выделением атомарного кислорода, и реакций, сопровождающихся выделением только молекулярного кислорода,

отличаются. Вероятно, имеет смысл говорить о двух типах реакций термического разложения твердых оксидов. Реакции, во время которых выделяется атомарный кислород, мы относим к реакциям первого типа.

Характеристичность величин энергии активации, рассчитанных на данных дериватографического анализа. Значения величин энергий активации исследованных процессов были определены нами, исходя из зависимости смещения температуры пика кривой ДТГ от скорости нагревания печи [5], для большинства оксидов свинца эти величины вычислялись также вторым методом, а именно по температурной зависимости константы скорости из уравнения [6]. Поэтому прежде чем попытаться дать объяснение подмеченной выше закономерности, необходимо было ответить на вопрос о том, насколько характеристичными являются величины кинетических параметров, которые мы рассчитали из данных дериватографического анализа.

Отметим, что в ряде работ высказывается сомнение о возможности с помощью дериватографического (термического, термограмметрического) анализа изучать кинетику реакций. Указывают, что поскольку в таком анализе используются большие навески (до нескольких граммов) веществ, внутри которых с необходимостью должны существовать температурные градиенты, то данные, полученные с помощью этого анализа (закон разложения, энергия активации и т. п.), не могут характеризовать процесс, т. е. эти данные зависят от условий проведения эксперимента, в первую очередь от формы образца.

Нами было предпринято специальное исследование, показавшее, что при определенных условиях величина энергии активации, рассчитанная из зависимости смещения температуры пика T_m кривой ДТГ от скорости нагрева печи, не зависит от формы тигля.

Дериватограммы исследованных нами процессов показывают, что во многих случаях, несмотря на то что в образцах протекают эндотермические реакции, скорость нагревания центра образца при этом практически не меняется, поэтому можно считать, что и во время реакции скорость изменения температуры всех точек образца практически равна скорости нагревания печи. Очевидно, это возможно в том случае, если количество теплоты, поглощаемое при реакции, гораздо меньше количества теплоты, израсходованного за то же время на нагревание образца.

Пусть $\varphi(t)$ есть производная веса по времени для точки образца, непосредственно прилегающей к стенке тигля. Производная веса по времени для какой-либо другой точки образца равна $f(t, T)$. В силу вышесказанного

$$f(t, T) = \varphi\left(t - \frac{T_{cr.} - T}{b}\right), \quad (7)$$

где t — время, b — скорость нагревания печи, $T_{cr.}$ — температура стенки тигля, T — температура в другом месте образца.

Зададим функцию формы сосуда $N(T)$, характеризующую распределение точек вещества по температуре в момент времени ноль (начало реакции).

Зная $\varphi(t)$ и $N(T)$, нетрудно построить функцию $Q(t)$, описывающую наблюдаемый нами макропроцесс. Пользуясь теоремами о спектрах, получим

$$Q(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{T_m} N(T) \varphi(t) \times \\ \times \exp\left(i\omega\left[t - t - \frac{T_{cr.} - T}{b}\right]\right) dt' dT d\omega, \quad (8)$$

где T_m — температура центра образца в момент начала реакции.

Из уравнения (8) видно, что вид кривой разложения при линейном нагревании печи зависит от формы тигля, определяющей функцию $N(T)$. Легко сказать, что от формы тигля зависит и момент достижения максимального значения скорости макропроцесса.

Однако в случае выполнения неравенства

$$\frac{E_a}{RT_0^2} \frac{bA}{a} < 1, \quad (9)$$

где a — коэффициент температуропроводности вещества, A — коэффициент, связанный с геометрическими размерами образца (например, в случае сферического тигля A равняется квадрату его радиуса), R — газовая постоянная; между температурой пика T_p кривой ДТГ и скоростью нагревания печи существует связь

$$\frac{E_a}{RT_p} = \text{const} - \ln b. \quad (10)$$

В const включены слагаемые, практически не зависящие от скорости нагрева. Соотношение (10) известно давно [5], однако в прежних выводах всегда полагали, что температура всех точек образца одинакова.

Таким образом, величина E_a , рассчитанная по формуле (10), от формы тигля не зависит и характеризует сам процесс.

С помощью выкладок из уравнения (8) можно получить выражение, позволяющее с достаточной точностью определять предэкспоненциальный множитель константы скорости исследуемого процесса,

$$k_0 = \frac{E_a b}{RT_0^2} \exp \frac{E_a}{RT_0}. \quad (11)$$

О двух типах реакций термического разложения твердых оксидов. Возникает вопрос,

почему во время термического разложения одних окислов образуется атомарный кислород, в то время как при термоллизе других выделяется только молекулярный кислород? Термодинамическое рассмотрение показывает, что когда вещество разлагается с выделением молекулярного кислорода, оно может разлагаться и с выделением атомарного кислорода. Можно сделать заключение, что наблюдаемые особенности 2 типов реакций есть отражение различных их механизмов.

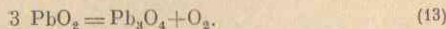
Было интересно установить, выделяется ли молекулярный кислород в тех случаях, когда имеет место выделение атомарного кислорода. Ответ на это мы попытались найти так.

Площадь термического эффекта на кривой ДТА равна [5]

$$\Delta S = \frac{Q\rho A}{\lambda}, \quad (12)$$

где ρ — плотность, λ — коэффициент теплопроводности, а A — коэффициент, связанный с геометрическими размерами образца. Если разница в ρ , λ и A исследуемых веществ невелика, то площадь термического эффекта на кривой ДТА определяется только теплотой реакции Q соответствующих превращений.

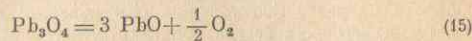
Рассмотрим термическое разложение β - PbO_2 до окиси свинца. Литературные данные позволяют рассчитать тепловой эффект реакции



Он приблизительно равен 22 ккал. При этом не важно, что переход двуокиси свинца—сурик осуществляется в две стадии: β - $\text{PbO}_2 \rightarrow \alpha$ - $\text{PbO}_x \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$. Если разложение сурика следует схеме



то тепловой эффект при этом равен 82 ккал. В случае разложения с выделением молекулярного кислорода



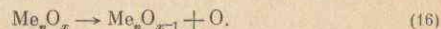
тепловой эффект равен 19 ккал.

Сравнив площади термических эффектов, соответствующих переходам β - $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$ и $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}$, мы пришли к выводу: несмотря на то что при термоллизе сурика обнаруживается атомарный кислород, основную часть выделяющегося при этой реакции газа составляет молекулярный кислород.

При постановке опыта мы воспользовались различием в принципах конструкции приборов термического анализа и калориметрических приборов. Теплота, выделяющаяся при рекомбинации атомарного кислорода, если эта рекомбинация происходит вне тигля, не должна сказываться на показаниях приборов ДТА.

По аналогии с реакцией термоллиза сурика можно предположить, что во всех реакциях термического разложения окислов 1-го типа основную часть выделяющегося газа составляет молекулярный кислород. Отметим, что данные появившейся недавно работы Кодера, Кусуноки и Шимизу [6] по масс-спектрометрии продуктов термоллиза окислов подтверждают данный вывод.

Вероятно, схему процесса диссоциации 1-го типа можно представить так, как предполагают Есин и Гельд [3]: 1) образование атомов кислорода, адсорбированных на границе раздела фаз; 2) молизация их; 3) десорбция молекул O_2 ; 4) возникновение зародышей новой фазы и их рост. Энергия активации такой реакции должна быть близка к тепловому эффекту реакции



Проверка этого утверждения была произведена нами для реакций термоллиза Pb_3O_4 , Co_3O_4 и CuO . Атомарный кислород при реакции термической диссоциации твердой окиси меди был обнаружен Харано [1]. Эта реакция является тем более интересной, что для нее имеются данные, полученные при исследовании кинетики термического разложения в вакууме [3].

В тех случаях когда атомарный кислород не выделяется, молекулярный кислород образуется, вероятно, непосредственно при распаде исходной фазы высшего окисла. Подтверждением этого может служить близость величин энергий активации и теплот соответствующих реакций термоллиза. На эту закономерность указывают многие авторы, однако в рамках существующей модели процесса термоллиза ее объяснение было весьма затруднено.

Аналогом процесса такого распада исходной фазы высшего окисла может служить процесс двухпротонного радиоактивного распада ядер. Недавние исследования [7] показали, что некоторые ядра, стабильные по отношению к распаду с испусканием одного протона, могут оказаться нестабильными по отношению к распаду с одновременным испусканием пары протонов.

Установление связи вопроса о двух типах реакций термического разложения окислов с необратимостью реакций термоллиза некоторых окислов. Нами были поставлены эксперименты по исследованию обратимости реакций термического разложения окислов. Оказалось, что если во время реакции термоллиза окисла выделяется и атомарный, и молекулярный кислород, то такая реакция является обратимой. Если реакция термоллиза окислов 2-го типа, т. е. при ее осуществлении выделяется только молекулярный кислород, то она является необратимой.

Часто полагают, что наиболее медленной, определяющей стадией реакции окисления окисла является стадия образования зародыша новой фазы. Было интересно установить, не является ли

необратимости реакций термического разложения некоторых окислов следствием чрезвычайно медленного образования зародышей высшего окисла во время реакций окисления, обратных реакциям термоллиза 2-го типа. Для выяснения данного обстоятельства нами были поставлены опыты по окислению неполностью разложившихся высших окислов. Ясно, что при окислении таких окислов отпадает необходимость в стадии зародышеобразования.

Эксперименты показали, что реакции термической диссоциации твердых окислов являются или обратимыми, или необратимыми независимо от степени протекания реакции.

Таким образом, необратимость реакций термического разложения окислов 2-го типа обусловлена, по-видимому, препятствиями, возникающими на пути движения кислорода из газовой фазы к межфазной границе. Укажем, что наблюдаемая на опыте необратимость реакций термоллиза 2-го типа, во всяком случае, не противоречит предложенному для этих реакций механизму. Мы полагаем, что во время этих реакций молекулярный кислород образуется непосредственно при распаде исходной фазы высшего окисла. Можно показать, что в таком случае для протекания обратной реакции желательно, чтобы кислород из газовой фазы поступал к границе между окислом—продуктом и исходным высшим окислом в виде молекул. Однако эксперименты говорят о том, что адсорбция кислорода, а также его растворение в окисле происходит в виде атомов или его ионов. Подобная картина аналогична картине, получаемой при адсорбции из смесей нескольких газов, когда более агрессивный компонент блокирует адсорбцию менее агрессивных компонентов.

Вышесказанное носит несколько относительный характер, так как совсем отрицать возможность хемосорбции молекулярного кислорода и его ионов нельзя. Увеличение давления кислорода в системе приведет к увеличению количества хемосорбированного газа. Это, согласно электронной теории катализа, должно привести к снижению уровня Ферми в полупроводнике, следствием чего будет увеличение доли менее электроотрицательных компонент (в том числе молекул кислорода). Вероятно, этим и объясняется то обстоятельство, что многие реакции окисления, обратные реакциям термоллиза 2-го типа, протекание которых термодинамически выгодно и на воздухе, удается осуществить только при высоком давлении кислорода.

Об определяющем влиянии структуры окисла на характер реакции его термического разложения. В настоящее время не существует критерия, дающего возможность предсказать, к какому типу будет относиться реакция термического разложения того или иного окисла. Однако очевидно, что термическое поведение веществ обусловлено особенностями их строения. В этой связи можно подчеркнуть следующее. Для того чтобы при термическом раз-

ложении окисла кислород покидал решетку парами, между атомами кислорода исходной фазы должно осуществляться взаимодействие. Оставляя в стороне вопрос о форме взаимодействия, можно утверждать, что обобщенное влияние будет тем сильнее, чем короче расстояние кислород—кислород. Наиболее короткие расстояния кислород—кислород наблюдаются в перекисях металлов. Анализируя полученные значения энергии активации и теплот реакций некоторых перекисей, Павлюченко и Рубинчик [3] пришли к выводу о том, что при термическом распаде перекисей атомарный кислород не образуется. Отметим, что наши опыты по термоллизу перекиси цинка и дигидрата перекиси урана подтверждают этот вывод. Об этом же говорят результаты работы Харано [1].

В некоторых окислах также наблюдаются сравнительно короткие расстояния кислород—кислород. Это, по нашему мнению, указывает на возможность сильного взаимодействия между ними. Так, в $\beta\text{-PbO}_2$ на каждые 4 пары атомов кислорода с расстоянием в 3.03 Å и 1 пару с расстоянием в 3.38 Å приходится 1 пара с расстоянием в 2.67 Å. Последняя во время акта распада исходной фазы может вести себя как целое и образовать молекулу кислорода. При этом важным является не только абсолютное значение наиболее короткого расстояния кислород—кислород, но и его отличие от среднего значения. Очевидно, что важно также и значение энергии связи M—O.

Отметим, что идея, аналогичная вышесказанной, была высказана недавно Порай-Кошицем и Атовмяном [8]. Анализ строения окислов и сульфидов привел их к заключению о том, что укорочение расстояния O...O и S...S по общему ребру сопряженных октаэдров MO₆ или Me₆ есть следствие притяжения друг к другу атомов металлоидов (наличие таких октаэдров, различным образом сочлененных, можно проследить в большинстве высших окислов металлов).

В Ы В О Д Ы

1. Проведено исследование термического разложения ряда высших окислов свинца, урана, марганца и кобальта. Установлены схемы термоллиза изученных образцов.
2. Определены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя константы скорости для большинства изученных реакций диссоциации окислов.
3. Установлено, что при термической диссоциации некоторых твердых окислов выделяются и атомарный, и молекулярный кислород (реакции 1-го типа). При термическом разложении других исследованных окислов выделяется только молекулярный кислород (реакции термоллиза 2-го типа). Кинетические характеристики (энергия активации и предэкспонент константы скорости) для

двух указанных типов реакций термического разложения твердых окислов отличаются. Реакциям 1-го типа соответствуют, как правило, большие значения E_a и k_0 .

4. Показано, что к реакции 1-го типа относятся реакции термического разложения $Pb_3O_4 \rightarrow PbO$, $Co_3O_4 \rightarrow CoO$, $\alpha-PbO_x \rightarrow \beta-PbO_x$ и $U_3O_8 \rightarrow U_2O_7$. Реакциям 2-го типа являются реакции $\beta-PbO_x \rightarrow \alpha-PbO_x$, $\alpha-PbO_x \rightarrow PbO_2$, $\alpha-PbO_2 \rightarrow \alpha-PbO_x$, $\beta-PbO_x \rightarrow PbO_{1,2}$, $PbO_{1,2} \rightarrow PbO$, $UO_2 \cdot 2U_2O_7 \rightarrow UO_3(A)$, $UO_3(A) \rightarrow \alpha-UO_3 \cdot x$, $\alpha-UO_3 \cdot x \rightarrow U_3O_8$, $\beta-UO_3 \rightarrow U_3O_8$, $\epsilon-UO_3 \rightarrow U_3O_8$, $ZnO_2 \rightarrow ZnO$, $Co_2O_3 \rightarrow Co_3O_4$, $\beta-Mn_2O_3 \rightarrow \alpha-Mn_2O_3$ и $\alpha-Mn_2O_3 \rightarrow \beta-Mn_2O_4$.

5. На примере реакции термического разложения сурика показано, что в реакциях 1-го типа основную часть выделяющегося газа составляет молекулярный кислород.

6. Предложен новый механизм процесса для реакций термической диссоциации окислов 2-го типа. Предполагается, что во время этих реакций молекулярный кислород образуется непосредственно при распаде исходной фазы высшего окисла.

7. Показано, что если реакция термического разложения окисла — 1-го типа, то она обратима. Если при термоллизе окисла выделяется только молекулярный кислород, то такая реакция является необратимой.

8. Доказано, что величина энергии активации реакции, вычисляемая из зависимости смещения температуры пика кривой ДТГ от скорости линейного нагрева печи, не зависит от формы образца и характеризует сам процесс. Вид кривой разложения, а также положение максимума пика ДТГ зависят от формы образца.

Список

работ, опубликованных по теме диссертации

1. Г. В. Малиниц, Ю. М. Толмачев. Дериватографическое исследование разложения U_3O_8 на воздухе. Радиохимия, 10, № 3, 362 (1968).
2. Г. В. Малиниц, Ю. М. Толмачев, В. Б. Ядринцев. Дериватографическое исследование разложения окислов свинца. ЖНХ, 13, № 7, 1746 (1968).
3. Г. В. Малиниц, Ю. М. Толмачев. О необратимости реакций термического разложения некоторых окислов. ЖНХ, 14, № 2, 307 (1969).
4. Г. В. Малиниц, В. Б. Ядринцев, Ю. М. Толмачев. О выделении атомарного кислорода при термическом разложении некоторых окислов урана. Радиохимия, 11, № 4, 438 (1969).
5. Г. В. Малиниц, Ю. М. Толмачев. О выделении атомарного кислорода при термическом разложении окислов. ЖФХ, 43, № 8, 2012 (1969).

Литература

- [1] K. Mitani, Y. Asakura. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 901 (1965).
- [2] А. А. Байков, А. С. Тумарев, Изв. АН СССР, ОТН, 25 (1937).

[3] О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов. Свердловск (1962).

[4] S. R. Dharwadkar, M. D. Karkhanavala, *J. Indian Chem. Soc.*, 43, 363 (1966).

[5] Г. О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа. М. (1964).

[6] K. Kodera, I. Kusunoki, S. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1039 (1968).

[7] В. И. Гольдманский, ЖЭТФ, 39, 497 (1960).

[8] М. А. Порай-Кошиц, Л. О. Атовмян. Итоги науки. Кристаллохимия. М. (1968).

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

Сдано в набор 11/IX 1969 г. Подписано к печати 29/IX 1969 г. М-13287. Формат бумаги
60×90¹/₁₆. Бум. л. 1/2. Печ. л. 1=1 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 0.84. АНИ № 4485. Тир. зак. 479.
Тираж 200. Бесплатно

Ленинградское отделение издательства «Наука»
Ленинград, В-164, Менделеевская линия, дом 1

1-я тип. издательства «Наука». Ленинград, В-34, 9 линия, дом 12