

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

Том IV

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

2

МОСКВА · 1970

NOV 20 1970

УДК 543.387+546.32.227+662.215.2

А. И. ЛАПШИН, В. Е. БОРОДАЕВСКИЙ, С. С. БАЦАНОВ

A. I. Lapshin, V. E. Borodaevskiy, S. S. Batsanov

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ ПРИ ВЗРЫВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Приведены данные о необычных окислительных и восстановительных свойствах продукта взрывного воздействия на $K_2S_2O_8$. Методами ИК- и ЭПР-спектроскопии исследована специфика взрывного воздействия по сравнению с пиролизическими и радиационными воздействиями. Взрывной и пиролизический пути превращения $K_2S_2O_8$ различаются; взрывное и радиационное воздействия ведут к образованию аналогичных парамагнитных центров.

Использование малоустойчивого соединения $K_2S_2O_8$ ($\Delta H_{298}^0 = 458,3$ ккал/моль), которое медленно разлагается уже при комнатной температуре и быстро и практически нацело при $210^\circ C$, позволяет выявить специфику химических превращений при взрывном воздействии, носящем неравновесный характер [1-4] сравнительно с пиролизическим разложением. В результате динамического нагружения по схеме [5] происходит разложение $K_2S_2O_8$, глубина которого зависит от количества ВВ, степени заполнения ампул, местоположения вещества в ампуле, а также от его чистоты и предварительной обработки. Откачивание воздуха из ампул с веществом до остаточного давления 10^{-2} тор на степень взрывного разложения влияния практически не оказало, вероятно, в силу малой теплоемкости разогревающегося в порах вещества воздуха.

Приведенные ниже результаты химических анализов состава после взрывного сплава $K_2S_2O_8$ в вес. % (при степени заполнения ампулы веществом $V_i/V_0 = 0,6$ и количестве ВВ, равном 100 г) показывают, что взрывное разложение отличается от пиролизического, происходящего по схеме [6]: $K_2S_2O_8 \rightarrow K_2S_2O_7 + 1/2 O_2$.

O_2 улетучившийся	O_2 , растворенный в сплаве	SO_3	SO_2 (условно)	K_2SO_4	$K_2S_2O_8$
3	0,12	16	5,5	54	21

Основной особенностью, проявляющейся в химических свойствах такого сплава, является наличие в нем восстановителей, приводящих к образованию сернистой кислоты при растворении в воде. Сернистая кислота обнаруживается в водном растворе по полосе спектра поглощения 310 нм и кривым потенциометрического титрования (рис. 1), где она обуславливает ступень, исчезающую со временем после приготовления раствора или предварительного прогрева после взрывного сплава $K_2S_2O_8$ в результате окисления.

Окисление восстановителей, ведущих к образованию H_2SO_3 при растворении, в твердом сплаве, вероятно, обусловлено растворенным в нем свободным кислородом ($4,6 \pm 0,3$ см³ на 1 г сплава), скорость диффузии кото-

рого в сплаве увеличивается при повышении температуры. Длительное хранение такого сплава ведет к аналогичному результату. Наличие растворенного в сплаве $K_2S_2O_8$ кислорода является основной причиной понижения его пикнометрической плотности до $2,26 \pm 0,01$ по сравнению с $2,44 \pm \pm 0,01$ г/см³ исходного $K_2S_2O_8$. (Плотность продукта пиролитического разложения $K_2S_2O_8$ больше 2,5 г/см³.)

Образование восстановителей в $K_2S_2O_8$ в процессе динамического сжатия подтверждается твердофазными реакциями восстановления в нем различных примесей. Например, происходит обесцвечивание окрашенных окислов Tb и Ce, соответствующее переходу из четырехвалентного состояния в трехвалентное. Трехвалентные ионы редкоземельных элементов легко идентифицируются при этом по их характерным спектрам люминесценции. Вместе с тем послевзрывной сплав $K_2S_2O_8$ обладает и необычными окислительными свойствами. Так, он окисляет ионы Br^- до Br^0 при спрес-

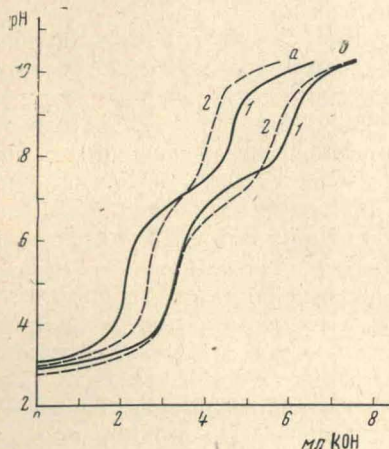


Рис. 1

Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования послевзрывного $K_2S_2O_8$: 1 — свежеприготовленный раствор, 2 — раствор, выдержанный 1 час после приготовления; 3, 4 — вещество из ампул «холодного» и «горячего» варианта [1] соответственно

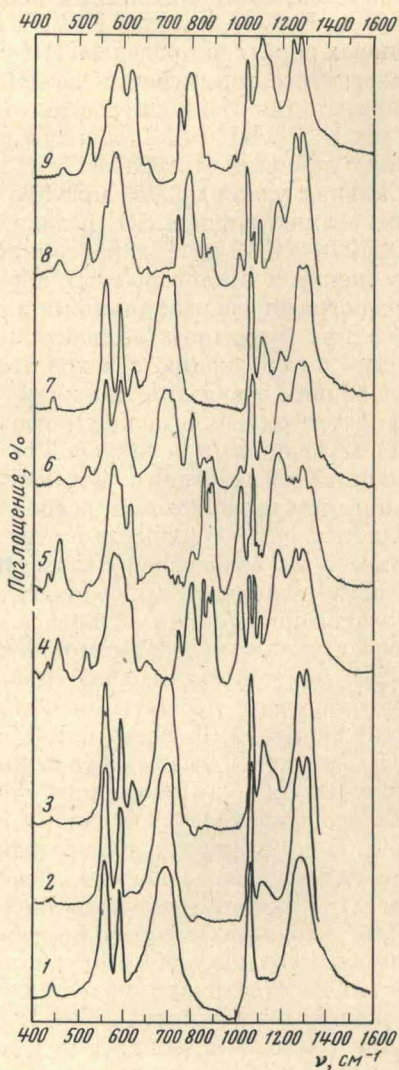


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры поглощения различных образцов $K_2S_2O_8$: 1 — исходный, 2 — подвергнутый ударному воздействию при $V_i/V_0 = 1$, 3 — облученный γ -лучами Co^{60} (12 Мрад) и подвергнутый ударному воздействию при $V_i/V_0 = 1$, 4 — послевзрывной (при $V_i/V_0 = 0,6$, заряд ВВ 150 г), 5, 6 — то же, но заряды ВВ равны 80 и 40 г соответственно, 7 — прогретый 1 час при 70°С, 8 — нагретый до начала разложения и закаленный, 9 — прокаленный при 600°С

совывании с КВг. Выделение брома из бромидов является характерной реакцией для аниона кислоты Каро (SO_5^{2-}). Из растворов HBr элементарный бром выделяется при добавлении порошка послевзрывного $K_2S_2O_8$ и не выделяется, если добавлять его раствор. При прогреве и длительном хранении послевзрывного $K_2S_2O_8$ способность его к окислению бромидов исчезает.

Это указывает на то, что в процессе динамического сжатия в $K_2S_2O_8$ возникают неустойчивые образования — ионы и радикалы со свободными валентностями. При растворении послевзрывного $K_2S_2O_8$ происходит, очевидно, рекомбинация неустойчивых образований и окислителей с восстановителями. Из рентгенограмм следует, что часть $K_2S_2O_8$ в послевзрывном сплаве сохраняется, остальные линии рентгенограммы связаны с образовавшимися K_2SO_4 , $K_2S_2O_7$, а также $K_2S_2O_3$, $K_2S_2O_5$. Параллельно с изучением послевзрывных образцов проведено ИК-спектроскопическое исследование $K_2S_2O_8$, подвергнутого термическим воздействиям в различных условиях (рис. 2). Интерпретация ИК-спектров кислородных соединений серы приведена в работах [7–13]. ИК- и КР-спектры исходного $K_2S_2O_8$ находятся в полном согласии с данными этих работ.

Сильная узкая полоса при 595 см^{-1} , соответствующая деформационному колебанию группы SO_3 в ионе $S_2O_8^{2-}$, и сильные широкие полосы 693 , 715 и $1270\text{—}1315\text{ см}^{-1}$, характеристические для группы $S_2O_8^{2-}$, присутствуют в спектрах послевзрывных образцов, что согласуется с химическими и рентгенографическими данными и свидетельствует о частичном сохранении $K_2S_2O_8$ при взрывном воздействии. Усиление и уширение полосы при 595 см^{-1} по сравнению с исходным образцом, по-видимому, объясняется образованием несвязанных между собой групп SO_4^{2-} , имеющих в этой области спектра сильную полосу поглощения. Полосы при 693 и 715 см^{-1} связаны с колебаниями перекисной группы и поэтому наиболее чувствительны к внешним воздействиям. Все названные полосы чувствительны также к термическим воздействиям, особенно выше 200°C , когда очень быстро происходит разложение персульфата.

Вместо сильной узкой полосы при 1060 см^{-1} , соответствующей валентному асимметричному колебанию цепочки $S\text{—}O\text{—}O\text{—}S$, после динамического обжатия появляются сильные узкие полосы при 1050 , 1070 и 1100 см^{-1} , соответствующие колебаниям ионов SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$. У пиролитического $K_2S_2O_8$ эти полосы, но более слабые появляются только в том случае, если вещество нагрето в эвакуированной ампуле до начала разложения с последующей закалкой. Полосы при 455 , 617 , 855 , 876 и 1110 см^{-1} во взрывном $K_2S_2O_8$, вероятней всего, обусловлены образованием не связанных между собой групп SO_4^{2-} . Полоса при 455 см^{-1} соответствует деформационному колебанию иона SO_4^{2-} , активному в ИК-спектре из-за понижения его симметрии. В появлении довольно сильных полос при 855 и 876 см^{-1} проявляется специфика взрывного разложения $K_2S_2O_8$, связанная с его неравновесностью, так как эти полосы обусловлены колебаниями свободных ионов SO_4^{2-} , не входящих в состав пиросульфата. При термических воздействиях эти полосы (очень слабые) появляются только в том случае, если нагрев вещества ведется путем медленного повышения температуры до начала разложения в запаянных ампулах с последующей закалкой. Таким образом, при разложении $K_2S_2O_8$ под действием взрыва ассоциация продуктов в пиросульфат полностью произойти не успевает, причем свободный K_2SO_4 распределяется в объеме вещества неравномерно, что ведет к мозаичной картине его фотолюминесценции, аналогичной фотолюминесценции послевзрывных сульфида цинка или хлорида европия [3, 4]. Полоса при 1012 см^{-1} , по-видимому, соответствует полносимметричному валентному колебанию тетраэдра SO_4^{2-} , неактивному в ИК-спектрах, но проявляющемуся иногда под действием поля кристалла. Появление ее говорит о структурной неупорядоченности получающегося при взрыве сплава. При термических воздействиях эта полоса очень слаба, она появляется только вместе с полосами при 855 и 875 см^{-1} . Полосы при $740\text{—}750$ и 799 см^{-1} обусловлены образованием $K_2S_2O_7$ и присутствуют как в послевзрывных, так и в пиролитических образцах $K_2S_2O_8$. Однако их интенсивность сильно колеблется в зависимости от условий проведения взрывного воздействия из-за конкуренции образования сульфата или пиросульфата при разложении. Следует отметить, что при прогреве послевзрывных образцов наблюдается рост интен-

сивности этих полос параллельно ослаблению полос при 855 и 876 см^{-1} , что объясняется упорядочением сплава и ассоциацией сульфата с SO_3 в пиросульфат. Слабые полосы при 404 и 433 см^{-1} присутствуют только в после-взрывных образцах, отсутствуют в пиролитических и исчезают при прогреве после-взрывных образцов. Расположены эти полосы в области валентных колебаний групп $-\text{S}-\text{S}-$ и деформационных колебаний групп $[\text{SO}_3]^{2-}$ и $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$.

Полосы при 522 и 565—585 см^{-1} , вероятнее всего, соответствуют вырожденным деформационным колебаниям SO_3 , так как они присутствуют и во взрывных, и в пиролитических образцах. Понижение симметрии этой группы снимает вырождение колебания ($\text{O}-\text{S}-\text{O}$) в SO_3 и ведет к расщеплению полосы. В этой же области спектра расположено валентное колебание группы $-\text{S}-\text{S}-$ иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Полоса при 617 см^{-1} во взрывных образцах, по-видимому, в отличие от пиролитических, где она принадлежит иону SO_4^{2-} , обусловлена колебаниями ионов SO_3^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, поскольку при осторожном прогреве обжаренных образцов, когда концентрация этих ионов уменьшается, наблюдается сильное ослабление этой полосы. Полосу при 890 см^{-1} можно отнести к колебаниям иона SO_3^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$. Полосы при 1012, 1070, 1100 и 1180—1195 см^{-1} не характерны для пиролитических образцов и их интенсивность уменьшается при прокаливании взрывных образцов. Расположены эти полосы в области колебаний ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$.

Таким образом, данные ИК-спектров поглощения $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, подвергнутого взрывному воздействию, согласуются с рентгенографическими и химическими измерениями и вместе с тем показывают довольно четкое различие взрывных и пиролитических образцов. Это различие проявляется в следующих особенностях взрывных образцов $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: а) структура образующегося сплава сильно не упорядочена, что приводит к снятию вырождения и запрета на активность в ИК-области многих колебаний ионов и вызывает соответствующее усложнение спектров; б) при взрывном воздействии преобладает распад вещества по схеме: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, причем K_2SO_4 и SO_3 не успевают соединиться в пиросульфат и, таким образом, распад отличается от пиролитического разложения вещества; в) ИК-спектры после-взрывных образцов, как и их рентгенограммы, говорят о наличии в них таких полиитонатов, как $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, а также ионов SO_3^{2-} . В их наличии, в частности, проявляется специфика взрывного воздействия в отличие от термического. Присутствием именно этих ионов объясняются, по-видимому, восстановительные свойства взрывных образцов $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и наличие сернистой кислоты в их растворах. Отметим, что столь малоустойчивое вещество, каким является $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, удается практически полностью сохранить без разложения при взрывном воздействии путем повышения степени заполнения ампул до 100%. Более того, если $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ облучить γ -лучами Co^{60} , под действием которых он окрашивается в фиолетовый цвет, и подвергнуть взрывному воздействию в ампуле, заполненной на 100%, то окраска вещества не исчезает, хотя в спектре поглощения наблюдаются значительные изменения (рис. 3).

Исследования показали, что после-взрывные образцы $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ уже при

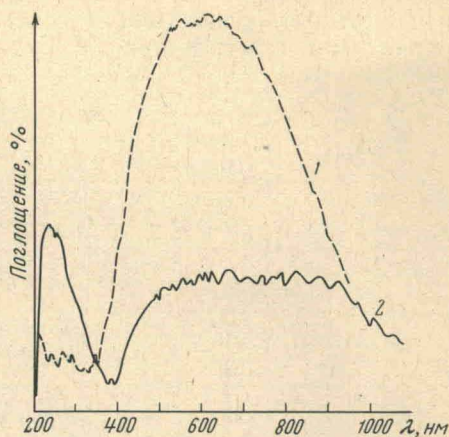


Рис. 3. Спектры поглощения $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 1 — облученного γ -лучами Co^{60} (12 Мрад), 2 — облученного и подвергнутого взрывному воздействию (эталон сравнения — неразложенный $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

комнатной температуре дают сигнал ЭПР, состоящий из асимметричной полосы, характерной для перекисных радикалов, и четырех примерно симметричных линий (рис. 4 а). Этот сигнал не зависит от условий проведения взрывного воздействия — от материала контейнера и его топографии, от величины заряда ВВ. Сигнала ЭПР нет при $V_i / V_0 < 0,4$, когда вещество полностью разлагается; при $V_i / V_0 = 0,4$ сигнал наблюдается в виде широкой одиночной полосы (рис. 4 в) только для вещества, находящегося в верхней части ампулы; при $V_i / V_0 > 0,4$ (в том числе и при $V_i / V_0 = 1$,

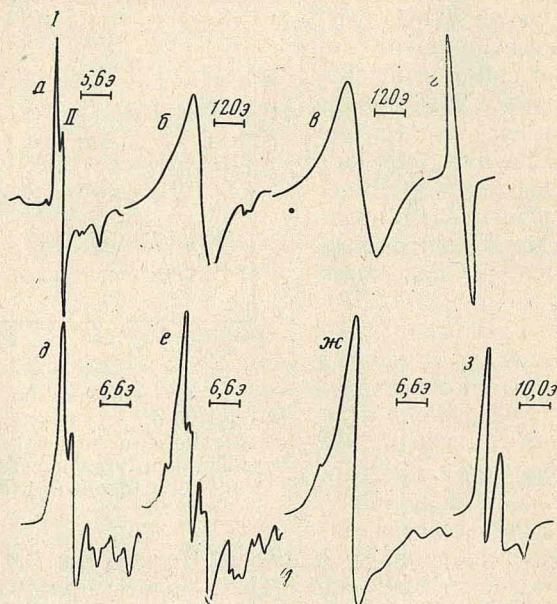


Рис. 4. Спектры ЭПР $K_2S_2O_8$ при $T = 77^\circ K$: а — послевзрывной образец, $I - g \approx 2,0041$, $II - g \approx 2,0039$, $\Delta H = 14$ э; б — послевзрывной образец, прогретый при $T \approx 200^\circ C$; в — образец из верхней части контейнера при $V_i / V_0 = 0,4$; г — послевзрывной образец, облученный рентгеновыми лучами; д — образец, облученный γ -лучами, $g \approx 2,004$, $\Delta H = 9,7$ э; е — образец, облученный рентгеновыми лучами, $g \approx 2,004$, $\Delta H = 9,8$ э; ж — образец, облученный и прогретый при $T \approx 200^\circ C$; з — образец, облученный γ -лучами и ударно-сжатый, $g \approx 2,0088$, $\Delta H = 9,5$ э

когда вещество, по данным химических, рентгенографических и ИК-спектроскопических измерений, изменений не претерпевает) неизменно регистрируется сигнал ЭПР в том виде, в каком он представлен на рис. 4 а. Парамагнитные центры обладают значительной термостабильностью и только при температуре разложения $K_2S_2O_8$ ($\sim 210^\circ C$) исчезают. Это ведет к замене сложного сигнала ЭПР на широкий синглет с g -фактором, близким к двум (рис. 4 б), который исчезает при прокаливании вещества примерно при $400^\circ C$. Этот процесс соответствует, по-видимому, распаду сложных парамагнитных центров при $\sim 200^\circ C$. Одиночный, еще более стабильный сигнал обусловлен, вероятно, кислородом, стабилизированным в матрице сплава.

Синглет с $g \approx 2,004$ в работах по спектрам ЭПР облученных сульфатов [14, 15] связывают с ион-радикалами SO_3^- , обладающими высокой термостабильностью. Четыре симметричных линии, по данным работ [15, 16], обусловлены сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона ион-радикала SO_3^- с атомами S^{33} ($I = 3/2$). Также возможно наличие радикалов SO_4^- [15, 17] и $S_2O_3^-$ [18].

УДК 66.084. + 541.124 + 534.29

М. А. МАРГУЛИС, А. Н. МАЛЬЦЕВ

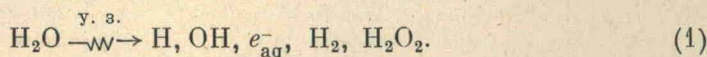
О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Fe(III) В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

Для выяснения механизма инициируемой ультразвуком реакции восстановления центрального иона Fe(III) в растворах $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ исследовано влияние концентрации ионов водорода, $C_2O_4^{2-}$ и α, α' -дипиридила на кинетику этого процесса.

В присутствии Ar осуществляется полное превращение $[Fe(III)] \rightarrow [Fe(II)]$, однако начальная скорость восстановления Fe(III) в атмосфере аргона в пять раз меньше, чем в атмосфере кислорода. В атмосфере O_2 при увеличении кислотности уменьшается не только начальная скорость восстановления, но и стационарная концентрация $[Fe(II)]$, а в атмосфере Ar и H_2 влияние кислотности заметно снижается. При отсутствии в озвучиваемом растворе α, α' -дипиридила в атмосфере различных газов количество образующихся ионов Fe(II) весьма мало. В присутствии большого избытка оксалатных ионов скорость восстановления Fe(III) несколько уменьшается.

Рассмотрены реакции радикальных (OH , H , e_{aq}^-) и молекулярных (H_2O_2 и H_2) продуктов ультразвукового расщепления молекул воды с веществами, присутствующими в растворе. Обсуждается возможный механизм окислительно-восстановительных процессов, инициируемых ультразвуковыми волнами, в атмосфере инертных газов, водорода и кислорода.

Возникновение химических реакций в водных растворах под действием ультразвуковых волн большинство исследователей связывает с явлением кавитации [1-4]. Процессы зарождения, роста, пульсации и захлопывания кавитационных пузырьков являются эффективным механизмом концентрации энергии акустических колебаний сравнительно небольшой плотности в энергию с весьма высокой локальной плотностью, которая выделяется в момент исчезновения пузырька [3-5], приводя к таким энергоемким процессам, как сонолюминесценция и звуко-химические реакции. Этой энергии бывает достаточно для расщепления молекул воды внутри кавитационной полости на радикалы H и OH , которые после частичной рекомбинации переходят в раствор и реагируют с растворенным веществом [6]. Сравнительно недавно было показано [7], что в результате процессов ионизации в кавитационной полости в поле ультразвуковых волн образуются также гидратированные электроны, и общую схему ультразвукового разложения молекул воды можно представить в следующем виде:



При воздействии ультразвуковых волн первичные элементарные процессы осуществляются в газовой фазе (внутри кавитационной полости). Поэтому, в отличие от фотолиза или радиолiza водных растворов, на протекание звуко-химических реакций оказывают влияние не только химически активные, но и инертные газы, которые, проникая в кавитационный пузырек на стадии его роста, участвуют в передаче энергии возбуждения

Обращает на себя внимание сходство спектров ЭПР послевзрывных и облученных γ - и рентгеновыми лучами образцов $K_2S_2O_8$ (рис. 4). Отличие состоит в различной ширине линий и перераспределении их интенсивностей. Сложный сигнал ЭПР облученных образцов при $\sim 210^\circ C$, когда разрушается и само вещество, и центры окраски, тоже заменяется более широким одиночным сигналом с g -фактором, близким к двум. При этом нужно отметить, что спектры ЭПР облученных образцов, в отличие от послевзрывных, при температуре кипящего азота значительно усложняются. Возможно, взрывное и радиационное воздействия приводят к образованию одинаковых парамагнитных центров, но в различных концентрациях. Отличие окружения центров в этих образцах, очевидно, влияет на их форму. Образование парамагнитных центров в $K_2S_2O_8$, подвергнутом термическим воздействиям различными способами, обнаружено не было. Возможно, образованием радикалов в достаточно большой концентрации при действии взрыва на $K_2S_2O_8$ и объясняется образование полиитионатов, поскольку для их образования в равновесных условиях требуется преобладание энергетического фактора над энтропийным, а роль последнего, как известно, сильно возрастает с повышением температуры.

Институт теплофизики
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила
10 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Бацанов, Инж.-физ. ж., 12, 104 (1967); Изв. СО АН СССР, № 4, 22 (1967).
2. С. С. Бацанов, С. С. Дербенева, А. А. Дерибас, Е. В. Дулепов, И. В. Костырева, С. А. Кутюлин, В. М. Нигматуллина, И. Г. Юделевич, Физика горения и взрыва, 2, 140 (1966).
3. С. С. Бацанов, А. И. Лапшин, Физика горения и взрыва, 3, 441 (1967).
4. С. С. Бацанов, А. И. Лапшин, И. А. Овсянникова, Ж. структ. химии, 10, 268 (1969).
5. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, Научн.-техн. проблемы горения и взрыва, 1, 103 (1965).
6. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, Л., Госхимиздат, 1947.
7. F. A. Miller, C. H. Wilkins, Analyt. Chem., 24, 1253 (1952).
8. F. A. Miller, G. L. Carlson, F. F. Bentley, W. H. Jones, Spectrochim. acta, 16, 135, 235 (1960).
9. A. Simon, H. Richter, Z. anorgan. und allgem. Chem., 315, 196 (1962).
10. K. Omori, T. Kubo, J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. and Econ. Geologists, 46, 223 (1961).
11. М. В. Ахманова, И. Е. Михайленко, В сб.: Радиационная физика, IV. Ионные кристаллы, Рига, «Зинатне», 1966, стр. 107.
12. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., «Мир», 1966.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, М., Изд-во иностр. лит., 1963.
14. В. В. Громов, Л. Г. Карасева, В сб.: Радиационная физика, IV. Ионные кристаллы, Рига, «Зинатне», 1966, стр. 49.
15. В. И. Спицын, В. В. Громов, Л. Г. Карасева, В сб.: Радиоспектроскопия твердого тела, М., Атомиздат, 1967, стр. 401.
16. G. W. Chartry, A. Horsfield, J. R. Morton, J. R. Rowlands, D. S. Whiffen, Molecular. Phys., 5, 233 (1962).
17. R. L. Eager, D. S. Mahadevarra, Canad. J. Chem., 41, 2106 (1963).
18. М. И. Самойлович, А. И. Новожилов, Зап. Всесоюзн. минералогического об-ва, сер. II, 94, 740 (1965).