

## Продукты термического разложения перхлората гуанидиния

Р.Н.Исаев, Ю.А.Захаров, Н.И.Орин

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Термическое разложение перхлората гуанидиния (ПГ) изучено недостаточно, публикации по этому вопросу ограничены работами [1-7]. Авторы работы [4] изучили некоторые физико-химические свойства ПГ, в работах [1,6] дан состав продуктов термического разложения, в [1,5,7] предложены варианты механизмов термического разложения, а в [3] изучено влияние добавок на время задержки вспышки ПГ.

Приведенные в [1] и [2] сведения о составе продуктов термического разложения ПГ несколько отличаются друг от друга по азот- и хлорсодержащим продуктам и поэтому требуют уточнения. Не совпадают и точки зрения авторов [1] и [5] по вопросу о характере начальной стадии разложения ПГ.

Целью настоящей работы является уточнение состава конечных продуктов (в основном газообразных) и идентификация промежуточных продуктов термического распада ПГ.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Продукты термического разложения анализировались масс-спектрометрически с использованием масс-спектрометров МХ-1302 и МИ-1305 по двум различным методиками.

В первом случае ПГ разлагался в специально сконструированном реакционном сосуде, являющимся частью напускной системы масс-спектрометра МХ-1302 [8]. Газообразные продукты разложения через специальную диафрагму, обеспечивающую молекулярное натекание, поступали в анализатор прибора; одновременно с анализом, манометрически (используя

манометр Бурдона ) наблюдали за кинетикой распада ПГ. В этом случае регистрируются конечные продукты разложения, в том числе и те, которые являются результатом последующих вторичных взаимодействий между выделившимися газами, газообразными и твердыми продуктами термораспада. Анализ продуктов термораспада проводился как по ходу разложения при одной фиксированной температуре, так и в зависимости от температуры при одной степени превращения.

Во-втором случае ПГ разлагался непосредственно в "печном" ионном источнике масс-спектрометра МИ-1305 [9]. Газообразные продукты разложения как конечные, так и промежуточные, регистрировались прибором.

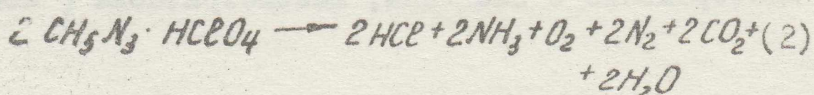
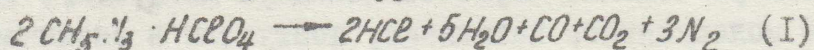
Условия термораспада в этом случае таковы ( низкие давления  $2 \cdot 10^{-6}$  тор. малые навески ПГ  $10^{-3}$  г., постоянное вакуумирование источника ), что вероятность вторичных реакций продуктов между собой, а также реакций продуктов разложения ПГ с ПГ становится незначительной.

Режимы работы были следующими: на МХ-1302 ускоряющее напряжение  $U_y = 1,5$  кв., ионизирующее напряжение  $= 70$  в., ток эмиссии  $i = 2$  ма, навеска вещества  $\sim 200$  мг; на МИ-1305,  $U_y = 4$  кв.,  $U_i = 50$  в.,  $I = 1,5$  ма.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.

Анализ на МХ-1302 показал, что основными газообразными продуктами термического разложения ПГ в области температур  $280-480^\circ\text{C}$  являются ( табл. I ):  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CN}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CN}_3\text{H}_5$ , наряду с которыми в небольших количествах присутствуют  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Установленный нами качественный состав продуктов по большинству компонент идентичен составам продуктов, сообщаемым в работах [1,6]. Однако, в дополнение к найденным в [1] нами в продуктах обнаружены окислы азота, цианамид и гуанидин.

Глазнер и Маковки [1] изменение качественного состава продуктов разложения ПГ с увеличением температуры разложения представляют 2 следующими уравнениями:



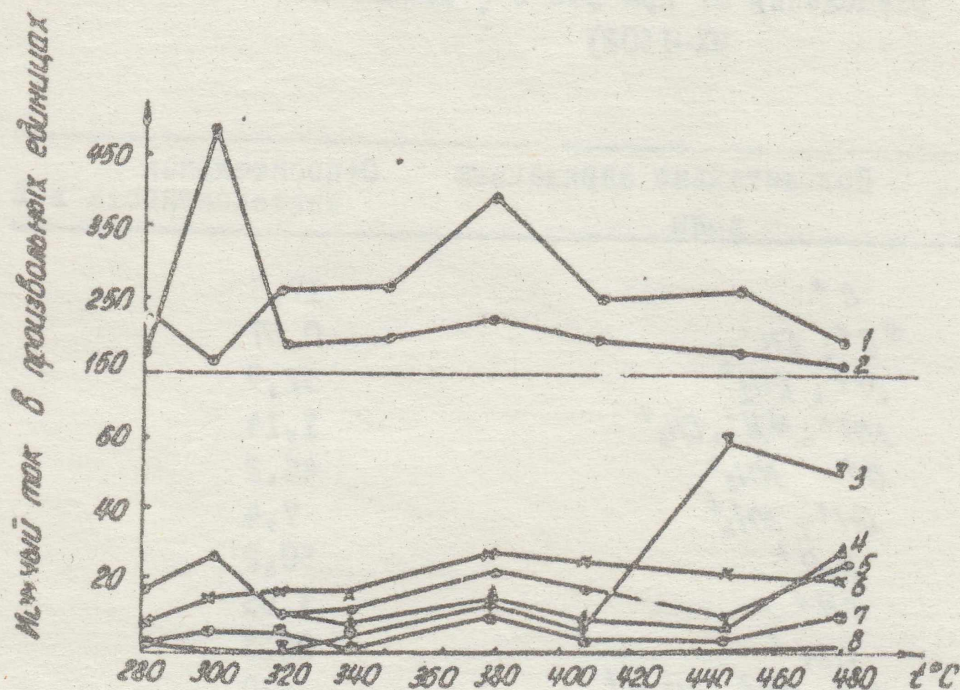


Рис. I. Зависимость содержания продуктов разложения перхлората гуанидиния от температуры.

- |                                       |                                      |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. N <sub>2</sub> и CO                | 5. HCl                               |
| 2. N <sub>2</sub> O и CO <sub>2</sub> | 6. H <sub>2</sub> O                  |
| 3. CN <sub>2</sub> H <sub>2</sub>     | 7. CN <sub>3</sub> H <sub>5</sub>    |
| 4. O <sub>2</sub>                     | 8. NH <sub>3</sub> и NO <sub>2</sub> |

Результаты проведенных нами опытов не подтвердили мнение авторов [1]: качественный состав продуктов остается неизменным как с увеличением степени разложения при одной температуре, так и с увеличением температуры при одной степени разложения ( $\sim 15\%$ ; (рис. I)).

При неизменном составе, по ходу термораспада фактически не меняется и относительное содержание отдельных компонент, что может говорить о неизменности механизма на всем протяжении процесса. Относительное содержание компонент при разных температурах распада несколько меняется (рис. I), но характер этих

Таблица I

Масс-спектр газообразных продуктов термического  
разложения ПГ при 350°C ( анализ на  
МХ-1302)

| $m/e$ | Положительно заряженные<br>ионы               | Относительная<br>интенсивность в % |
|-------|---|------------------------------------|
| 12    | $C^+$   | 17,5                               |
| 13    | $^{13}C^+$ ; $CH^+$                           | 0,57                               |
| 14    | $N^+$ ; $CH_2^+$                              | 32,9                               |
| 15    | $NH^+$ ; $^{15}N^+$ ; $CH_3^+$                | 1,14                               |
| 16    | $O^+$ $NH_2^+$                                | 46,2                               |
| 17    | $OH^+$ ; $NH_3^+$                             | 7,4                                |
| 18    | $H_2O^+$                                      | 30,2                               |
| 26    | $CN^+$  | 3,95                               |
| 27    | $CHN^+$                                       | 22,3                               |
| 28    | $N_2^+$ ; $CO^+$ ; $CH_2N^+$                  | 670                                |
| 29    | $^{13}CO^+$ ; $^{13}CH_2N^+$ ; $CH_2^{15}N^+$ | 9,25                               |
| 30    | $NO^+$  | 74,5                               |
| 32    | $O_2^+$                                       | 100                                |
| 35    | $^{35}Cl^+$                                   | 2,26                               |
| 36    | $H^{35}Cl^+$                                  | 6,5                                |
| 37    | $^{37}Cl^+$                                   | 0,57                               |
| 38    | $H^{37}Cl^+$                                  | 2,26                               |
| 40    | $CN_2^+$                                      | 0,57                               |
| 41    | $CHN_2^+$                                     | 1,5                                |
| 42    | $CH_2N_2^+$                                   | 3,11                               |
| 43    | $^{13}CH_2N_2^+$                              | 0,85                               |
| 44    | $CO_2^+$ ; $N_2O^+$                           | 678                                |
| 45    | $^{13}CO_2^+$ ; $^{15}NNO^+$                  | 7,4                                |
| 46    | $NO_2^+$                                      | 2,54                               |
| 59    | $CN_3H_5^+$                                   | 6,5                                |
| 60    | $^{13}CN_3H_5^+$ ; $C^{15}NN_2H_5^+$          | 0,26                               |

кменений не отвечает требуемому из предположения [I] о параллельном протекании реакций (1) и (2) и относительной роли их при разной температуре.

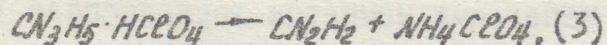
Анализ продуктов при разложении ПГ в ионном источнике МИ-1305 позволил обнаружить дополнительные продукты термораспада ПГ, которое не анализируется на МХ-1302. К числу их относятся:  $CCl_2$ ,  $NH_4CCl$ ,  $C_3N_6H_6$ ,  $HCCO_4$  и окислы хлора  $CClO$ ,  $CClO_2$ ,  $CClO_3$  (табл. 2). Наличие в продуктах разложения меламина  $C_3N_6H_6$  позволяет утверждать, что в установленном в [I] процессе конденсации цианамида основным продуктом является лишь меламин, а не смесь органических оснований — типа меллон, мелам, аммелин, как предполагалось авторами [I].

Отсутствие хлора в продуктах разложения, анализируемых на МХ-1302, по-видимому, обусловлено участием его в реакциях окисления аммиака и цианамидов (наряду с кислородом и окислами хлора).

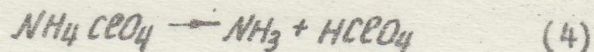
#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

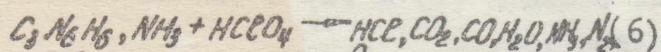
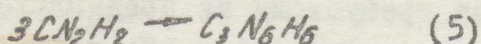
Как уже сообщалось выше, установленный нами состав продуктов термического разложения ПГ по большинству компонентов совпадает с данными Глазнера и Маковки [I]. Различие состоит в том, что нами среди продуктов найдены окислы азота (наряду с  $N_2$ )  $NH_4CCl$ ,  $CCl_2$ ,  $CN_2H_2$  и  $CN_3H_5$ . Образование окислов азота при термическом разложении ПГ следует ожидать, так как окисление аммиака (возможно, и  $CN_2H_2$ ,  $CN_3H_5$ ,  $C_3N_6H_6$ ) происходит, по-видимому, гетерогенно — в объеме жидкой фазы (ПГ разлагается в расплавленном состоянии) или на её поверхности. В таком случае продуктами окисления  $NH_3$  являются азот и его окислы, причем с увеличением температуры количество последних увеличивается [10].

Предложенная в [I] схема термического разложения ПГ предлагает в качестве первичной стадии реакции разрыва связи внутри катиона:

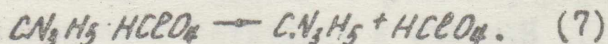


Далее по этой схеме образующийся ПХА термически разлагается на аммиак и хлорную кислоту, последняя окисляет  $NH_3$ , цианамид и продукты конденсации его до конечных продуктов:





Нами [7] на основании данных масс-спектрометрии продуктов термоллиза ПГ в отличие от [5] в качестве первичной стадии предложен протонный переход с образованием хлорной кислоты и гуанидина:



Этот процесс предложен как первичный при термораспаде и сублимации ПГ в работе [II]. В недавно же опубликованной работе [5] авторы считают, что по реакции (7) распадается 2/3 ПГ, по схеме Глазнера и Маковки - лишь 1/3 ПГ.

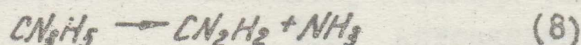
Данные настоящей работы подтверждают, что разложение ПГ происходит преимущественно по реакции (7). Этому соответствует обнаружение в качестве промежуточных и конечных продуктов термораспада ПГ гуанидина и хлорной кислоты (табл. I, 2).

Далее, изучение термостабильности, дериватсграфический анализ и масс-спектрометрия продуктов термораспада сублимата, образующегося при разложении ПГ, показали идентичность свойств сублимата и исходного ПГ.

На основании этого можно считать, что сублимат состоит преимущественно (или полностью) из ПГ.

Наконец, ожидаемое из общих соображений (и подтвержденное в [II]) подобие термораспадов аминов хлорной кислоты также позволяет в качестве основной предложить реакцию (7), поскольку переход протона в качестве первой стадии термораспада ПГА убедительно показан различными методами в ряде работ.

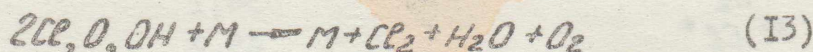
Конкурирующей с сублимацией является реакция термораспада гуанидина:



Наличие в продуктах разложения ПГ цианмида и аммиака, низкая термостабильность  $\text{CN}_3\text{H}_5$  (разлагается при  $+250^\circ\text{C}$ ), а также установленное в [II] соотношение:  $\frac{\text{NH}_3}{\text{HClO}_4} \approx 1$  (справедливо для начальных моментов термораспада) позволяет считать вероятным протекание реакции (8).

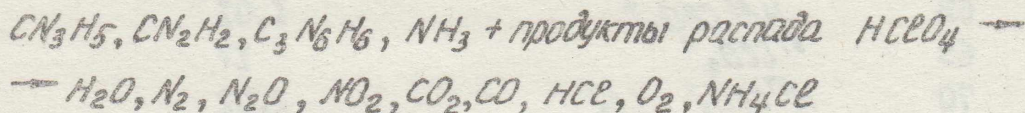
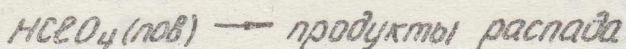
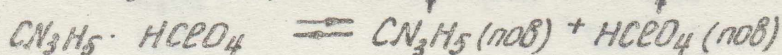
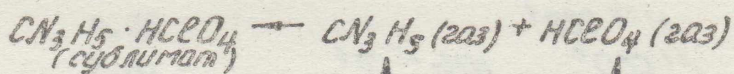
Часть цианмида конденсируется по реакции (5).

Вторым процессом, по-видимому, конкурирующим с образованием сублимата ПГ, может быть термораспад хлорной кислоты. Характер и закономерности протекания его в этом случае нам неизвестны; можно предположить ( по аналогии с термораспадом ПХА [13] ), что распад  $HClO_4$  протекает гетерогенно по схеме [14], с образованием в качестве промежуточных продуктов окислов хлора, которые и фиксируются в масс-спектре ПГ ( табл. 2 )



Продукты распада  $HClO_4$  окисляют, видимо, также гетерогенно ( см. выше ) аммиак, гуанидин, цианамид и продукты конденсации последнего.

Приведенные соображения позволяют предложить, таким образом, в качестве вероятной следующую схему термического разложения ПГ;



Ряд вопросов, касающихся предлагаемой схемы ( вероятность протекания параллельной реакции (4), характер термораспада  $HClO_4$ , возможность реакции продуктов с самим ПГ и другие) требуют дальнейшей экспериментальной проверки и уточнения.

Таблица 2

Состав газообразных продуктов термоллиза ПГ-  
(разложение в ионном источнике МИ-1305 при 350°C)

| m/e | Положительно-заряженные ионы      | Относительная интенсивность % |
|-----|-----------------------------------|-------------------------------|
| 12  | $C^+$                             | 3,8                           |
| 13  | $^{13}C^+$ ; $CH^+$               | 0,02                          |
| 14  | $N^+$ ; $CH_2^+$                  | 13,6                          |
| 15  | $^{15}N$ ; $NH^+$ ; $CH_3^+$      | 0,92                          |
| 16  | $O^+$ ; $NH_2^+$ ; $CH_4^+$       | 15,7                          |
| 17  | $NH_3^+$ ; $OH^+$                 | 50                            |
| 18  | $H_2O^+$                          | 92                            |
| 28  | $N_2^+$ ; $CO^+$ ; $CH_2N^+$      | 105,1                         |
| 30  | $NO^+$ ; $CH_4N^+$                | 64,7                          |
| 32  | $O_2^+$                           | 38,1                          |
| 35  | $^{35}Ce^+$                       | 65,2                          |
| 36  | $H^{35}Ce^+$                      | 268                           |
| 37  | $^{37}Ce^+$                       | 21,6                          |
| 38  | $H^{37}Ce^+$                      | 85                            |
| 42  | $CN_2H_2^+$                       | 60,5                          |
| 44  | $CO_2^+$ ; $N_2O^+$ ; $CH_4N_2^+$ | 100                           |
| 51  | $^{35}CeO^+$                      | 41                            |
| 52  | $H^{35}CeO^+$                     | 28,4                          |
| 53  | $^{37}CeO^+$ ; $NH_4^{35}Ce^+$    | 18,3                          |
| 54  | $H^{37}CeO^+$                     | 5,7                           |
| 55  | $NH_4^{37}Ce^+$                   | 0,37                          |
| 59  | $CH_5N_3^+$                       | 2,53                          |
| 60  | $^{13}CH_5N_3^+$                  | 0,47                          |
| 67  | $^{35}CeO_2^+$                    | 55,9                          |
| 68  | $H^{35}CeO_2^+$                   | 1,01                          |
| 69  | $^{37}CeO_2^+$                    | 17                            |
| 70  | $H^{37}CeO_2^+$ ; $Ce_2^+$        | 2,02                          |
| 72  | $^{35}Ce^{37}Ce^+$                | 1,4                           |
| 74  | $^{37}Ce^{37}Ce^+$                | 0,23                          |
| 83  | $^{35}CeO_3^+$                    | 2,63                          |
| 84  | $H^{35}CeO_3^+$ ; $C_2N_4H_4^+$   | 0,95                          |
| 85  | $^{37}CeO_3^+$                    | 0,87                          |
| 86  | $H^{37}CeO_3$                     | 0,316                         |



|     | Положительно-заряженные ионы | Относительная интенсивность<br>в % |
|-----|------------------------------|------------------------------------|
| I00 | $H^{35}SO_4^+$               | 0,28                               |
| I02 | $H^{37}SO_4^+$               | 0,107                              |
| I26 | $S_3 N_6 H_6^+$              | 0,31                               |
| I59 | $C^{12}N_3H_5 \cdot HSO_3H$  | 0,06                               |
| I61 | $C^{13}N_3H_5 \cdot HSO_3H$  | 0,02                               |

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Glasner, A. Makovsky *J. Chem. Soc.* 182 (1953).
2. A. Glasner, A. Makovsky *Bull. technol. council of Israel* 3, 69 (1953).
3. A. Glasner, A. Makovsky *J. Chem. Soc.* 1306 (1954).
4. Л.В. Титова, В.Я. Росоловский, *Ж. неорганической химии*, 10, 446 (1965).
5. В.В. Болдырев и др. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 3, 696 (1969).
6. Р.Н. Исаев и др. *Изв. ТПИ*, 199, 689 (1969).
7. Ю.А. Захаров, Р.Н. Исаев. *Сб. Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по механизму и кинетике хим. реакций в твердой фазе*, г. Новосибирск, 1969, стр. 13.
8. Р.Н. Исаев, Ю.А. Захаров, В.В. Бордачев, *Ж. физ. хим.*, 41, 2398 (1967).
9. А.Э. Рафальсон, А.М. Шерешевский, "Масс-спектрометрические приборы", Атомиздат, М., 1968, стр. 125.
10. Р.Н. Исаев, Ю.А. Захаров, В.В. Бордачев, *Ж. физ. хим.*, 44, 243, (1970).
11. Y. L. Mack, Y. B. Wilmot *J. Phys. Chem.* 71, 2155 (1967).
12. P. W. M. Jacobs, A. Russel-Jones. *AJAA Journal* 5, 274 (1967).
13. Р.Н. Исаев, Ю.А. Захаров (настоящий сборник).
14. J. D. Fisher *Trans. Far. Soc.* 63, 684 (1967).