

Diss. B 889

AZ AMMÓNÍUM-PERKLORÁT ÉS NÉHÁNY FÉM-PERKLORÁT  
TERMIKUS STABILITÁSÁNAK VIZSGÁLATA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Irta

és a József Attila Tudományegyetem  
Természettudományi Karához  
benyújtja

RASKÓ JÁNOS

Készült

a József Attila Tudományegyetem Általános és  
Fizikai Kémiai Intézetében

Szeged, 1972.

Diss. B 889



## Tartalomjegyzék

Bevezetés . . . . .	1 old.
Kísérleti rész . . . . .	15. old.
A kísérleti eredmények ismertetése . . . . .	22. old.
I. Idegen ionok hatása az AP termikus stabilitására . . . . .	22. old.
a.) Az ezüstion hatásának tanulmányozása . . . . .	22. old.
b.) A cinkion hatásának tanulmányozása . . . . .	23. old.
c.) A kalciumion hatásának tanulmányozása . . . . .	27. old.
II. Fém-amin-perklorátok termikus stabilitása . . . . .	31. old.
a.) Cink-tetramin-perklorát termikus stabilitása . . . . .	31. old.
b.) Kadmium-tetramin-perklorát termikus stabilitása . . . . .	36. old.
III. Az AP gázfázisú bomlásának katalizise . . . . .	40. old.
a.) Vizsgálatok előkezeletlen AP-tal . . . . .	41. old.
b.) Vizsgálatok előkezelt AP-tal . . . . .	43. old.
c.) A cink-oxid katalitikus hatásának részletes vizsgálata . . . . .	46. old.
IV. Az AP és disszociációs termékei fém-oxidokon történő adszorpciójának vizsgálata infravörös módszerrel . . . . .	49. old.
a.) Kísérletek cink-oxiddal . . . . .	50. old.
b.) Kísérletek nikkel-oxiddal . . . . .	52. old.
c.) Kísérletek réz-oxiddal . . . . .	54. old.
d.) Számítások a perklorásv-molekula geometriai viszonyairól . . . . .	54. old.
V. Az átmeneti fém-perklorátok termikus stabilitása . . . . .	60. old.
a.) Króm-perklorát . . . . .	64. old.
b.) Kobalt-perklorát . . . . .	72. old.
c.) Mangán-perklorát . . . . .	80. old.
d.) Nikkel-perklorát . . . . .	86. old.
e.) Réz-perklorát . . . . .	91. old.
f.) Vas-perklorát . . . . .	98. old.

VI. A bárium-perklorát bomlásának mechanizmusá-	
ról. . . . .	104. old.
a.) A BP DTA görbén jelentkező endoterm	
csucs értelmezéséhez. . . . .	106. old.
b.) A BP bomlási görbén jelentkező éles	
törésről. . . . .	110. old.
c.) A bárium-klorid hatása a BP bomlására. . . . .	111. old.
d.) A bárium-klorid hatása a bárium-klorát	
stabilitására. . . . .	114. old.
e.) A bárium-klorit termikus stabilitása	
bárium-klorid jelenlétében. . . . .	116/a old.
f.) A BP termikus stabilitása oxidok jelen-	
létében. . . . .	117. old.
A kísérleti eredmények értékelése . . . . .	120. old.
A kísérleti eredmények összefoglaló értékelése . . . . .	140. old.
Irodalom . . . . .	142/a old.

## Bevezetés

A szilárd anyagok termikus stabilitásának vizsgálatát a gyakorlati élet számos területe igényli. A katalizátorgyártás eddig ismert technológiái között jelentős helyet foglal el a szilárd anyagok bomlásával történő katalizátor-előállítás; s korunk egyik legdinamikusabban fejlődő tudományága, a rakétatechnika is felhasználja a szilárd anyagok bomlás- ill. robbanás-készségét.

A szilárd anyagok hőre bekövetkező bomlását, tudományos igénnyel fállépve, a század első harmadának végén kezdték vizsgálni. A szilárd anyagok reakciókészségének, bomlásra, ill. robbanásra való hajlamának értelmezését e kezdeti szakaszban topokémiai megfontolások uralták. Ennek az irányzatnak kiemelkedő képviselője volt GARNER, aki megalkotója és szellemi irányítója a szilárd anyagok kémiájára mindeddig legnagyobb hatást gyakorló u.n. bristoli iskolának. Ehhez az iskolához tartozott többek között TOMPKINS és JACOBS, akik tanítómesterükhöz méltóan a szilárd anyagok kémiájának legnevesebb tudósai. A topokémiai megfontolások legteljesebb összegezését is ez az iskola végezte el [W.E. GARNER: Chemistry of the Solid State, London, 1955.].

A topokémiai megfontolások lényegét célszerű az



általános reakció kapcsán értelmezni. Ebben a reakcióban

egy A szilárd anyag bomlás útján B szilárd és C gázalmaz-  
állapotú terméké alakul. (A vizsgált reakciók túlnyomó  
többsége ebbe a típusba sorolható.) A bomlás akkor indul  
meg, ha a szilárd kristály energiájának vándorlásával ked-  
vező körülmények alakulnak ki B képződésére. A B szilárd  
anyag képződésére nézve kedvező helyek kezdetben nem mu-  
tatnak eltérést a kiindulási A anyaghoz képest: az egyelő-  
re még kisméretű B magok az A anyag kristályrácsát megha-  
tározó konstansokat még nem haladják meg. A bomlás további  
lejátszódásával azonban egyre nagyobb és nagyobb B részecs-  
kék képződnek, amelyeknek méretei már az A anyagétól kü-  
lönböző kristályszerkezetet követelnek meg. A kristályban  
ennek megfelelően deformáció lép fel, amelyet általános-  
ságban feszülésnek ("strain") neveznek.

Az ezekben a pontokban szükségképpen felhalmozódott  
"extra" energiát ezzel a deformációval lehet kapcsolatba  
hozni.

A B anyag képződésére nézve kitüntetett pontokat,  
tehát azokat, ahol a bomlás megindul, reakciómagoknak  
(nukleoszoknak vagy csiráknak) nevezi az értelmezés.

A reakciómagok képződésének lehetősége elsősorban  
a kristályrács tökéletlensége által meglévő hibahelyeken  
(kation- vagy anion-hiány, intersticiális tömegpontok),  
valamint a kristálydiszlokációknál keresendő.

Az értelmezés szerint a reakciómagok kialakulását,  
mint a bomlás első fázisát, a reakciómagok továbbnövekedése,

majd a reakciómagok összenövése, átlapolódása követi.

Az értelmezés a bomlás e három, elméletileg levezetett fázisát szemléletesen rendeli hozzá a kísérletileg nyert részleges bomlás ( $\alpha$ )-idő( $t$ ) görbék szakaszaihoz ill. típusaihoz. A bomlási görbe kezdeti szakaszához (indukciós periódus) a magok képződését, a csaknem lineáris középső szakaszához (gyorsulási szakasz) a magok továbbnövekedését, a bomlási görbe utolsó, telítési szakaszához (letörési szakasz) pedig a magok átfedését rendeli. A hozzárendelés csak a leggyakoribb S-alaku (szigmoid) bomlási görbékre ilyen egyértelmű; gyakran az indukciós szakasz igen rövid (pl. higany-oxalát bomlási görbéje), vagy teljesen hiányzik (pl. litium-aluminium-hidrid bomlási görbéje); néhány esetben a tulajdonképpeni reakciót gázfejlődés előzi meg (pl. ólom-klorát bomlási görbéje). Az  $\alpha$ - $t$  görbék lefutása lényegesen módosulhat, ha bomlása során az anyag megolvad (pl. kálium-perklorát).

A topokémiai értelmezés jeles képviselői az előbb említett elméleti alapokról kiindulva matematikai módszerekkel irták le a reakciómagok képződését, továbbnövekedését és átfedését. Különös érdekük, hogy a matematikai modellezésben szoros kapcsolatot állapítottak meg elméleti alapjaik és a kísérletileg mérhető jellemzők között. Az általuk felfedezett törvényszerűségek (exponenciális törvény, Prout-Tompkins egyenlet, monomolekuláris letörési egyenlet, Avrami-Erofeyev egyenlet, contracting cube-formula, stb.) jelentőségét mi sem bizonyítja jobban, mint az, hogy alkalmazásuk napjainkban is elfogadott a szilárdfázisú reakciók

sebességi állandóinak kiszámításában.

A robbanásra hajlamos anyagok vizsgálatával kapcsolatban BOWDEN és YOFFE elméletileg új értelmezést közölt a szilárd anyagok termikus bomlására vonatkozóan. [F.P. BOWDEN, A.D. YOFFE: Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids, Cambridge, 1952.]

Az összegező közlemény az anyagoknak mechanikai hatásra (ütésre, dörzsölésre) bekövetkező robbanásáról szól. Alapvető kérdésként veti fel, hogy miképpen képes a mechanikai energia olyan gerjesztett állapotba hozni az anyagot, amely robbanás-hoz vezet.

Az egyik javasolt mechanizmus azt állapítja meg, hogy a mechanikai hatás a szilárd anyag molekuláinak közvetlen szakadását idézi elő, vagy pedig olyan feszülést hoz létre a kristályrácsban, ami gyors kémiai reakcióhoz vezet. Ezt az értelmezést "tribokémiai" mechanizmusként tartják számon.

BOWDEN és YOFFE korszerű módszerekkel elvégzett kísérletei azt bizonyítják, hogy ez a mechanizmus nem általános érvényű. A robbanást és bomlást szenvedő kristály felületének fényképe, elektronmikroszkópos felvételei, valamint felületi hőmérsékletének igen pontos mérésének eredményeiből úgy találták, hogy a robbanásra hajlamos anyagok többségénél a robbanás termikus eredetű.

A robbanás lejátszódásához a mechanikai energiának hővé kell alakulnia és az anyag kis körzetében koncentrálnia. A szilárd kristály kis körzetében felhalmozódott hő jelenti azokat a forró pontokat ("hot spots"), ahol a robbanás bekövetkezik. Ezek a forró pontok - meghatározásaik szerint -



igen kicsinyek, bár a molekuláris méreteket meghaladva,  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  cm-es átmérőjűek.

Megállapították, hogy a forró pontok képződése a következőkkel értelmezhető:

(i) az anyagban zárványként jelenlévő gázbuborékok adiabtikus összenyomódásával (főleg folyadékokban);

(ii) dörzsölésre bekövetkező forró pont képződhet: a) hátfelületen, b) a durva részecskék egyenetlenségein, c) a robbanásra hajlamos részecskék kristályainak összedörzsölésével;

(iii) a gyors mozgásban levő folyadék rétegeinek elcsuszásából termelődött hővel.

Mindkét elmélet, valamint a kísérletek is azt valószínűsítik, hogy a harmadik eset csak extrém feltételek mellett következik be, így csak az első kettőt érdemes a megfontolások tárgyává tenni.

Látható módon az ismertetett elméletek molekuláris, vagy azt csekély mértékben meghaladó méretek tartományában keresik a szilárd anyagok bomlásra való hajlamának az okát. A topokémiai megfontolás kristálykémiai okokra, a "tribokémiai" értelmezés kémiai kötések szakadására, a "hot spots" elmélet a hőenergia koncentrálódására vezeti vissza a szilárd anyagok bomlásra ill. robbanásra való hajlamát.

A szilárd anyagok elméletileg és gyakorlatilag egyaránt jelentős csoportja a klóroxisav-sók. A klóroxisav-sók fizikai-kémiai tulajdonságairól szóló ismereteket az utóbbi időben számos kutató tette teljesebbé. A vizsgálatoknak különösen az

adott nagy jelentőséget, hogy ezeket a vegyületeket gyakran alkalmazták a szilárd rakétahajtó anyagok oxidáló komponenseként.

Intézetünkben korábban igen élénk szakmai érdeklődést kiváltó kutatásokat végeztek a klóroxisav-sók termikus stabilitása, fizikai-kémiai tulajdonságainak megismerése érdekében. Részletesen megvizsgálták az ammónium-perklorát (továbbiakban AP) katalitikus bomlását (fém-oxidok jelenlétében [1-3], tanulmányozták az alkáli-klóroxisav-sók termikus stabilitását és fizikai-kémiai tulajdonságait [4-8], és a vizsgálatokat kiterjesztették néhány kétértékű fém perklorát-sójának termikus bomlására is [9].

A vizsgált klóroxisav-sók közül sajátságait tekintve egyik legérdekesebb - ez okból éppen a legrészletesebben vizsgált - modellanyag az AP.

Az AP fehér, kristályos anyag, melynek két kristálymódosulata ismeretes. A módosulatváltozás hőmérséklete  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ez alatt a hőmérséklet alatt a romboéderes, e fölött a köbös módosulat létezik. A módosulatváltozás, mint a későbbiekben látni fogjuk, jelentős hatással van a bomlás sebességére.

Az AP érdekes tulajdonsága, hogy lassu bomlása igen széles hőmérséklettartományban,  $200\text{-}430\text{ }^{\circ}\text{C}$  között vizsgálható. A bomlás jellegzetességei alapján a következő hőmérsékleti szakaszokra oszthatjuk e széles hőmérséklettartományt:

1.  $200\text{-}240$ ;
2.  $240\text{-}300$ ;
3.  $340\text{-}430$ ;
4.  $440\text{-}530\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  között az AP un. "alacsony hőmérsékletű" bomlása megy végbe,  $300\text{-}430\text{ }^{\circ}\text{C}$  között az un. "magas hőmérsékletű" bomlása játszódik le, míg  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  felett, a hőmérséklettől

függő indukciós periódus után, az AP felrobban. A bomlás teljes tartományában, a feltételezések szerint hőmérséklettől függő mértékben, az AP szublimációja is végbemegy.

Az alacsony és magas hőmérsékletű szakasz között a legélesebb különbség az, hogy  $300\text{ C}^\circ$  alatt az AP-nak csak kb. 30 %-a bomlik el, a visszamaradt anyag porózus szerkezetű AP.  $340\text{ C}^\circ$  felett az AP bomlása teljes, szilárd maradék nem képződik. Az alacsony hőmérsékletű szakaszt minden bizonnyal az AP  $240\text{ C}^\circ$ -on fellépő módosulatváltozása osztja ketté. A bomlás jellemzői a módosulatváltozás hőmérsékletén nagyobb mértékben változnak, mint ahogy azt a hőmérsékletváltozás hatásából várnánk.

Az AP bomlásmechanizmusának felderítése területén elsősorban BIRCUMSHAW és NEWMAN [10] közleményei tekinthetők alapvetőeknek. A szerzők véleménye szerint az AP bomlásában három folyamat játszhat döntő szerepet:

1. A perklorátion elektronjának az ammóniumionra való átcsuszását jelentő elektron-átviteli folyamat.
2. A perklórsav és ammónia képződésével járó proton-átviteli folyamat.
3. A perklorátion termikus bomlása, a Cl-O kötések szakadásával.

BIRCUMSHAW és NEWMAN feltételezték, hogy az AP  $200\text{--}300\text{ C}^\circ$  között az elektron-átviteli mechanizmus szerint bomlik el.

Ez a megállapításuk az AP termikus stabilitásának további vizsgálatára meghatározónak bizonyult. A kutatók nagyszámú közleményt jelentettek meg e megállapítás alapján értelmezett kísérleti eredményekkel. Intézetünkben a félvezető

oxidok hatását tanulmányozták az AP termikus stabilitására. A különböző vezetési típusu félvezető oxidok hatásának vizsgálata, úgy tűnt, egyértelmű bizonyítékokat adhat az elektronátviteli mechanizmus mellett, vagy ellen.

A kezdeti p-vezetőkkel elvégzett kísérletek eredményei a katalizátor elektromos sajátságainak döntő jelentőségét bizonyították [2, 3, 12, 13]. A félvezető oxidok esetében lehetőség volt arra, hogy a katalitikus reakció sebességét ugyanazon katalizátor elektron, ill. defektelektron koncentrációjának függvényében vizsgálják. Ezek az eredmények egyértelműen arra mutattak, hogy a katalizátor defektelektron sűrűségének, elektronátvevő képességének növelésével nő a reakció sebessége, amiből a perklorátgyök képződésének sebességmeghatározó szerepére következtettek.

Az AP bomlásmechanizmusának megállapítása szempontjából alapvető jelentőségű, hogy felderítsék a reakció 30 %-os átalakulás utáni leállásának okát. A jelenség értelmezésére feltételezték, hogy az AP bomlása a feszített mozaik-blokkok közötti anyagra korlátozódik és a reakció a mozaik-blokkok belsejébe nem tud behatolni [10, 11]. Az alacsony hőmérsékletű szilárdfázisú bomláshoz bizonyos fokú folyamatosság szükséges, ami a porózus szerkezetű maradékban nincs meg.

Mivel a magas hőmérsékletű bomlás aktiválási energiája lényegesen eltért az alacsony hőmérsékletűétől, joggal lehetett feltételezni, hogy a bomlás mechanizmusa is különbözik. BIRCUMSHAW és PHILLIPS [10] 400-445 C° között a folyamatra 73,4 kcal aktiválási energiát számított ki. Bár a szerzők a proton-átviteli mechanizmus lehetőségét figyelembe vették,

végeredményben azonban arra a következtetésre jutottak, hogy a sebességmeghatározó folyamat ebben a szakaszban a Cl-O kötés szakadása.

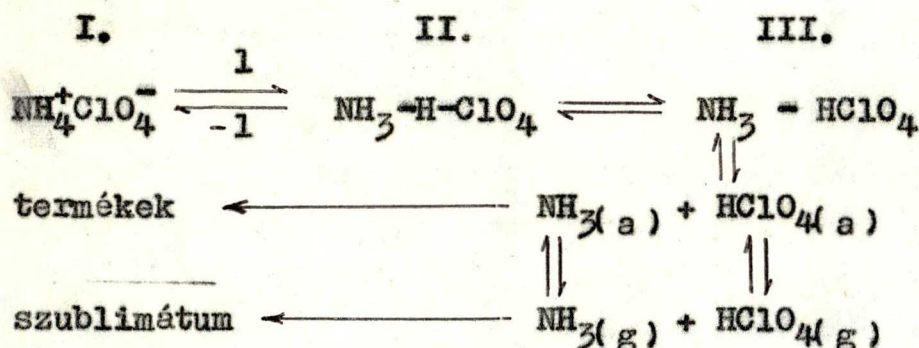
Ujabban közölt adatok [15, 16, 17, 18] egyértelműen azt bizonyítják, hogy széles hőmérséklettartományban az AP termikus bomlásának elsődleges termékei az



disszociációs reakcióban keletkező ammónia és perklórsav.

Az újabb kinetikai adatok azt bizonyították, hogy az AP alacsony és magas hőmérsékletű bomlásának, valamint szublimációjának aktiválási energiája azonos (30 kcal) érték.

JACOBS és RUSSEL-JONES [11] feltételezték, hogy mindhárom folyamat a proton-átviteli mechanizmus szerint megy végbe, az alábbi reakciósema által leírt módon:

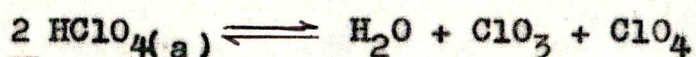


Ahol:

- I. AP ionpárt jelent a fél-kristály helyen,
- II. az átmeneti állapotot,
- III. a proton-átviteli folyamat végbemenetét jelenti.

Alacsony hőmérsékleten a bomlás gyorsabb, mint a szublimáció, ezért az ammónia és perklórsav adszorbeálódva marad a szilárd AP felületén és ott bomlik, ill. reagál el egymással.

A perklórsav bomlása feltehetően bimolekuláris folyamat:

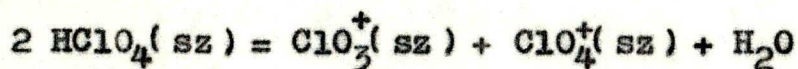


Az adszorbeálódott ammóniát az instabilis klór-oxidok bomlásából származó atomos oxigén, vagy maguk a klór-oxidok oxidálnák.

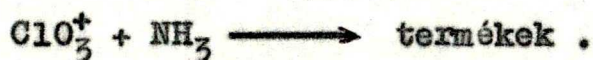
A szerzők feltételezik, hogy a perklórsav gyorsabban deszorbeálódik, mint az ammónia, ezért a reakció előrehaladásával a felület ammóniával telítődik, ami a reverzibilis disszociációs folyamat visszaszorulásához vezet. A szerzők nézete szerint ez okozza, hogy az AP bomlása alacsony hőmérsékleten 30 %-os átalakulás után leáll. Ezzel összhangban vannak azok a megfigyelések, melyek szerint ammónia bevezetésekor a bomlás mértéke tovább csökken.

300 C° felett a disszociációs folyamat jelentősebbé válik, az ammónia és a perklórsav a felületen való reakciójuk helyett a felületről deszorbeálódnak és a reakcióedény hideg részén újra egyesülnek (szublimáció).

WISE [24] szerint a proton-átviteli folyamatban képződött perklórsav bomlása, a salétromsavhoz hasonlóan, ionos terméket ad:



és az ammóniát a  $\text{ClO}_3^+$  oxidálja:



Ez, a bomlás számára döntő jelentőségű lépés, nézete szerint, csak az AP kristály megfelelő hibahelyein megy

végbe.

A proton-átvitel szerinti bomlás elfogadása ellenére WISE az AP bomlásának leállítását az eredeti BIRCUMSHAW-modellel értelmezi.

Fontos megállapítása, hogy a tiszta AP esetére vonatkozó, proton-átvitel szerinti bomlás elfogadása mellett, lehetségesnek tartja, hogy oxidok jelenlétében elektron-átviteli folyamat játszódik le.

MAYCOOK és PAI VERNEKER [45] a dotált AP reakcióképességének vizsgálata alapján a JACOBS által javasolt reakciómechanizmust túlzott egyszerűsítésnek tartják. A bomlás mértékének a különböző hőmérséklettartományban való eltérését az eltérő reakciómechanizmussal és az AP kristály különböző hibahelyszerkezetével magyarázzák. Nézetünk szerint  $250\text{ C}^\circ$  alatt változatlanul az elektron-átviteli mechanizmus szerint bomlik az AP, ami friss felületek létrejöttét kívánja meg. Ilyen hőmérsékleten viszont az AP kristályában Frenkel-típusú hibák képződnek, ami viszont nem eredményez friss felületet. Ennek következtében a bomlás megszűnik.  $300\text{ C}^\circ$  felett az AP Schottky hibákat tartalmaz, így a bomlás 100 %-ig végbe megy.

Az előbbieken ismertetett, az AP bomlásának mechanizmusára javasolt ellentétes álláspontok közül, úgy tűnik, hogy napjainkban a JACOBS-féle értelmezés az ál-

talánosabban elfogadott.

Akár az elektron-átvitel szerinti, akár a proton-átvitel szerinti reakciómechanizmust tekintjük, láthatjuk, hogy a szerzők a perklórsav köztiterméknek elég nagy jelentőséget tulajdonítanak. Feltételezéseik szerint a perklórsav könnyen bomlik tovább. Az újabb vizsgálatok viszont bebizonyították, hogy a perklórsav lényegesen stabilisabb anyag, mint azt korábban feltételezték [19-22].

A JACOBS-féle hipotézis, valamint a perklórsav stabilitására vonatkozó új adatok tették szükségessé az AP katalitikus bomlásának újbóli vizsgálatát.

Ez elsősorban a perklórsav fém-oxidokon való katalitikus bomlásának, valamint az AP gázfázisú bomlásának vizsgálatát jelentette.

A perklórsav fém-oxidokon való katalitikus bomlásának vizsgálata során felmerült az az elképzelés, hogy a fém-oxid és a perklórsav között a reakció során kémiai kölcsönhatás játszódik le.

E kérdés tisztázása érdekében a disszertációban elsősorban a különböző perklorátsók termikus bomlásának jellegzetességeivel, fizikai-kémiai sajátásaik megállapításával foglalkozunk. Ugy véljük, hogy ezek a kísérleti adatok segítséget nyújtanak a perklórsav fém-oxidok által katalizált bomlása eredményeinek érté-



kelésében.

A disszertáció másik részében az AP gázfázisu bomlására vonatkozó kísérleti eredményeinket ismertetjük. Az eredmények ismertetésénél hivatkozni fogunk rá, hogy ilyen jellegü vizsgálatokról csak igen kevés közlemény számolt be, bár az elméletek ismertetéséből kiderült, hogy az AP bomlásmechanizmusának megállapításában milyen jelentős szerepet játszik az AP gázfázisu bomlásának megismerése. A disszertációban közölt eredmények az AP gázfázisu bomlásának fém-oxidokkal való katalizisére vonatkoznak. A fém-oxidoknak az AP alacsony hőmérsékletü bomlására gyakorolt hatásának ismeretében ezen adatok figyelembevétele értékes információkat jelent.

Az adalékoknak az AP termikus bomlására gyakorolt hatásának értelmezésében változatlanul tisztázásra váró kérdés volt a cink-, kadmium-és magnézium-ionok hatása. Korábbiakban [23] ezen ionok hatását polarizáló erejük nagyságával, és az AP általuk okozott megolvadásával hoztuk kapcsolatba. JACOBS [11] a kérdéses ionok hatását ammónia-elvonó tulajdonságukkal értelmezte.

A kérdés tisztázása érdekében újból megvizsgáltuk néhány fémion hatását az AP termikus stabilitására, másrészt tanulmányoztuk a fém-amin-perklorátok termikus bomlását.

A disszertációban részletesen foglalkozunk a bárium-perklorát termikus bomlásának mechanizmusával, tekintettel arra, hogy e kérdésben az irodalomban ellentétes magyarázatok láttak napvilágot.

## Kísérleti rész

### 1. Anyagok

a) Ammónium-perklorát: legtöbb esetben B.D.H.-készítményt használtunk, gyári formában. Az AP esetenkénti többszöri átkristályosítását kétszer desztillált vízzel végeztük. Összehasonlító kísérleteinkben Fluka és Riedel készítésű AP-ot alkalmaztunk.

b) Idegen ionokkal dotált AP készítése: a számított mennyiségű AP-ot (B.D.H.) tartalmazó oldathoz pipettáztuk az idegen ion törzsoldatának kívánt mennyiségét. A nyert elegyet kétféleképpen dolgoztuk fel: 1) vízfürdőn betöményített oldatból hűtéssel kristályosítottuk ki az idegen ionokkal dotált AP-kristályokat (együttkristályosított anyagsorozat; a továbbiakban B-sorozat); 2) az elegyet szárazra pároltuk (szárazra párolt anyagsorozat; a továbbiakban C-sorozat). A nyert szilárd mintákat szűrés és szárítás után finoman elporítottuk.

Az összehasonlítás érdekében porkeverékeket is használtunk (A-sorozat), melyeket az AP és a kérdéses idegen anyag szilárd állapotban való összemérésével és mechanikus keverésével állítottuk elő.

c) Cink-tetramin-perklorát készítése: számított mennyiségű cink-szulfátot (Reanal p.a.) és AP-ot (Fluka) 25 %-os ammónium-hidroxid oldatban (Reanal p.a.) külön oldottunk. A két oldatot hidegen elegyítettük. A fehér,

lassan ülepedő csapadék kiválásának teljessé tételéhez az elegyet 3 óráig jégszekrényben tartottuk. Szűrés után a csapadékot 25 %-os ammónium-hidroxiddal mostuk, levegő átszivtatásával történő szárítás után 2,5 óráig 90 C<sup>o</sup>-os vákuumszekrényben szárítottuk. A nyert vegyületben szulfátiont kimutatni nem tudtunk. A szárított terméket porítottuk.

A kadmium-tetramin-perklorát készítése - kadmium-szulfátból - az előzővel azonos volt.

d) Az AP gázfázisú bomlásának katalizisekor használt oxidok előállítási módját más helyeken részletesen ismertették [19, 20, 21, 22, 23].

e) Fém-perklorátok előállítása.

$\alpha$ ) Kalcium-perklorát: kalcium-karbonátot (Riedel p.a.) 70 %-os p.a. perklorásvba adagoltunk állandó keverés mellett. Az oldat pH-jának változását Univerzál indikátorpapírral követtük, és pH = 7-nél a kalcium-karbonát adagolását megszüntettük. Az oldhatóság biztosítása miatt az adagolás vége felé kétszer desztillált vízzel hígítottuk az oldatot, majd megszürtük. A szűrletet vízfürdőben betöményítettük, majd éjszakai állás után a kivált kristályokról szűréssel eltávolítottuk az anyalugot. A kristályokat levegő átszivtatásával szárítottuk. Felhasználás előtt az anyagot kétszer desztillált vízből átkristályosítottuk.

$\beta$ ) Cink-perklorát: saját készítésű cink-oxalátból 900 C<sup>o</sup>-ig történő hevítéssel nyert cink-oxidot 70 %-os p.a. perklorásvba adagoltuk keverés mellett. Az oldat

pH-jának változását Univerzál indikátorpapírral követtük, a cink-oxid adagolását pH = 7-nél abbahagytuk. Az oldhatóság biztosítása végett, az adagolás vége felé, az oldatot kétszer desztillált vízzel hígítottuk. A hűtés hatására kivált fehér cink-perklorát kristályokat szűrtük. Ez az előállítási mód igen nagy mennyiségű kristályvizet tartalmazó cink-perklorátot eredményez. A kristályvizét 140 C<sup>o</sup>-os szárítószekrényben való hosszabb tárolás után sem veszti el a vegyület.

Irodalmi adatok [44] alapján vízmentes cink-perklorátot is előállítottunk: a kristályvizet cink-perklorátot vízfürdön melegített dioxánban (p.a.s. ill. abszolút tisztaságu) oldottuk, állandó keverés mellett, apró részletekben. A lehűtött oldatból kivált kristályokat dioxánból átkristályosítottuk. A nyert cink-perklorát-hexadioxánt szobahőmérsékleten vákuumban kezeltük, majd 130 C<sup>o</sup>-ig vákuumban történő hevítéssel állítottuk elő a vízmentes cink-perklorátot.

γ) Króm-perklorát: p.a. tisztaságu króm(VI)-oxidot kevés vízben oldottunk, az oldathoz számított mennyiségű 70 %-os p.a. perklórsavat és a számítottnál kétszer több 30 %-os hidrogén-peroxidot adtunk melegítés közben. Az oldatot vízfürdön töményítettük, majd a tömény oldatot vákuum alatt tartottuk.

δ) Kobalt-perklorát: számított mennyiségű p.a. 70 %-os perklórsavba a reakció lejátszódását kísérő széndioxid-fejlődés megszűnéséig kobalt-karbonátot adagoltunk apró

részletekben. Vízfürdön történő melegítés hatására az oldat kitisztult, majd további melegítésre apró, vörös színű kristályok váltak ki az oldatból. A kristályokat levegő átszivtatásával és vákuum-exszikkátorban való tartással szárítottuk.

ε) Mangán-perklorát: mangán-szulfát tömény, hideg oldatához keverés közben lassan adagoltuk a bárium-perklorát hidegen telített oldatát. A levált bárium-szulfát csapadékot szűrővel elválasztottuk az anyalugtól. A szűrőletet vízfürdön egynegyed részére bepároltuk. A bepárolás során halvány-rózsaszín, táblás kristályok váltak ki. Szűrés után a kristályokat  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on néhány óráig szárítószekrényben szárítottuk.

η) Réz-perklorát: réz-nitrát-oldatból 25 %-os ammónium-hidroxid segítségével frissen készítettünk réz-hidroxid csapadékot. A csapadékot, mosása és szűrése után, 60 %-os perklórsavba adagoltuk. A kék színű oldatot vízfürdön bepároltuk, a hűtés hatására kivált és anyalugtól elválasztott kristályokat  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on néhány óráig szárítószekrényben szárítottuk.

χ) Nikkel-perklorát: p.a. tisztaságu nikkel-karbonátot 70 %-os perklórsavba adagoltunk a széndioxid-fejlődés megszűnéséig. Az oldatot vízfürdön bepároltuk, a nyert kristályokat szűrtük és  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on három napig szárítószekrényben szárítottuk.

ψ) Vas-perklorát: p.a. vas(III)-kloridból és 25 %-os ammónium-hidroxidból frissen készített vas(III)-hidroxidot

számított mennyiségű 70 %-os perklórsavba adagoltunk. Az oldatot vízfürdőn bepároltuk, a kivált enyhén sárga vas-perklorát kristályokat szűrtük és 120 C<sup>o</sup>-on néhány óráig szárítószekrényben szárítottuk.

f) Bárium-perklorát: B.D.H., Fluka és Riedel készítményeket használtunk gyári formában, vagy átkristályosítás után.

g) Bárium-klorát: B.D.H. készítményt használtunk, gyári formában.

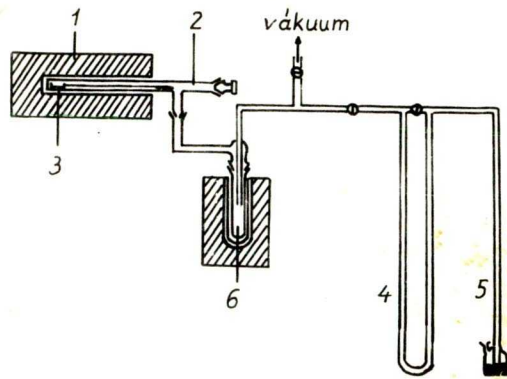
h) Bárium-klorid: Reanal p.a. tisztaságu.

## 2. Mérési módszerek

a) Vákuumban elvégzett kísérleteinkben mértük a minta súlyváltozását vagy a bomlása során bekövetkező nyomásváltozást, vagy egyidejűleg mindkettőt. A nyomásváltozás mérésére szolgáló készülék rajza az 1. ábrán látható.

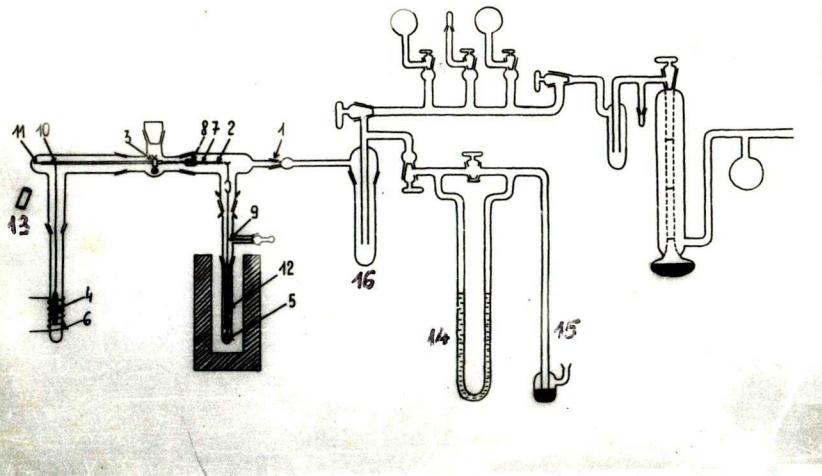
### 1. ábra

A kivánt hőmérsékletre beállított kályhába (1) nyuló reakciócsőben (2) egy mágnessel mozgatható csónakocska (3) van, amely a minta befogadására szolgál. A megfelelő vákuum elérése után a mintatartó csónakocskát mágnessel a reakciócső forró zónájába juttattuk, majd a bomlás mértékétől függően vagy az olaj- (4), vagy a higany-manométerrel (5) követtük a fejlődött gázok nyomásának változását. Az esetek döntő többségében a (6) csapdában cseppfolyós levegővel



1. ábra

**1. ábra** A nyomásváltozás mérésére szolgáló készülék.



**2. ábra** A súlyváltozás és a nyomásváltozás egyidejű mérésére szolgáló készülék.



kifagyasztottuk a bomlásból származó gáztermékek közül a klórt, a klórdioxidot és a vizet; így a manométerekkel csak a nitrogén és az oxigén nyomásának változását mértük.

A 2. ábrán látható, módosított SZABÓ-KIRÁLY-féle termomérleg segítségével egyidejűleg tudtuk mérni a minta hőre bekövetkező súlycsökkenését és a bomlásából származó gázok nyomását.

### 2. ábra

A készülék lényeges része a kétkaru mérleg. A hegedűhurra kifeszített két kar egyikére a mintatartó csónakocskát (5) szereltük. Nyugalmi helyzetben a csónakocska a (2) kályha forró zónájában van. A mintának a csónakba való juttatását a (9) csiszolattal ellátott mintatartó elforgatásával, és a reakcióedénybe beépített terelőcsővel végeztük el. A mérleg másik karjára egy vékony üvegszálat rögzítettünk (11), amelyet megvilágítottunk. Az üvegszál árnyékát a mikroszkóppal (13) észlelhetjük. A mérleg egyensúlyát az ugyanerre a karra szerelt vasmagnak (4) a reakcióedény köré szerelt tekercsre (6) adott feszültség hatására bekövetkező mozgásával állíthatjuk be. A tekercsre adott feszültséget az ismert súlyokkal hitelesített forgóellenállással szabályoztuk. Az időnként leolvasott skála-beosztás segítségével a mg-skálabeosztás hitelesítési görbéről a kérdéses súly megállapítható. A készülék olaj-(14) és higany-manométerrel (15) van felszerelve. A gázok kifagyasztását a (16) csapda segítségével értük el.

b) A robbanásokat levegőn, a 3. ábrán látható készülékben vizsgáltuk.

### 3. ábra

A reakcióedény (3) forró zónájába beejtett minta bomlásából származó gázok térfogatát a (6) gázbüretta segítségével mértük.

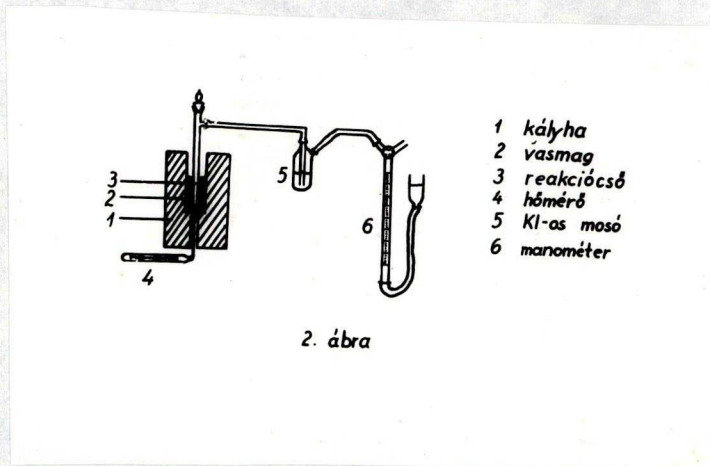
c) Az AP gázfázisú bomlását az 1. ábrán látható készülékben vizsgáltuk. A kísérletek kényelmesebb elvégzése érdekében a reakcióedényt álló helyzetbe hoztuk, és a platinaszálon függő speciális mintatartót egy csiszolat forgatásával emeltük, ill. süllyesztettük. Az erre a célra kialakított mintatartók rajzait a 4. ábrán tüntettük fel.

### 4. ábra

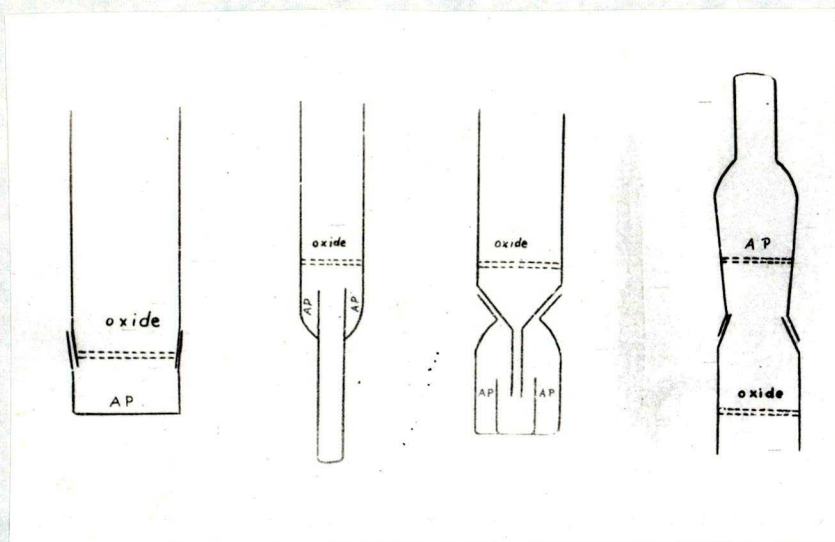
d) A derivatográfias vizsgálatokat a Paulik-Paulik-Erdey-féle derivatográf segítségével végeztük el.

e) Az infravörös felvételeket Unicam SP 100 készülék alkalmazásával nyertük. Az infravörös felvételekhez alkalmazott mintákat a hagyományos kálium-bromid módszer szerint készítettük: a perklórsavval, ammóniával és AP-tal kezelt porok 1-2 mg-ját 399-398 mg, spektroszkópiailag tisztaságú kálium-bromiddal kevertük és a keverékből  $10 \text{ to/cm}^2$  nyomással tablettát készítettünk.

f) A reflexiós spektrumokat Beckman G 2400 műszer segítségével vettük fel.



**3. ábra** A robbanások vizsgálatára szolgáló készülék.



**4. ábra** Az AP gázfázisú katalízisénel használt mintatartók.

## A kísérleti eredmények ismertetése

### I. Idegen ionok hatása az AP termikus stabilitására

Részletesen megvizsgáltuk az erős elektronbefogó-képességgel rendelkező ezüstion, a cink-oxid nagy hatásosága szempontjából jelentős cinkion, és a kalciumion hatását az AP termikus stabilitására. A kalcium-ion hatásáról ellentétes vélemények jelentek meg az irodalomban [45, 46, 15, 47]; vizsgálatának többek között ez adott jelentőséget.

#### a) Az ezüstion hatásának tanulmányozása

Korábban már vizsgálták az AP-ezüst-perklorát keverék bomlását az AP alacsony hőmérsékletű bomlásának tartományában (200-240 C°). Az ezüstion gyorsító hatását az ezüst-ionnak az elektronátviteli folyamatba való belépésével, a bomlásra képes gyökök élettartamának megnövelésével értelmezték. JACOBS és RUSSEL-JONES [11] véleménye szerint az észlelt gyorsító hatásért az ezüst-ion ammónia-elvonó képessége a felelős. Az itt közölt kísérletek elvégzésével az volt a célunk, hogy bizonyítékokat nyerjünk valamelyik elképzelés megerősítése érdekében.

Az AP-ezüst-perklorát; AP-ezüst-szulfát, AP-ezüst-klorid különböző molarányu keverékeit derivatográfias módszerrel, vákuumban, a bomlásból származó gázok nyomásának mérésével, és levegőn, a robbanásuk legalacsonyabb

hőmérsékletének meghatározásával vizsgáltuk meg. A nyert adatokat összefoglalóan az I. táblázat tartalmazza.

### I. táblázat

A táblázat adataiból kitűnik, hogy egyértelmű gyorsító hatást csak az ezüst-perklorát mutatott. Enyhén gyorsító hatást mutatott az ezüst-szulfát, és gyakorlatilag hatástalan adaléknak bizonyult az ezüst-klorid.

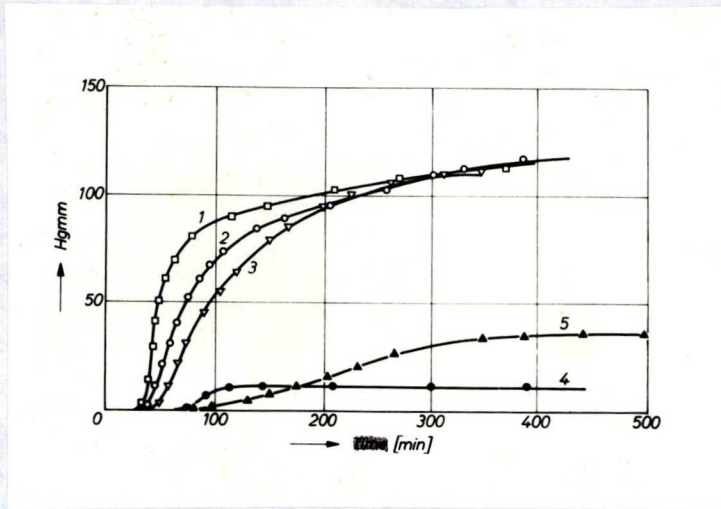
A táblázatban feltüntettük a vegyületek olvadáspontjait is, melyek az adatok értelmezésénél válnak jelentőssé.

#### b) A cink-ion hatásának tanulmányozása

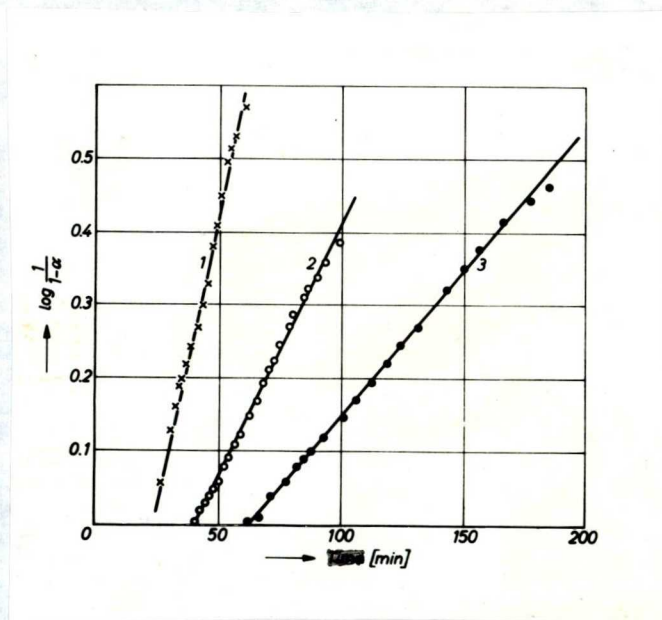
Az AP-cink-perklorát keverékek lassu bomlását vákuumban 200-240 C<sup>0</sup> között vizsgáltuk. A cink-perklorát mennyiségi hatását 220 C<sup>0</sup>-on tanulmányoztuk, a nyert nyomás-idő görbéket az 5. ábrán mutatjuk be.

### 5. ábra

Az ábrából látható, hogy a cink-perklorát jelenléte csökkenti a bomlás megindulásáig eltelt időt, valamint növeli a bomlás sebességét és mértékét. Megemlítjük, hogy ez a hatás csak kis cink-perklorát jelenlétében (300:1 mólaránytól 100:1 mólarányig) észlelhető. Nagyobb mennyiségű cink-perklorát jelenlétében (1:1 mólarány) az AP bomlásának mértéke csökkent (1. ábra 4. görbéje). Részletes kinetikai méréseket a 10:1 mólarányu AP-cink-perklorát keverékkel



**5. ábra** A cink-perklorát mennyiségének hatása az AP termikus bomlására, 221 C<sup>o</sup>-on. AP-ZP mólarány: 1-100:1, 2-10:1, 3-5:1, 4-1:1, 5-tiszta AP.



**6. ábra** Az AP katalizált bomlásának kinetikai analízise az elsőrendű egyenlettel. 1-232 C<sup>o</sup>, 2-222 C<sup>o</sup>, 3-215 C<sup>o</sup>.

### I. táblázat

Különböző ezüst-sók hatása az AP termikus stabilitására

Jellemzők	AP-AgClO <sub>4</sub>	AP-Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AP-AgCl	AP
Hőmérséklet (C°)	240	240	240	240
$\tau_0$ (perc)	15	15	20	30
Végnyomás (torr)	60,5	34	32	37,4
iránytangens	2,174	0,750	0,746	0,714
Mólarány	100:1	100:1	100:1	-
Legalacsonyabb robb.hőm.(C°)	345	395 C°-ig stabil	stabil	440
$\tau_0$	64	-	-	27
Akt.en.( kkal/mól )	12,1	-	-	-

végeztünk.

A nyomás-idő görbék kinetikai értékelésére a monomolekuláris letörési egyenlet

$$\lg \frac{1}{1 - \alpha} = kt + c$$

bizonyult a legjobbnak. Ez az egyenlet  $\alpha = 0,01-0,65$  között jól írta le a bomlást (6. ábra).

#### 6. ábra

A nyert sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből 37 kcal aktiválási energiát számítottunk. A bomlás megindulásáig eltelt idő ( $\tau_0$ ) hőmérsékletfüggéséből 24,5 kcal aktiválási energia adódott.

A kinetikai adatokat a II. táblázatban gyűjtöttük össze.

#### II. táblázat

A cink-perklorát nagy hatása abban is megnyilvánul, hogy jelenlétében 200 C° alatti hőmérsékleten, - ahol az AP végtelenül lassan bomlik - bekövetkezik a bomlás: 189 C°-on 145 perc, 176 C°-on pedig 420 perc elteltével. Ilyen hőmérsékleteken a tiszta AP esetében még egy nap múlva sem észleltünk bomlásra utaló gázfejlődést.

Cink-perklorát jelenlétében az AP már a kristály-átváltozási pontja (240 C°) alatti hőmérsékleten is felrobban. Ilyen erőlyes hatást még a leghatásosabb oxidok (réz(II)-oxid [2, 12], króm(III)-oxid [3, 13]) esetében



II. táblázat

Az AP-cink-perklorát keverékek kinetikai adatai

Hőmérséklet (°C)	232	226	226	222	215	211	206	Aktivitási energia (kcal/mol)	Frekvencia-faktor (perc <sup>-1</sup> )
$k \cdot 10^2$ (perc <sup>-1</sup> )	15,3	10,8	-	6,9	3,94	2,96	1,94	37,8	$3,45 \cdot 10^{34}$
$\tau$ (perc)	23	32	33	38	60	68	90	24,5	
$\tau_{\alpha=0,1}$ (perc)	26	37	36	42	73	87	126	28,6	
$\tau_{\alpha=0,5}$ (perc)	42,5	57	50	82,8	137	180,5	256,5	33,3	

k :  $\alpha = 0,01$  és  $\alpha = 0,65$  között meghatározva;  
 $\tau$  : a bomlás megindulásáig eltelt idő.

sem észleltek. Megjegyezzük, hogy cink-oxid jelenlétében 248 C<sup>o</sup>-on robban fel az AP.

A cink-perklorát mennyiségének hatását az AP leg-  
alacsonyabb robbanási hőmérsékletére a 7. ábrán mutatjuk be.

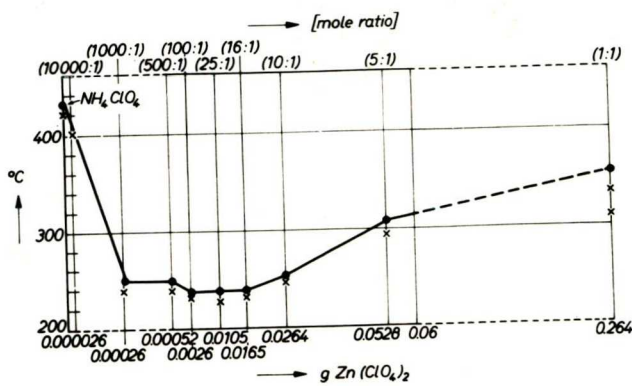
### 7. ábra

Érdekes megfigyelni, hogy hasonlóan a lassu bomláshoz, itt is a kisebb mennyiségű cink-perklorát bizonyult hatásosabbnak. Az 1:1 molarányu AP-cink-perklorát keverék csak az előbbieknél 100-120 C<sup>o</sup>-kal magasabb hőmérsékleten, 360 C<sup>o</sup>-on robban fel.

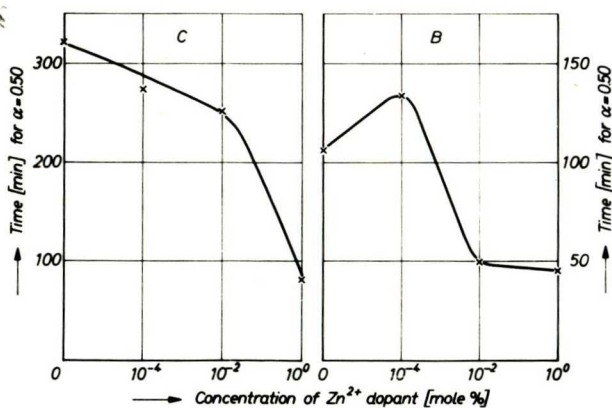
A kevesebb cink-perklorátot tartalmazó minták esetében megfigyeltük, hogy robbanásuk előtt ezek a tabletták be-repedeztek, méretük csökkent, az égéssel kísért robbanásuk a tablettá közepétől a széle felé terjedt. Az 1:1 molarányu AP-cink-perklorát esetében részleges megolvadást észleltünk.

Az AP-cink-perklorát 100:1 ill. 10:1 molarányu keve-  
rékek esetén a robbanás bekövetkezéséig eltelt idők hőmér-  
sékletfüggéséből meghatároztuk az aktiválási energia ér-  
tékeit: ez az előbbire 29,8, az utóbbira 22,7 kkal adódott.

Az AP-cink-perklorát keverék esetében elképzelhető,  
hogy a két komponens határfelületéhez közel, a cink-ion  
beépül az AP rácsába. (Más fém-perklorátok esetében szintén  
várható ez a jelenség.) Ez a beépülés többféle módon tör-  
ténhet: legvalószínűbb az, hogy az AP bomlásából származó  
viz miatt "átkristályosodik" az AP felülete, miközben



**7. ábra** A cink-perklorát mennyiségének hatása az AP robbanásának legalacsonyabb hőmérsékletére (• robbanás, x - bomlás)



**8. ábra** Összefüggés az 50 %-os bomlásig eltelt idő és az AP kristályába beépített Zn<sup>2+</sup>-ion mennyisége között, 220 C<sup>o</sup>-on.

ezekbe a rétegekbe cink-perklorát kerül (a cink-perklorát az AP-hoz hasonlóan jól oldódik vízben); a beépülés másik módja lehet a parciális megolvadást követő átrendeződés; jelen ismereteink szerint a legkisebb valószínűséggel bír a két komponens közti cserebomlás, amely elméletileg szintén a fém-ion beépüléséhez vezethet.

Az AP- kristályrácsába beépített ionok hatásának vizsgálata az előbbieket alapján értékes felvilágosításokat adhat, másrészt a bevezetésben említettek szerint mód nyílik az AP-tal közvetlenebb kapcsolatban levő fém-ionok hatásának vizsgálatára, az AP bomlásmechanizmusának tisztázására is. Az AP-ba beépített cink-ion mennyisége  $1-10^{-4}$  mólszázalék között változott; mind az együttkristályosított (B), mind a szárazra párolt (C) anyagsorozatot előállítottuk.

A minták bomlását vákuumban izoterm körülmények között,  $220\text{ C}^{\circ}$ -on vizsgáltuk. Az 50 %-os bomlás eléréséhez szükséges idő és a cink-ion koncentrációja között talált összefüggést mutatja a 8. ábra.

#### 8. ábra

A cink-ion mennyiségének növelése csökkenti a bomlás 50 %-áig eltelt időt, kivéve az együttkristályosított sorozat 0,0001 mólszázalék cink-iont tartalmazó mintáját, ahol inhibícióra utaló növekedést észleltünk.

A különböző mennyiségű cink-iont tartalmazó minták legalacsonyabb robbanási hőmérsékletét mutatja a 9. ábra.

### 9. ábra

A robbanásvizsgálatok során egyik mintánál sem találtunk inhibícióra utaló jelenséget.

A 8. és 9. ábrán közölt adatokból kiderül, hogy az így készített minták reakciókészsége elmarad az AP-cink-perklorát porkeverékétől, bár inhibíciót - a jelzett esetet kivéve - nem találtunk.

Igen értékes felvilágosításokat nyújtott a különböző cinkvegyületek hatásának vizsgálata az AP termikus stabilitására. A nyert adatokat a III. táblázatban foglaltuk össze.

### III. táblázat

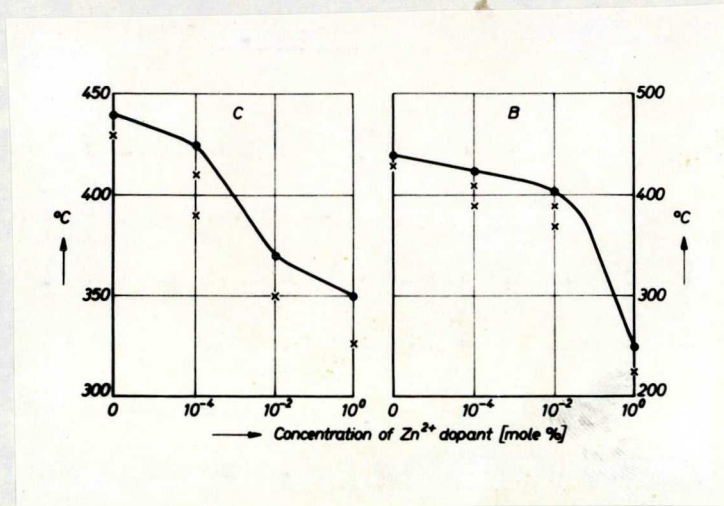
A táblázat adataiból látható, hogy a cink-szulfát gyakorlatilag hatástalan adaléknak bizonyult, míg a többi cinkvegyület (cink-oxid, cink-klorid, cink-perklorát, cink-diamin-perklorát) gyorsító hatása igen jelentős.

#### c) A kalciumion hatásának tanulmányozása

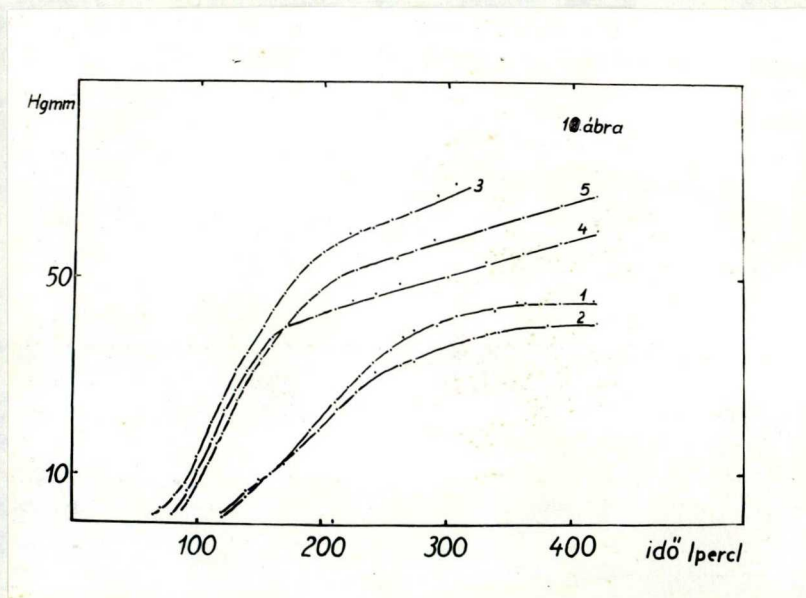
Az AP-kalcium-perklorát lassu bomlását vákuumban, 225 C<sup>o</sup>-on vizsgáltuk. A nyert nyomás-idő görbéket a 10. ábrán mutatjuk be.

### 10. ábra

A bemutatott görbékből kitűnik, hogy a 0,01 % kalcium-perklorátot tartalmazó minta esetén lassabb és kisebb mértékű bomlást észleltünk, mint a tiszta AP-nál. A több kalcium-



**9. ábra** Összefüggés a legalacsonyabb robbanási hőmérséklet és az AP kristályába beépített Zn<sup>2+</sup>-ion mennyisége között.



**10. ábra** Az AP-kalcium-perklorát keverékek bomlása 225 C<sup>o</sup>-on. 1-tiszta AP, 2-AP-0,01 % CP, 3-AP-0,1 % CP, 4-AP-1 % CP, 5-AP-5 % CP.

### III. táblázat

Az AP bomlásának és robbanásának jellemző adatai különböző cink-vegyületek jelenlétében (10:1 molarány)

Keverék	Minimális robbanási hőmérséklet C°	Rohbanásig eltelt idő ( sec )	AP %-os bomlása 220 C°-on	Lappangási idő 220 C°- ( perc ) on	A bomlási gör- be iránytangen- se 220 C°-on
AP-ZnO	260	606	75,0	42	0,830
AP-Zn( ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	248	498	64,8	38	0,868
AP-ZnCl <sub>2</sub>	260	651	49,6	54	0,915
AP- -Zn( NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	305	522	66,8	61	0,896
AP-ZnSO <sub>4</sub>	420	60	30,3	53	0,241
AP	440	27	31,5	90	0,222

-perklorátot tartalmazó minták esetén - a tiszta AP-hoz képest - a bomlás 40-60 perccel hamarabb indul be, gyorsabb és nagyobb mértékű. A görbék matematikai analizisének elvégzése a kísérletek során észlelt nagyfokú szublimáció miatt nem látszott célszerűnek. Kalcium-perklorát jelenlétében az AP legalacsonyabb robbanási hőmérséklete nem változott lényegesen. A kevés (0,01-5 %) kalcium-perklorátot tartalmazó minták még a tiszta AP robbanási hőmérséklete ( $440\text{ C}^{\circ}$ ) körüli hőmérsékleteken sem robbantak fel. Nagyobb mennyiségű (25-90 %) kalcium-perklorát az AP robbanási hőmérsékletét  $60-70\text{ C}^{\circ}$ -kal csökkentette. A robbanás bekövetkeztéig eltelt idők rendszertelen változást mutattak a hőmérséklettel, így aktiválási energia számítására nem volt szükségünk. Az AP-kalcium-perklorát rendszer vizsgálatánál észlelt jelenségek arra mutattak, hogy az AP-lítium-perklorát rendszerhez hasonló módon a két komponens között eutektikum képződését kell feltételezni.

Az eutektikum képződését derivatográfias módszerrel és vizuális megfigyeléssel tanulmányoztuk. A vizmentesített kalcium-perklorát derivatogramján  $420\text{ C}^{\circ}$ -on endoterm csucs jelentkezett, amelyet a kalcium-perklorát megolvadásához rendeltünk. Mivel az AP megolvadása előtt felrobban, a kalcium-perklorát  $420\text{ C}^{\circ}$ -on jelentkező endoterm csucsának az alacsonyabb hőmérsékletek felé történő eltolódásából következtethettünk az eutektikum képződésére az AP-kalcium-perklorát rendszerben. A 25-90 mólszázalék kalcium-perklorátot tartalmazó minták egyikénél sem észleltük a várt el-



tolódást, azaz az AP nem csökkentette a tiszta kalcium-perklorát olvadáspontját. A vizuális megfigyelések megerősítették a derivatográfiás vizsgálatok eredményeit: nem észleltünk egyik AP-kalcium-perklorát keverék esetében sem a tiszta kalcium-perklorát olvadáspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten bekövetkező megolvadást. Megjegyezzük, hogy a vizuális észleléseink szerint az AP-kalcium-perklorát keverék a felfűtés kezdetétől a gyors bomlás bekövetkezéséig olvadék-állapotban van, a robbanásszerű bomlás után pedig azonnal megszilárdul.

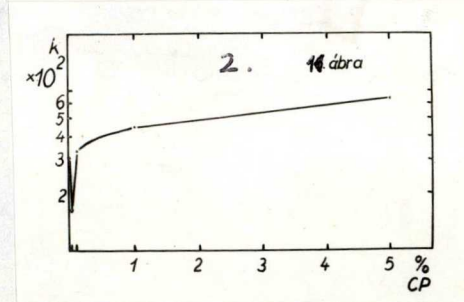
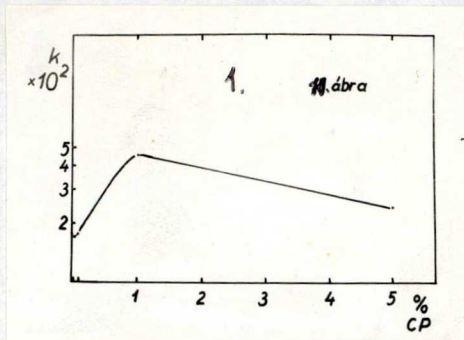
Az AP kristályrácsába beépített kalciumion mennyisége 0,01-5 % között változott; mind az együttkristályosított(B)-, mind a szárazra párolt (C)-anyagsorozatot előállítottuk. A kalciumion mennyiségi hatását 225 C°-on, vákuumban vizsgáltuk. A mért nyomás-idő görbék matematikai analízisét a Prout-Tompkins egyenlettel

$$\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} = kt + c$$

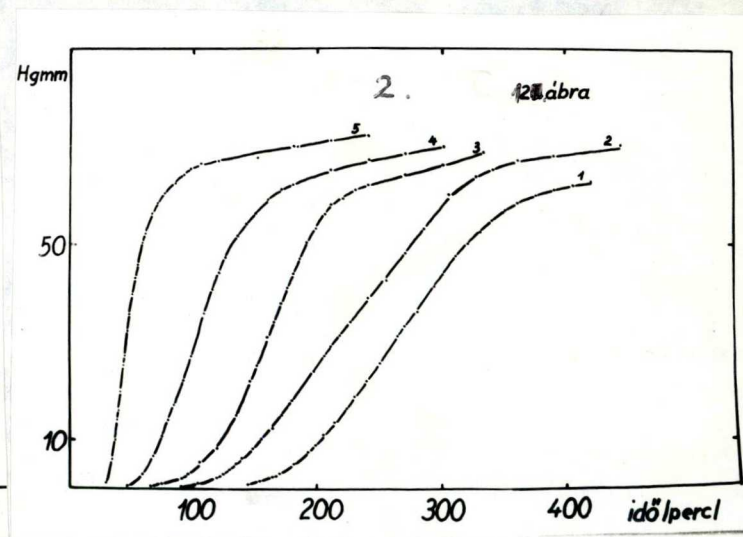
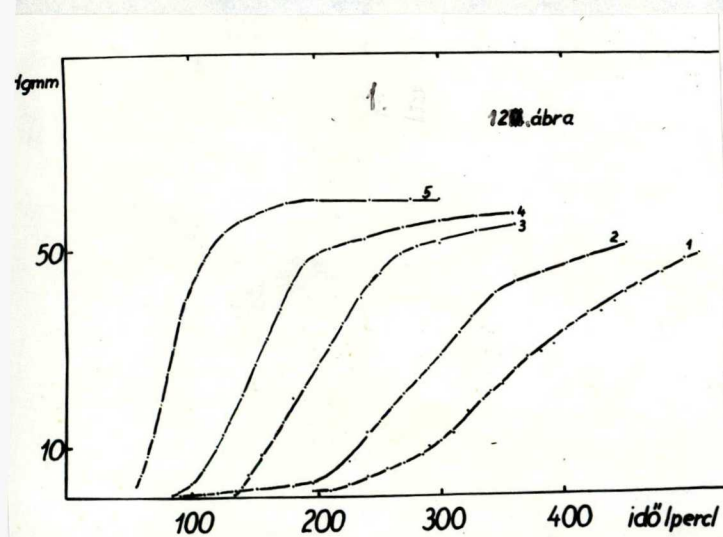
végeztük el. A nyert sebességi állandóknak a kalciumion mennyiségétől való függését mutatjuk be a 11. ábrán.

#### 11. ábra

Mindkét anyagsorozatból a 0,01 % kalciumiont tartalmazó minta esetében találtunk inhibíciót. Részletesebb kinetikai vizsgálatokat a B- és C-sorozat 1 % kalciumiont tartalmazó mintájával végeztünk, vákuumban, 215-235 C° között. A nyert nyomás-idő görbéket a 12. ábrán tüntettük fel.



**11. ábra** Összefüggés a CP-tal dotált AP bomlásának sebességi állandói és a  $\text{Ca}^{++}$ -ion mennyisége között. 1-B-sorozat, 2-C-sorozat.



**12. ábra** Az 1 %  $\text{Ca}^{++}$ -iont tartalmazó AP bomlása, 1-B-sorozat, 2-C-sorozat.  
1-210  $^{\circ}\text{C}$ , 2-215  $^{\circ}\text{C}$ , 3-220  $^{\circ}\text{C}$ , 4-225  $^{\circ}\text{C}$ , 5-235  $^{\circ}\text{C}$ .

### 12. ábra

A görbék matematikai analizisére legmegfelelőbbnek a Prout-Tompkins egyenlet bizonyult;  $\alpha = 0,1-0,85$  között jól írta le a bomlást. A nyert sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből a B-sorozat tagjára 22,0 kkal, a C-sorozat tagjára 23,9 kkal aktiválási energiát kaptunk.

A kinetikai adatokat a IV. táblázat tartalmazza.

### IV. táblázat

Az AP kristályrácsába beépült kalciumion nem fejtett ki jelentős hatást az AP robbanási hőmérsékletére. A 0,01 és 0,1 % kalciumiont tartalmazó minták 440 C° körül sem robbantak fel, tehát az ilyen mennyiségű kalciumion hatástalannak bizonyult. Az 1 és 5 % kalciumion 30-40 C°-kal csökkentette az AP robbanási hőmérsékletét. (Az adatok mind a B, mind a C-sorozatra érvényesek.)

Néhány tájékoztató mérést végeztünk a kalcium-perklorát termikus stabilitására vonatkozóan. Kísérleti eredményeink szerint a kalcium-perklorát 400-420 C° között bomlik mérhető sebességgel.

#### IV. táblázat

Az 1 % kalciumionnal dotált AP bomlásának kinetikai adatai

Hőmérséklet C°	Együtkristályosított		Szárakra párolt	
	k.10 <sup>-2</sup>	akt.energia	k.10 <sup>-2</sup>	akt.energia
210	1,08		2,05	
215	1,49		1,92	
220	2,92	22,0 kkal/mól	2,32	23,9 kkal/mól
225	2,97		4,28	
230	4,13		4,43	

A sebességi állandókat a Prout-Tompkins egyenlettel számítottuk.

## II. Fém-amin-perklorátok termikus stabilitása

A cink-, kadmium- és magnéziumion hatásának értelmezése az AP termikus stabilitására még nem teljes. Ezen ionok hatását ill. hatásossági sorrendjüket az ionok polarizáló erejével értelmezték [23]. JACOBS és RUSSEL-JONES [11] ugyanakkor feltételezik, hogy ezen ionok ammónia-elvonó képességük miatt az AP protonátmenet szerinti bomlását gyorsítják meg. Ez utóbbi értelmezés szerint ezen ionok hatásának vizsgálatokor fém-ammónium-perklorátok képződésével számolhatunk.

A fém-amin-perklorátok termikus stabilitásáról igen kevés adat áll rendelkezésünkre. Részletes vizsgálatokról eddig csak SHERIFF és GALWEY [35] számolt be, akik a nikkelt-hexamint-perklorát termikus stabilitását tanulmányozták.

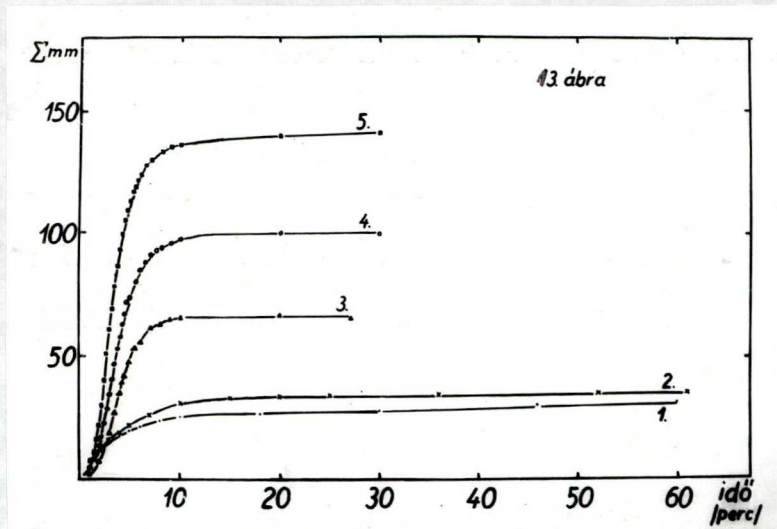
A következőkben a korábbi vizsgálatok szempontjából igen fontos cinkt-amin-perklorát ill. kadmium-amin-perklorát termikus stabilitására vonatkozó adatainkat közöljük.

### a) Cinkt-tetramint-perklorát termikus stabilitása

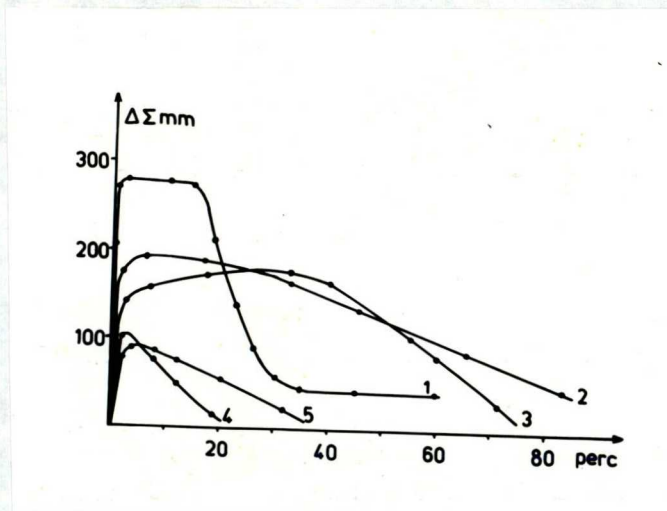
A cinkt-tetramint-perklorát vákuumban történő hevítésekor - a perklorát irreverzibilis bomlása előtt - ammónia fejlődik. A 247-290 C° között elvégzett kísérletekben a fejlődött ammónia nyomását mértük, az eredményeket a 13. ábrán mutatjuk be.

### 13. ábra

Az alacsonyabb hőmérsékleteken kapott görbék enyhén auto-

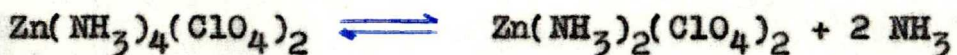


13. ábra A cink-tetramin-perklorát ammónialeadása, 1-247 C<sup>o</sup>, 2-258 C<sup>o</sup>, 3-271 C<sup>o</sup>, 4-280 C<sup>o</sup>, 5-291 C<sup>o</sup>.



14. ábra A cink-diamin-perklorát ammóniafelvétele, 1-250 C<sup>o</sup>, 2-259 C<sup>o</sup>, 3-271 C<sup>o</sup>, 4-280 C<sup>o</sup>, 5-290 C<sup>o</sup>.

katalitikusak. Magasabb hőmérsékleteken a görbék alakja a letörési jellegű folyamatokra jellemzően módosul, s a telítési érték is nagyobb nyomásnál következik be. Ebből arra következtethetünk, hogy magasabb hőmérsékleten az ammónia fejlődése már csaknem egyirányú folyamat. Néhány kísérletben az ammóniát  $-190\text{ C}^{\circ}$ -os csapdában kifagyasztottuk és mennyiségét a szokásos módon meghatároztuk. Az analitikai eredmények azt mutatták, hogy az ammónia-leszakadás a



reakció értelmében csak cink-diamin-perklorátig történhet.

A különböző hőmérsékleten észlelt telítési nyomás segítségével kiszámított "egyensúlyi állandók" hőmérsékletfüggéséből  $18,3\text{ kkal/mól}$  reakcióhőt határoztunk meg. Néhány kísérletben megvizsgáltuk a cink-diamin-perklorát ammónia-felvételét. A vákuum alatt levő,  $250\text{--}290\text{ C}^{\circ}$  között tartott mintára - előzőleg kalibrált térfogatból - ammóniát engedünk, és mértük a bekövetkező nyomáscsökkenést. Eredményeinket a 14. ábrán mutatjuk be.

#### 14. ábra

A kérdéses hőmérsékleteken néhány perc alatt következett be az ammónia-felvételt jelző nyomáscsökkenés. Alacsonyabb hőmérsékleten a görbe meredeksége és a felvett ammónia mennyisége nagyobb. A gyors ammónia-felvétellel kialakuló, különböző összetétellel jellemezhető vegyületek a vizsgálat

hőmérsékletén instabilisak. Az ábrából látható, hogy a nyomáscsökkenés befejeződése után hosszabb-rövidebb idő elteltével nyomásnövekedés észlelhető, amely lassabb, mint a nyomáscsökkenés ugyanolyan hőmérsékleten. Az elvégzett analízis szerint ezt a nyomásnövekedést ammónia-képződés okozza. Az ammónia-felvételt jelentő nyomáscsökkenés közel lineáris, ezen szakaszok iránytangenseinek hőmérsékletfüggéséből számított reakcióhő 19,0 kkal/mól-nak adódott.

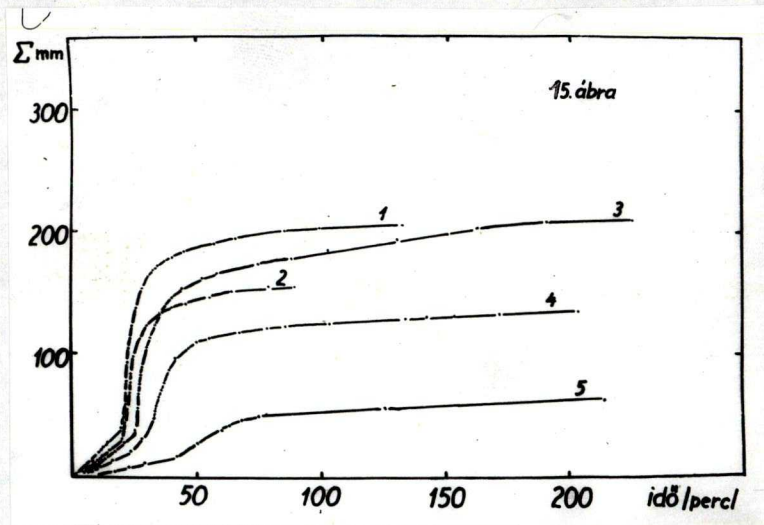
Az ammónia-leadást kísérő endoterm reakcióhő és az ammónia-felvétel exoterm reakcióhője között kitűnő egyezést találtunk, ami bizonyítja, hogy a cink-tetramin-perklorát 250-290 C° között bekövetkező ammónia-leadása reverzibilis.

Részletesen megvizsgáltuk a cink-diamin-perklorát irreverzibilis bomlását. A vegyületet a tetramin-sóból állítottuk elő, 265 C°-on 3,5 óráig való kezeléssel. A kísérleteket 340-365 C° között végeztük el, a -190 C°-on nem kondenzálódott gázok nyomásának mérésével. A nyert nyomás-idő görbéket a 15. ábra mutatja.

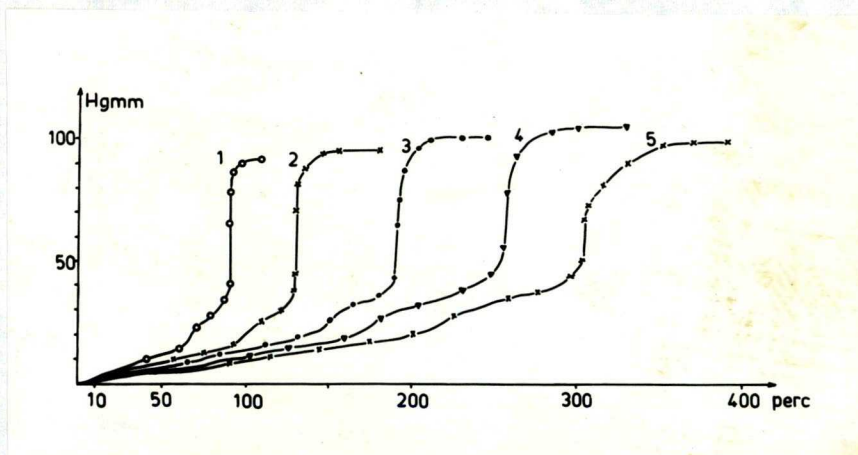
### 15. ábra

Az irreverzibilis bomlás gyakorlatilag indukciós periódus nélkül, egy hőmérséklettől függő, lineáris szakasszal indul. A lineáris szakasz utáni görbe letörési jellegű. A kezdeti, lineáris szakaszok ( $\alpha = 0,25-1g$ ) iránytangenseinek hőmérsékletfüggéséből 48,2 kkal/mól aktiválási energiát számítottunk. A részletesebb kinetikai





15. ábra A cink-diamin-perklorát irreverzibilis bomlása, 1-365 C°, 2-360 C°, 3-355 C°, 4-350 C°, 5-340 C°.



16. ábra A cink-diamin-perklorát irreverzibilis bomlása 200 torr N<sub>2</sub>-ben, 1-362 C°, 2-351,5 C°, 3-345,5 C°, 4-342,5 C°, 5-335 C°.

analizist az Avrami-Erofeyev

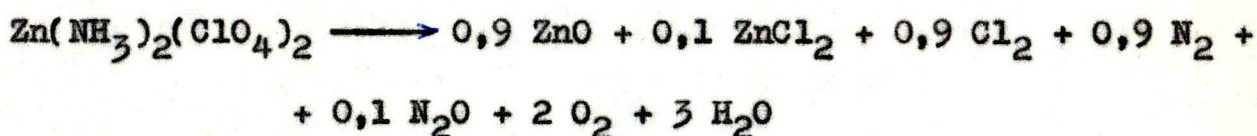
$$[-\lg(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}} = kt + c$$

egyenlettel,  $n = 3$  mellett végeztük el. Az egyenlet  $\alpha = 0,015-0,7$  között jól írta le a bomlást. A nyert sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből  $31,1$  kkal/mól aktíválási energia adódott.

A kinetikai adatokat az V. táblázatban foglaltuk össze.

#### V. táblázat

A bomlás szilárd maradéka túlnyomórészt cink-oxid, emellett kevés cink-klorid jelenlétét is észleltük. A gáznemű termékek (klór, oxigén, nitrogén) között gázkromatográffal kimutatható mennyiségben dinitrogén-oxid is észlelhető. Az analitikai eredmények alapján a



reakció lejátszódása látszik legvalószínűbbnek.

Abból a célból, hogy a kísérletek során észlelt szublimációt visszaszorítsuk, 200 torr nitrogén jelenlétében is megvizsgáltuk a cink-diamin-perklorát irreverzibilis bomlását. A nyert nyomás-idő görbéket a 16. ábrán mutatjuk be.

#### 16. ábra

V. táblázat

A cink-diamin-perklorát bomlásának kinetikai adatai

Hőmérséklet C°	340	350	355	360	365	Aktiválási energia kkal/mól	Frekvencia- faktor (perc <sup>-1</sup> )
első szakasz iránytangense	0,68	0,95	1,50	1,59	2,23	48,2	-
k.10 <sup>-3</sup> <sup>☞</sup>	9,66	17,2	20,1	24,2	28,0	31,1	10 <sup>9,75</sup>

<sup>☞</sup> A sebességi állandókat az Avrami-Erofeyev egyenlettel számítottuk.

A vegyület irreverzibilis bomlása nitrogén atmoszférában - ugyanugy, mint vákuumban - indukciós periódus nélkül indul. A kezdeti, lineáris szakasz után egy enyhén auto-katalitikus szakasz következik, ami után robbanásszerű gyorsasággal elbomlik a minta. A lineáris szakaszok iránytangenséből 25,7 kkal/mól aktiválási energiát számítottunk. Az interpolálással meghatározott robbanási idők hőmérsékletfüggéséből 35,1 kkal/mól (exoterm) reakcióhő adódott. A tetramin- és diamin-só termikus stabilitásának összehasonlítására megvizsgáltuk robbanásukat.

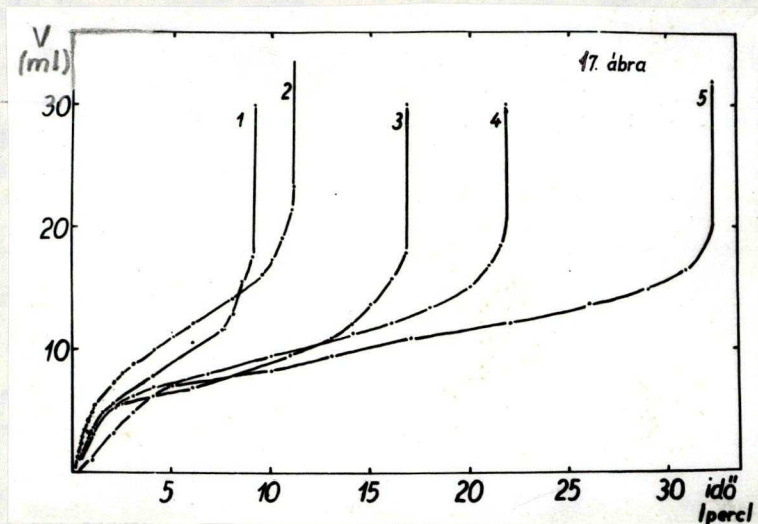
A cink-tetramin-perklorát legalacsonyabb robbanási hőmérséklete 416 C°. A robbanást nem előzte meg számottevő gázfejlődés. A 416-453 C° között elvégzett kísérletek robbanási idejének hőmérsékletfüggéséből 53,7 kkal/mól aktiválási energiát számítottunk.

A diamin-só valamivel instabilisabbnak bizonyult: 374 C°-on már felrobbant. A robbanást gázfejlődés előzi meg, mint azt a 17. ábrán láthatjuk.

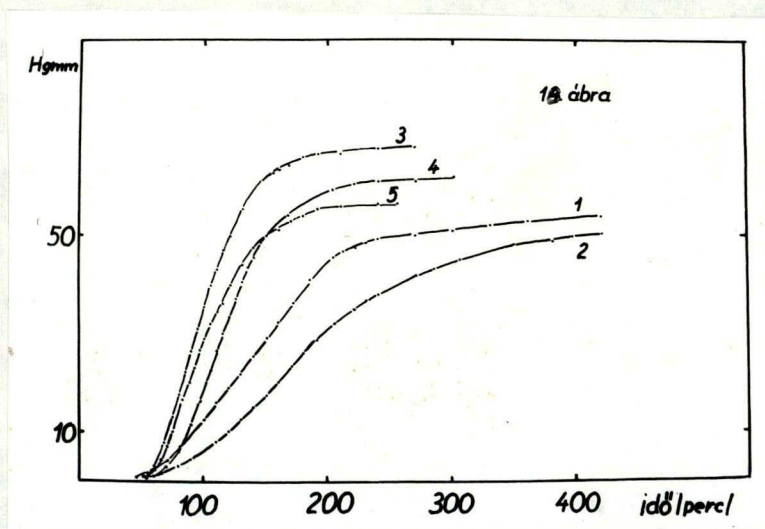
### 17. ábra

A robbanás bekövetkeztéig eltelt idők hőmérsékletfüggéséből 21 kkal/mól aktiválási energia adódott.

A cink-diamin-perklorát robbanását megvizsgáltuk azon oxidok jelenlétében is, amelyek hatását előzőleg az AP termikus stabilitására tanulmányozták. A cink-diamin-perklorát:fém-oxid mólarány 10:1 volt. A legalacsonyabb



17. ábra A cink-diamin-perklorát robbanásának V/ml/-idő függvénye, 1-398 C°, 2-395 C°, 3-389 C°, 4-384 C°, 5-374 C°.



18. ábra A kadmium-tetramin-perklorát ammónialeadása, 1-230 C°, 2-220 C°, 3-210 C°, 4-200 C°, 5-190 C°, 6-155 C°.

robbanási hőmérsékletek alapján megállapított hatásossági sorrend a következő:  $\text{CuO} > \text{NiO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CdO} > \text{MgO}$ . A felsorolásból kitűnik, hogy az oxidok hatásossági sorrendje hasonló, mint az AP esetében talált sorrend. Figyelemreméltó, hogy a ZnO hatása nem olyan kiugró, mint az AP-nál. Megjegyezzük, hogy a leghatásosabbnak mutatkozó réz-oxid is csak  $80\text{ C}^\circ$ -kal csökkentette a cink-diamin-perklorát robbanási hőmérsékletét. Az oxidok hatása tehát elmaradt az AP-ra gyakorolt hatás mértékétől. A robbanásokat minden oxid esetében a minta megolvadása előzte meg, a robbanások gyakran lángtütemény kíséretében játszódtak le.

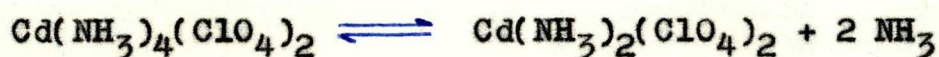
Az összehasonlítás végett felvettük a cink-<sup>diamin</sup>-perklorát-fémoxid (10:1 molarány) keverékek derivatogramjait is. A derivatogramokon a robbanáshoz rendelhető exoterm csucok alapján a  $600\text{ C}^\circ$ -on 5 óráig égetett vas(III)-oxid bizonyult leghatásosabbnak: mintegy  $50\text{ C}^\circ$ -kal csökkentette a cink-diamin-perklorát robbanási hőmérsékletét. A p-típusú oxidok ( $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  és  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )  $10$ - $20\text{ C}^\circ$ -kal csökkentették, az n-vezető CdO  $15\text{ C}^\circ$ -kal csökkentette a cink-<sup>diamin</sup>-perklorát robbanási hőmérsékletét. A cink-oxid és a magnézium-oxid gyakorlatilag hatástalan adaléknak bizonyult.

#### b) Kadmium-tetramin-perklorát termikus stabilitása

A kadmium-tetramin-perklorát vákuumban történő hevítésekor - a perklorát irreverzibilis bomlása előtt - ammónia fejlődik. A képződött ammónia nyomás-idő görbéit  $155$ - $230\text{ C}^\circ$  között mértük. Ezeket az eredményeket mutatja a 18. ábra.

### 18. ábra

Az ammónia-fejlődés gyakorlatilag indukciós periódus nélkül, letörési görbe szerint történik. A telítési érték mind-egyik hőmérsékleten mintegy 30 perc után bekövetkezik, ezután további nyomásváltozás hosszabb ideig nem észlelhető. A telítési érték annál nagyobb nyomásnál következik be, minél magasabb a hőmérséklet. A nyomás-idő görbe meredeksége is hőmérsékletfüggést mutat. Néhány kísérletben a fejlődött ammóniát kifagyasztottuk és a szokásos analitikai módszerrel meghatároztuk. A nyert adatok azt bizonyítják, hogy az ammónia-leadás a



reakció szerint játszódik le.

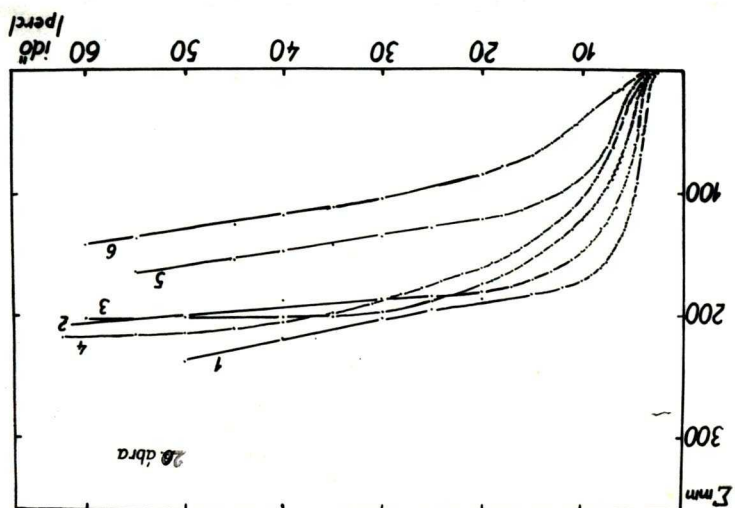
A folyamat egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggéséből 17,7 kkal/mól disszociációs energiát számítottunk.

Részletesen tanulmányoztuk a kadmium-diamin-perklorát ammónia-felvételét  $t = 156-185 \text{ C}^\circ$  között. A vegyületet a tetramin-sóból,  $265 \text{ C}^\circ$ -on 3,5 óráig tartó kezeléssel állítottuk elő. A kísérleti módszer ugyanaz volt, mint a cink-diamin-perklorát ammónia-felvételének vizsgálatánál. A nyert nyomáscsökkenés-idő görbéket a 19. ábra mutatja.

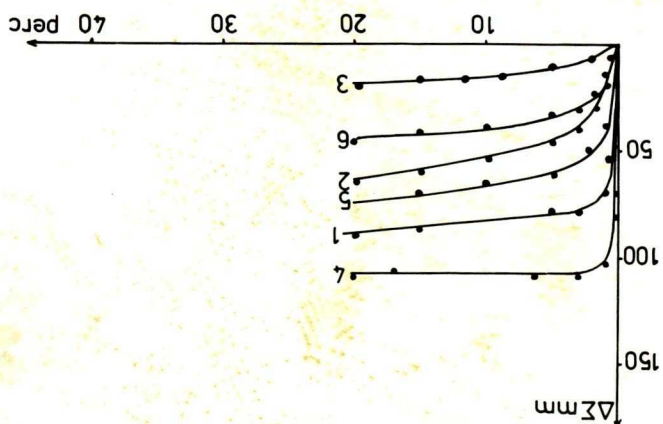
### 19. ábra

Szembetűnő, hogy a legmagasabb hőmérséklet, ahol még mérhető ammónia-felvételt észleltünk,  $186 \text{ C}^\circ$ . Megjegyezzük,

20. ábra  
 A kadmium-diamin-perklorát irreverzibilis bomlása, 1-380 C°, 2-370 C°, 3-360 C°, 4-355 C°, 5-350 C°, 6-340 C°.



19. ábra  
 A kadmium-diamin-perklorát ammóniatelvétele, 1-165 C°, 2-176 C°, 3-185 C°, 4-156 C°, 5-170 C°, 6-180 C°.





hogy az ammónia-leadás legalacsonyabb hőmérséklete  $155\text{ C}^\circ$ . A görbék letörési jellegűek, a gyors, kezdeti szakasz 2-4 perc alatt lejátszódik. A telítési érték elérése után nyomásváltozást nem észleltünk. A kezdeti szakaszok iránytangenseinek hőmérsékletfüggéséből  $21,0\text{ kkal/mól}$  asszociációs energiát számítottunk.

Az adatok alapján úgy véljük, hogy az ammónia-leszakadás és -felvétel reverzibilis reakció. A két ellentétes irányú folyamat vizsgálatából az tűnik ki, hogy  $155-190\text{ C}^\circ$  az a hőmérséklettartomány, ahol mindkét folyamat lejátszódásával számolnunk kell.  $190\text{ C}^\circ$  felett az ammónia-leszakadás irányában egyirányúvá válik a reakció.

A kadmium-diamin-perklorát irreverzibilis bomlását  $340-380\text{ C}^\circ$  között vákuumban vizsgáltuk. A nyert nyomás-idő görbéket a 20. ábra mutatja.

### 20. ábra

A  $-190\text{ C}^\circ$ -on nem-kondenzálódó gázok fejlődése igen rövid (2-4 perces) indukciós periódus után autokatalitikus görbe szerint következett be. A görbék matematikai analizét az Avrami-Erofeyev

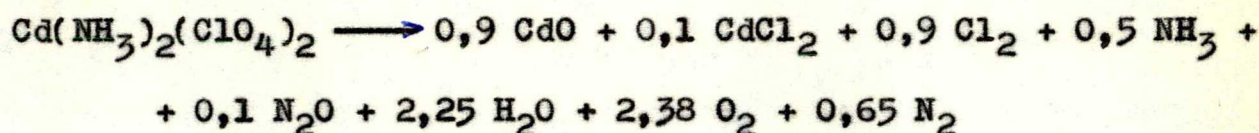
$$[-\lg(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}} = kt + c$$

egyenlettel,  $n = 3$  mellett végeztük el. Az egyenlet  $\alpha = 0,015-0,4$  között jól írta le a bomlást. A sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből  $22,2\text{ kkal/mól}$  aktiválási

energiát számítottunk. A kinetikai adatokat a VI. táblázatban gyűjtöttük össze.

### VI. táblázat

A bomlás szilárd maradéka tulnyomórészt kadmium-oxid, emellett kevés kadmium-kloridot is találtunk. Figyelemreméltó, hogy a gáznemű termékek között viszonylag tekintélyes mennyiségű ammóniát is találtunk. Az analitikai eredmények alapján a



reakció lejátszódása látszik legvalószínűbbnek.

A vegyületek robbanását levegőn vizsgáltuk. A kadmium-tetraamin-perklorát legalacsonyabb robbanási hőmérséklete  $410 \text{ C}^\circ$ . A robbanást csekély gázfejlődés előzte meg. A  $410\text{--}435 \text{ C}^\circ$  között elvégzett kísérletekben észlelt robbanási idők hőmérsékletfüggését a 21. ábra mutatja.

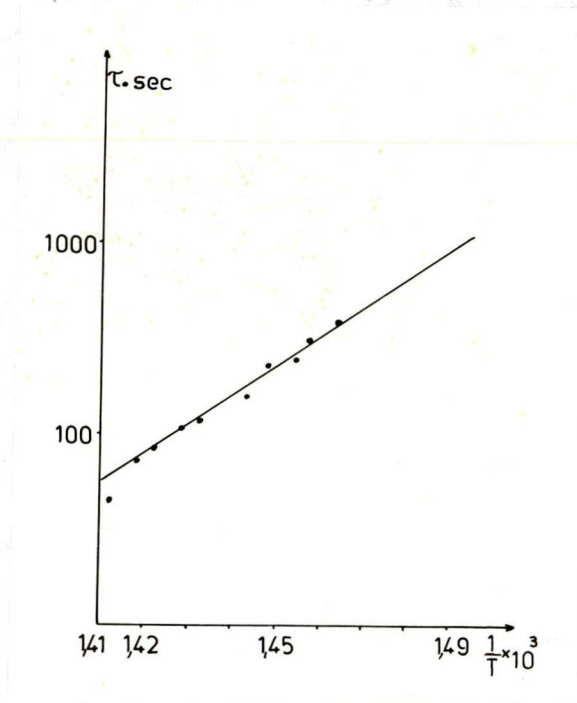
### 21. ábra

A 21. ábra alapján számolt aktiválási energia  $69,9 \text{ kkal/mól}$ .

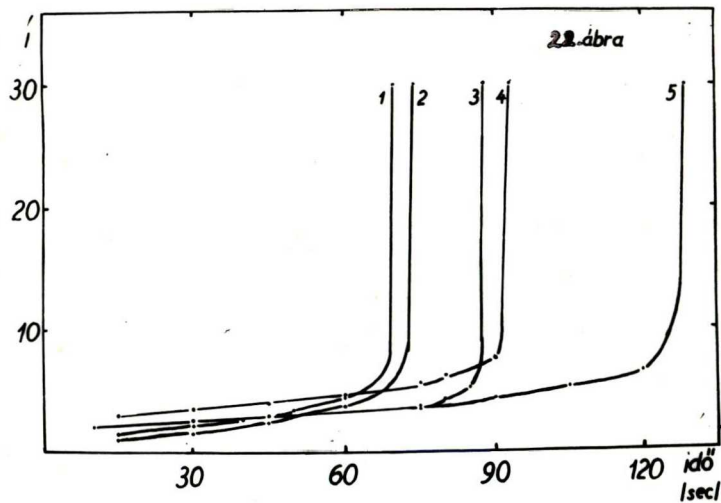
A kadmium-diamin-perklorát legalacsonyabb robbanási hőmérséklete  $405 \text{ C}^\circ$ . Néhány kísérlet eredményét tüntetük fel a 22. ábrán.

### 22. ábra

A robbanásig eltelt idők hőmérsékletfüggéséből  $22,1 \text{ kkal/mól}$  aktiválási energiát számítottunk.



**21. ábra** A kadmium-tetramin-perklorát robbanásáig eltelt idő hőmérsékletfüggése.



**22. ábra** A kadmium-diamin-perklorát robbanásának V/ml/-idő függvényei, 1-425 C°, 2-420 C°, 3-415 C°, 4-410 C°, 5-405 C°.

VI. táblázat

A kadmium-diamin-perklorát bomlásának kinetikai adatai

Hőmérséklet (C°)	340	350	355	360	370	380
$k \cdot 10^{-2}$ †	4,74	11,10	7,38	13,60	16,42	21,72
Aktiválási energia kcal/mól			22,2			
Frekvenciafaktor (perc <sup>-1</sup> )			10 <sup>5,79</sup>			

† A sebességi állandókat az Avrami-Erofeyev egyenlettel számítottuk.

### III. Az AP gázfázisú bomlásának katalizise

Annak ellenére, hogy régebről ismeretes az AP azon tulajdonsága, hogy magasabb hőmérsékleten szublimál, miközben gázfázisban bomlik, a gázfázisban végbemenő reakció katalizálásával kapcsolatban részletesebb vizsgálatokat még nem végeztek. Az első bizonyíték arra vonatkozóan, hogy az oxidok az AP gázfázisú bomlását is képesek katalizálni, HERMONI és SALMON [13] által közzétett, alig egyoldalas kongresszusi kivonatban található. A szerzők az AP-ot üvegyapottal választották el az oxidtól. Megállapították, hogy a mangán-dioxid és a réz(II)-kromát csak a szilárdfázisú, a króm(III)-oxid és réz(II)-oxid a gázfázisú reakciót is képes katalizálni. A mérések részletes kivitelezéséről nem közöltek adatokat.

BOLDYREV és munkatársai [48] elsősorban a nikkell-oxid hatását vizsgálták az AP gázfázisú bomlására, 250 C<sup>o</sup>-on. Megállapították, hogy az AP fölé rétegezett nikkell-oxid felületének növelésével nőtt a képződött permanens gázok nyomása. Véleményünk szerint a permanens gázok nyomásának növekedése nem elégséges bizonyíték arra vonatkozóan, hogy az oxid valóban katalizálja az AP gázfázisú bomlását, hiszen az AP ezen a hőmérsékleten már gyorsan bomlik, különböző gázterméket eredményezve.

Az AP és az oxidok térbeli elkülönítését az erre a célra kialakított "csónakocskák" segítségével oldottuk

meg. A vizsgálatok közös jellemzője, hogy a katalizátort az AP fölé, üvegszinterre helyeztük. A különböző megoldások azt a célt szolgálták, hogy biztosítsuk az AP-ból képződő összes gázterméknek a katalizátoron való átjutását, valamint megakadályozzuk azt, hogy katalizátorrészek kerüljenek az AP-ba. (A csónakocskák rajzait a 4. ábrán mutatjuk be.)

Kísérleteinkben előkezeletlen és előkezelt (B.D.H.) AP-ot alkalmaztunk. Az előkezelés célja az volt, hogy az AP önbomlását a katalizált reakcióban kiküszöböljük.

a) Vizsgálatok előkezeletlen AP-tal

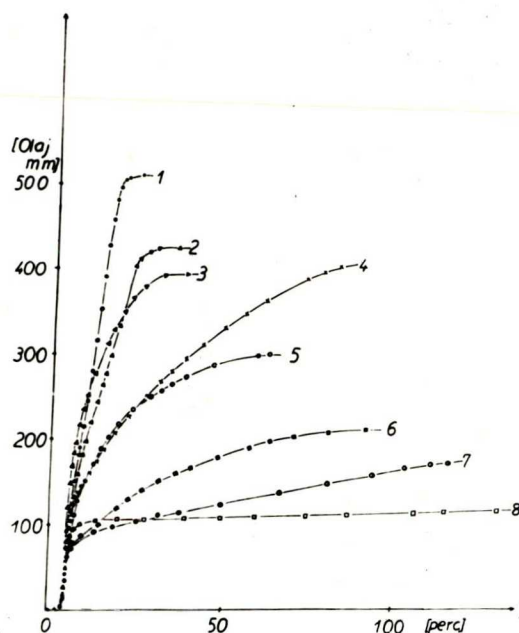
Kísérleteinkben az előkezeletlen, porított AP mennyisége 0,05 g, a katalizátor-porok mennyisége 0,10 g volt. A méréseket  $335\text{ C}^{\circ}$ -on végeztük; ezen a hőmérsékleten az AP szublimációja - a még mindig jelentős önbomlásához viszonyítva - lényegesen nagyobb mértékű. A csónakocskákat úgy méreteztük, hogy a katalizátor hőmérséklete csak mintegy  $1\text{ C}^{\circ}$ -kal különbözzön az AP hőmérsékletétől. Méréseinket az 1. számú csónakocskával végeztük. A bomlás során keletkező  $-190\text{ C}^{\circ}$ -on kifagyó klórt, klór-dioxidot a reakció lejátszódása után - nitrogénes öblítéssel - 1 n nátrium-hidroxid oldatban fogtuk fel, és a szokásos analitikai módszerrel meghatároztuk.

A következő oxidok hatásosságát vizsgáltuk: króm(III)-oxid ( $1100\text{ C}^{\circ}$ -on égetett), nikkel-oxid ( $800\text{ C}^{\circ}$ -on égetett), kobalt(II)-oxid ( $500\text{ C}^{\circ}$ -on égetett), réz(I)-oxid (nincs égetve)-

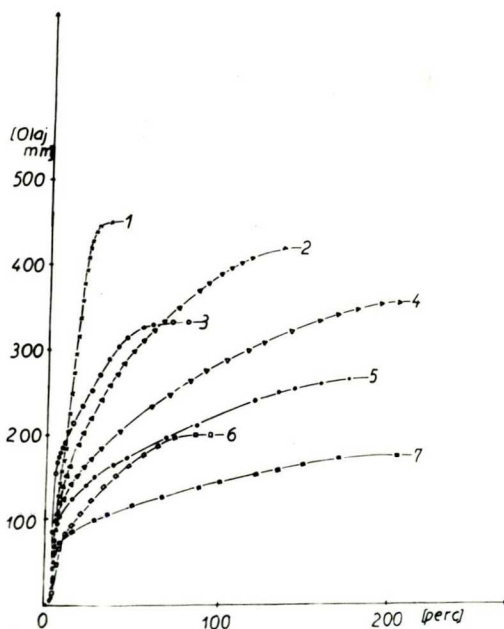
-defektvezetők; cink-oxid (800 C°-on égetett), kadmium-oxid (800 C°-on égetett), titán-dioxid (950 C°-on égetett), ón-dioxid (900 C°-on égetett), alumínium-oxid (1100 C°-on égetett), mangán-dioxid (100 C°-on égetett)-elektronvezetők; kalcium-oxid (1100 C°-on égetett)-amfoter; réz(II)-oxid (800 C°-on égetett)-saját vezető; magnézium-oxid (800 C°-on égetett)-szigetelő; vas(III)-oxid (800 C°-on égetett)-nem tisztázott vezetési jellegű. A könnyebb áttekinthetőség végett a 23. ábrán csak néhány jelentősebb hatást kifejtő oxid használatakor mért nyomás-idő görbéket ábrázoltuk.

### 23. ábra

Az ábrából kitűnik, hogy az n-vezető cink-oxid rendkívül nagy hatást fejtett ki. Hatását tekintve lényegesen megelőzte a p-vezető oxidokat. Figyelemreméltó, hogy ebben a kísérletsorozatban is cink-oxid > kadmium-oxid > magnézium-oxid hatásossági sorrend adódott. A réz-oxid megközelíti a kadmium-oxid hatásosságát, a króm(III)-oxid hatása a magnézium-oxidéval összemérhető. Az ábrából látható, hogy az erőteljesebb hatást kifejtő oxidok esetében az AP önbomlására ill. gázfázisú bomlására jellemző görbeszakasz nem válik élesen. A kisebb hatást kifejtő oxidok esetében az önbomlásra jellemző görbeszakasz jól észlelhető. Megemlítjük, hogy a vizsgált oxidok közül az alumínium-oxid és a kalcium-oxid gyakorlatilag hatástalannak bizonyult. A kísérleti eredményekből több, jellemző mennyiséget meghatároztuk, ezeket a VII. táblázatban gyűjtöttük össze.



**23. ábra** Az előkezeletlen AP gázfázisú bomlásának katalizise oxidokkal, 335 C<sup>o</sup>-on 1-ZnO, 2-CuO, 3-CdO, 4-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-MgO, 6-NiO, 7-CaO, 8-tiszta AP.



**24. ábra** 315 C<sup>o</sup>-on előkezelt AP gázfázisú bomlásának katalizise oxidokkal, 1-ZnO, 2-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-CaO, 4-CuO, 5-CdO, 6-NiO, 7-tiszta AP.



### VII. táblázat

Az AP átalakulása - kalcium-oxid kivételével - 100 %-os volt. A szublimáció és a bomlás viszonya oxidonként változott. Az elbomlott AP mennyiségét a klór-analízis alapján számítottuk ki, ennek segítségével a szublimált AP mennyisége megadható. Feltűnő, hogy a kevésbé hatásos oxidok esetében a szublimált AP mennyisége viszonylag nagy.

A görbék matematikai analizisét az ismert "contracting cube"-egyenlettel

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt + c$$

végeztük el. A tiszta AP esetében a matematikai közelítés két sebességi állandót adott. Az összehasonlításra a reálisabb, első szakaszból adódó sebességi állandót használtuk fel. Az egyenlet a p-vezető oxidok esetén egy, az n-vezetők esetén két megoldást szolgáltatott. Ez utóbbiak esetében az  $\alpha = 0,6-0,8$  -ig érvényes reakciósebességet vettük figyelembe. Az oxidok fajlagos felületének ismeretében kiszámítottuk a felületegységre megadható sebességi állandókat.

A leghatásosabb oxidnak bizonyult cink-oxid kevés szublimált AP-tal, nagy sebességi állandóval jellemezhető; cink-oxid esetében viszonylag sok klórt és klór-dioxidot találtunk.

#### b) Vizsgálatok előkezelt AP-tal

A B.D.H. gyártmányu AP előkezelését 315 C°-on vákuumban végeztük. Az előkezelésnél úgy jártunk el, hogy

VII. táblázat

Az előkezeletlen AP gázfázisú bomlásának katalizise fém-oxidokkal 335 C°-on.

Anyag neve	Átalakult AP (%)	Szublimátum (mg)	Talált Cl <sub>2</sub> (mg)	Talált ClO <sub>2</sub> (mg)	k.10 <sup>-3</sup> (sec <sup>-1</sup> )	k.10 <sup>-3</sup> (m <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Töréspont (α)
AP-	100	40,03	3,01	-	3,4	-	0,849
AP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1100 C°)	100	36,9	3,95	0,41	3,2	0,38	0,705
AP-CaO (1100 C°)	72,8	32,9	1,05	-	1,63	0,835	-
AP-MnO <sub>2</sub> (100 C°)	100	36,9	3,95	-	16,2	0,874	0,794
AP-SnO <sub>2</sub> (900 C°)	100	25,9	7,28	0,27	3,8	1,37	-
AP-MgO (800 C°)	100	25,0	7,52	0,24	7,9	1,59	-
AP-TiO <sub>2</sub> (950 C°)	100	29,8	6,09	0,41	14,9	1,81	0,709
AP-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (800 C°)	100	18,5	9,53	0,58	10,6	1,92	-
AP-CoO (800 C°)	100	36,2	4,19	0,46	27,4	2,14	-
AP-Cu <sub>2</sub> O	100	45,2	1,47	-	20,2	-	-
AP-NiO (800 C°)	100	41,29	2,63	0,65	12,0	2,16	-
AP-CdO (800 C°)	100	36,0	4,22	0,31	24,2	3,45	-
AP-CuO (800 C°)	100	20,3	8,97	-	9,0	4,61	-
AP-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1100 C°)	100	21,3	8,64	0,25	7,0	8,71	-
AP-ZnO (800 C°)	100	23,1	8,11	0,46	29,7	18,1	0,615

A sebességi állandókat a "contracting cube"-egyenlettel számítottuk.

a katalitikus reakció vizsgálatára szolgáló csónakocskába helyeztünk annyi AP-ot, hogy a kb. 30 %-os önbomlás után 0,05 g AP maradjon. A csónakocska katalizátor-tartójára az előkezeléskor nem tettünk oxidport. Az önbomlásból származó gázok nyomásának telítési értékre való beállása után katalizátort tettünk a csónakocska szinterére és vákuumban vizsgáltuk a katalitikus reakciót. A katalizátor minden esetben 0,1 g volt. Kísérleteink másik részében az AP előkezelését - ugyancsak 315 C<sup>o</sup>-on - egy másik vákuumkészülékben végeztük, majd az előkezelt AP-ot exszikkátorban tároltuk. Az összehasonlító kísérletekből kiderült, hogy a kétféle előkezelés nem okoz eltérést az AP tulajdonságaiban. Az előkezelés ideje mindkét esetben 4 óra volt. A méréseket a 2. számú mintatartóban végeztük.

A katalitikus reakció vizsgálatát 335 C<sup>o</sup>-on kezdtük. Ezen a hőmérsékleten a cink-oxid, króm(III)-oxid, nikkell-oxid és kobalt(II)-oxid alkalmazásakor egy hosszabb-rövidebb indukciós periódus után bekövetkező robbanásszerűen gyors gázfejlődést észleltünk. Az AP átalakulása minden esetben 100 %-os volt. A számított klór mennyiségénél (teljes bomlást feltételezve) jelentősen kevesebb klórt találtunk. Az előkezelt, katalizátor nélkül bomló AP esetében a számított klór mennyiségének mintegy 1/7-ét találtuk. Oxidok jelenlétében a talált klór, bár nem éri el a számított értéket, de meghaladja a tiszta AP-nál talált mennyiséget.

További kísérleteinkben a hőmérsékletet 320 C<sup>o</sup>-nak választottuk abból a célból, hogy a reakció minden fázisa jól tanulmányozható legyen, valamint az oxidok hatása jobban eltérjen egymástól. Méréseink körülményei - ettől eltekintve - mindenben azonos volt az előzőekkel.

A 320 C<sup>o</sup>-on elvégzett kísérletekben mért nyomás-idő görbéket a 24. ábrán tüntettük fel.

#### 24. ábra

Az ábrából látható, hogy a cink-oxid ebben a sorozatban is kiugróan nagy hatást mutatott. Figyelemre méltó az, hogy a kalcium-oxid, amely az előkezeletlen AP esetében gyakorlatilag hatástalannak bizonyult, ebben az esetben a jelentős hatást kifejtő oxidok közé sorolható. Néhány oxid esetében az AP átalakulása nem volt 100 %-os. Feltűnő, hogy egy esetben sem találtunk a bomlás gáztermékei között klór-dioxidot.

A görbék matematikai közelítésére itt is a "contracting cube"

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt + c$$

egyenletet használtuk fel. Az egyenlet a p-vezető oxidok esetén egy, az n-vezetőknél két sebességi állandót szolgáltatott, hasonlóan az előkezeletlen AP esetéhez. Az ebben a kísérletsorozatban észlelt és meghatározott jellemző értékeket a VIII. táblázatban gyűjtöttük össze.

#### VIII. táblázat

VIII. táblázat

A 315 C°-on végnyomásig előkezelt AP gázfázisú bomlásának katalizise fém-oxidokkal  
320 C°-on

Anyag neve	Átalakult AP (%)	Szublimátum (mg)	Talált Cl <sub>2</sub> (mg)	Talált ClO <sub>2</sub> (mg)	k.10 <sup>-3</sup> (sec <sup>-1</sup> )	k.10 <sup>-3</sup> (m <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Töréspont (α)
AP-	100	40,89	2,75	-	2,45	-	-
AP-CoO (500 C°)	100	42,2	2,34	-	2,34	0,18	-
AP-MnO <sub>2</sub> (100 C°)	100	39,6	3,13	-	4,21	0,23	-
AP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1100 C°)	100	41,5	2,54	-	2,52	0,30	-
AP-CdO (800 C°)	nem teljes	-	4,06	-	8,94	1,27	0,545
AP-NiO (800 C°)	nem teljes	-	3,71	-	7,84	1,41	-
AP-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (800 C°)	nem teljes	-	3,88	-	8,44	1,52	-
AP-SnO <sub>2</sub> (900 C°)	100	33,4	5,01	-	6,19	3,17	0,657
AP-CuO	nem teljes	-	1,16	-	7,32	-	-
AP-CaO (1100 C°)	nem teljes	-	7,98	-	10,3	5,28	-
AP-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1100 C°)	100	27,2	6,83	-	5,02	6,25	-
AP-CuO (800 C°)	100	28,8	6,42	-	3,26	7,72	-
AP-ZnO (800 C°)	100	22,9	8,17	-	14,06	8,90	0,548

A sebességi állandókat a "contracting cube"-egyenlettel számoltuk.

Megjegyezzük, hogy a vizsgált oxidok közül az aluminium-oxid gyakorlatilag hatástalannak bizonyult.

c) A cink-oxid katalitikus hatásának részletes vizsgálata

Az előbb ismertetett kísérletek alapján célszerűnek tűnt a cink-oxid katalitikus hatásának mélyebb tanulmányozása. Az elvégzett kísérletek alapján úgy tűnt, hogy a reakció körülményei közül legcélszerűbb a hőmérséklet, az AP előlétele és az AP és cink-oxid elkülönítésének mértéke függvényében vizsgálni a cink-oxid hatásosságát.

A hőmérséklet hatásának vizsgálatánál kezdetben a  $315\text{ C}^{\circ}$ -on 1 óráig előkezelt AP-ot használtunk; méréseinket az 1. számú csónakocskával végeztük. A nyert nyomás-idő görbéket a 25. ábra mutatja.

25. ábra

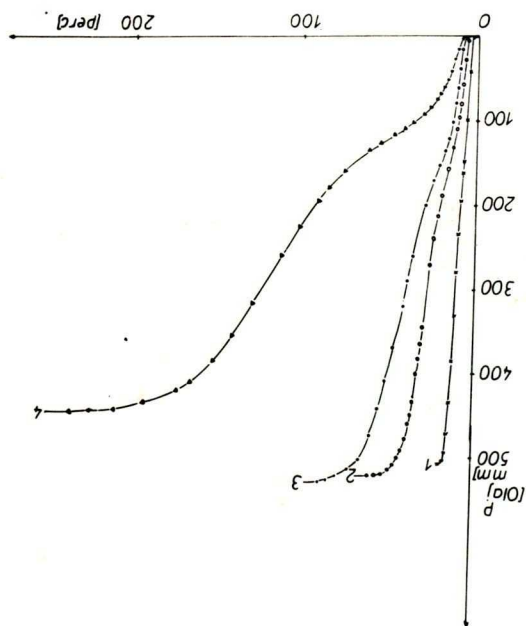
Kísérleteket végeztünk a  $315\text{ C}^{\circ}$ -on végnyomásig előkezelt AP használatával is; a nyert eredményeket a 26. ábra mutatja.

26. ábra

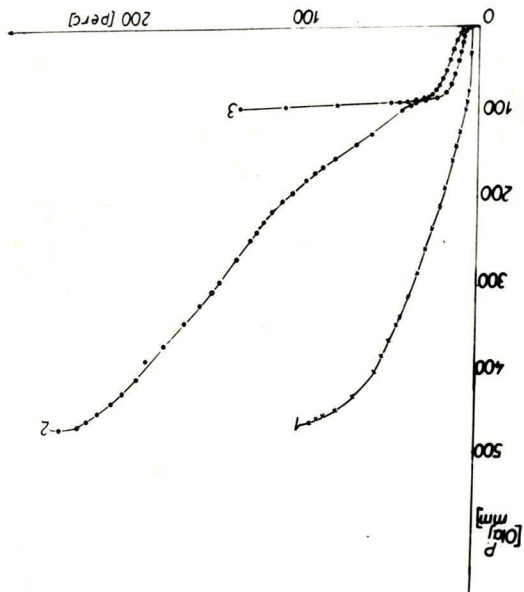
A két ábra azonos hőmérséklethez tartozó görbéi összehasonlításából kitűnik, hogy a görbe menetében - kb. azonos  $\alpha$  értékeknél - diszkontinuitás észlelhető.

A "contracting cube" formula alkalmazásával nyert sebességi állandókat és a reakció más jellemzőit a IX. táblázatban gyűjtöttük össze.

25. ábra 315 °C-on, 1 óráig előkezeit AP gázfázisú bomlásának katalizise cink-oxidál, 1-335 °C, 2-285 °C, 3-268 °C, 4-250 °C.



26. ábra 315 °C-on, végnyomásig előkezeit AP gázfázisú bomlásának katalizise cink-oxidál, 1-335 °C, 2-285 °C, 3-265 °C.



### IX. táblázat

Feltűnő, hogy a végnyomásig előkezelt AP esetén itt sem tudtunk klór-dioxidot meghatározni a bomlás gáznemű termékeiből. A katalitikus reakció sebességi állandói a hőmérséklettel egyenes arányt mutattak.

Az AP előélete szerinti vizsgálatokat két hőmérsékleten, 335 és 285 C<sup>o</sup>-on végeztük el.

335 C<sup>o</sup>-on az előkezeletlen, a 315 C<sup>o</sup>-on 1 óráig előkezelt és a 315 C<sup>o</sup>-on végnyomásig előkezelt AP alkalmazásával nyert nyomás-idő görbék gyakorlatilag egybeestek.

285 C<sup>o</sup>-on a különbségek már jobban mutatkoztak: a végnyomásig előkezelt AP bomlott a leggyorsabban, míg az előkezeletlen AP a leglassabban. Megjegyezzük, hogy a tiszta AP-hoz képest még az előkezeletlen AP is lényegesen gyorsabban bomlott cink-oxid jelenlétében.

Az AP és a cink-oxid elkülönítésének mértékét a csónakocskák méretezésével biztosítottuk. Az 1. számú mintatartó a legrövidebb utat biztosítja az AP gázfázisú termékeinek az üvegszinteren elhelyezett oxidhoz való jutásukhoz. Hátránya, hogy a csiszolat rosszul sikerült összeillesztése következtében az AP gáznemű termékeinek egy része - katalitikus reakció nélkül - elillanhat.

A 2. számú csónak kiküszöböli az AP gáznemű termékeinek elillanását, bár az 1. számuval közös hátránya, vagyis az, hogy oxid-részecske hullhat az AP-ba a szinter pórusain keresztül, megmarad. Ez utóbbi hátrány kiküszöbölésére



IX. táblázat

Az előkezelt AP gázfázisú bomlásának katalizise cink-oxiddal

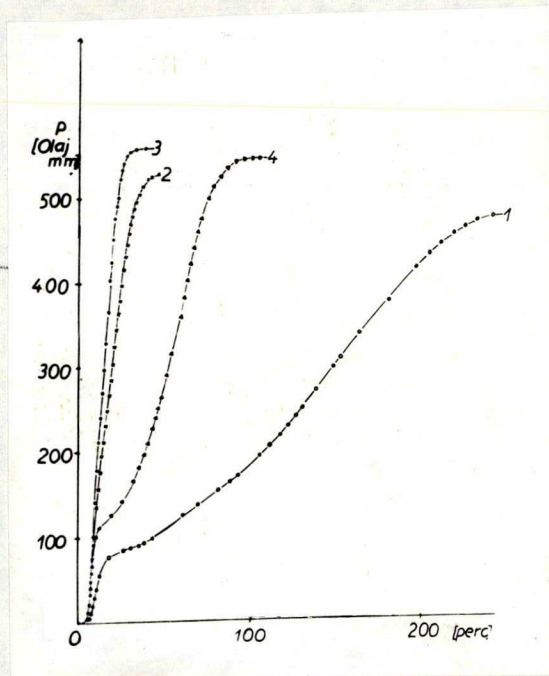
AP előkezeltése		Átalakult AP (%)	Talált Cl <sub>2</sub> mg	Talált ClO <sub>2</sub> mg	k.10 <sup>-3</sup> (sec <sup>-1</sup> )	Töréspont (α)
315 C <sup>o</sup> -on, 1 óráig	335	100	5,79	0,37	27,05	0,235
- " -	285	100	4,11	0,41	9,13	0,457
- " -	268	95,4	6,57	0,49	2,0	0,426
- " -	250	43,2	6,83	0,21	1,18	0,433
315 C <sup>o</sup> -on, végnyomásig	335	100	5,82	-	9,11	0,670
- " -	285	97,6	4,90	-	7,28	0,769
- " -	265	82,4	3,62	-	-	

szerkesztettük a 3. számú csónakot, amelynek elrendezése biztosítékot nyújt arra az esetre, ha az oxid-por a szinteren tuljutna. Ekkor ugyanis a belső terelőcső egy üres térrészbe juttatja a katalizátort, így közvetlen kapcsolatba nem kerül az AP-tal. Sajnos, a csiszolatos megoldás miatt fennáll az AP gázfázisú termékei elillanásának veszélye. A 4. számú csónak az 1. számúnak a megfelelője, a különbség az, hogy ennek alkalmazásakor az AP felülre, az oxid alulra kerül.

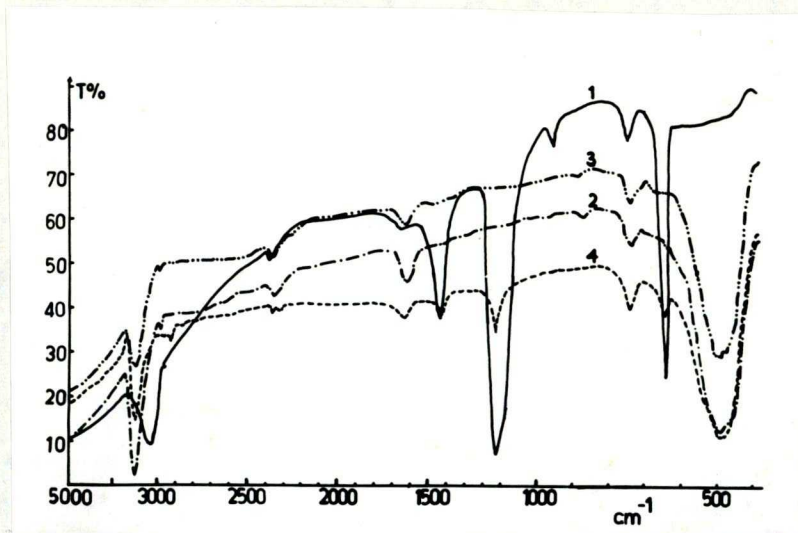
A 27. ábrán mutatjuk be a cink-oxid hatását 285 C<sup>0</sup>-on, különböző csónakocskák alkalmazásával.

#### 27. ábra

Az ábrából látható, hogy a reakció leglassabban a 3. számú csónak alkalmazásával játszódik le, majd az 1., 4., 2. számú sorrendjében gyorsabb a reakció lejátszódása. Az észlelteket arra hívják fel a figyelmet, hogy a reakció lejátszódásának döntő meghatározója, milyen hosszú utat kell a gáznemű termékeknek az oxidig megtenni.



**27. ábra** A cink-oxid AP gázfázisú bomlásának katalizálásában kifejtett hatásának változása a csónakocskák alakjából, 1-hármas csónak, 2-négyes csónak, 3-kettes csónak, 4-egyes csónak.



**28. ábra** Az AP-tal kezelt cink-oxid infravörös spektruma, 1-tiszta AP, 2-AP-oldattal átitatott cink-oxid, 3-AP-tal 260 C°-on 2 óráig kezelt cink-oxid, 4-AP-tal 300 C°-on 2 óráig kezelt cink-oxid.

IV. Az AP és disszociációs termékei fém-oxidokon történő  
adszorpciójának vizsgálata infravörös módszerrel

Intézetünkben korábban elkezdett és napjainkban is folyó kutatások a perklórsav gőzfázisú bomlása területén, szintén szoros kapcsolatban vannak az AP termikus stabilitásának vizsgálatával. A disszociációs reakció lejátszódásának bizonyítotttsága ugyanis szükségessé teszi a disszociációs termékek (ammónia és perklórsav) termikus stabilitásának ismeretét mindezen az oxidokon, melyek hatását az AP termikus stabilitására már megvizsgálták. Az elvégzett kísérletek adatai alapján úgy találták, hogy a p-vezető oxidok bizonyultak a leghatásosabb katalizátoroknak a perklórsav gőzfázisú bomlásában [19, 20, 21]. Az eddig vizsgált n-vezető oxidok közül a cink-oxid [22], a titán-dioxid [21] és az ón-dioxid kevésbé hatásos katalizátornak bizonyult.

Valószínűnek látszik, hogy az oxidok hatásossága szempontjából döntő jelentősége van a felületükön megkötött anyagok minőségének, valamint adszorpciójuk jellegének. Az oxidok felületén megkötött anyagok minőségének megismerése érdekében infravörös vizsgálatokat végeztünk cink-oxid, nikkel-oxid és réz(II)-oxid alkalmazásával az ammónia, a perklórsav és az AP adszorpciójához. Kísérleteink elvégzésének célszerűségét látszik bizonyítani BOLDYREVA és MAZZHOVA eredménye [25], amely szerint az AP és cink-oxid



keverékben cink-perklorát képződését bizonyították infravörös vizsgálatokkal.

Vezetőképességi vizsgálatokkal kimutatták [21], hogy perklorátsav hatására a p-vezető oxidok vezetőképessége nő, a n-vezetőké pedig csökken; ez alapján nagyon valószínű, hogy a perklorátsav kemiszorpciója fém-oxidokon akceptor-jellegű folyamat.

A félvezető oxidok por-mintáit, a megszokott kísérleti körülmények között, kezelésnek vetettük alá. A perklorátsavval, vagy ammóniával, vagy AP-tal megfelelő hőmérsékleten és ideig kezelt minta 1-2 mg-ját - szárítás után - spektroszkópiailag tisztaságú, szárított KBr-dal ( $\sim 400$  mg) kevertük össze és  $10 \text{ t/cm}^2$  nyomással tablettává préseltük. A nyert tabletták infravörös spektrumát UNICAM SP 100 infravörös készülék segítségével vettük fel,  $375-5000 \text{ cm}^{-1}$  tartományban.

#### a) Kísérletek cink-oxiddal

Az AP adszorpciójának vizsgálatához szükséges előkezelést a III. fejezetben megismert kísérleti módszerrel végeztük el,  $260$  és  $300 \text{ C}^\circ$ -on, 2 óráig. A 28. ábrán feltüntettük e két hőmérsékleten AP-tal előkezelt ZnO, az AP oldattal itatott ZnO, valamint az AP infravörös spektrumát.

#### 28. ábra

Az ábrából kitűnik, hogy mind a  $260$ , mind a  $300 \text{ C}^\circ$ -on kezelt ZnO infravörös spektrumából hiányoznak a perklorát-

ionra jellemző abszorpciós csucok, viszont találunk  $\text{NH}_3$  jelenlétére utaló csucokat. A 29. ábra az ammóniával 260 és 300  $^\circ\text{C}$ -on, 2 óráig kezelt ZnO és a kezeletlen ZnO infravörös spektrumát mutatja.

#### 29. ábra

A cink-oxidot 150 és 300  $^\circ\text{C}$ -on, 2 óráig kezeltük perklórsavval; az így kezelt minták KBr-os infravörös felvételeit a 30. ábrán rajzoltuk fel.

#### 30. ábra

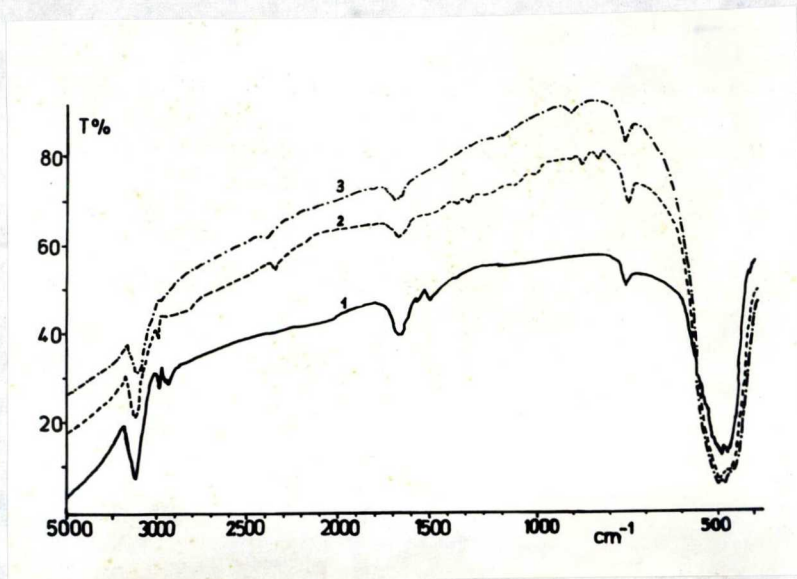
Összehasonlításként felvettük a cink-perklorát infravörös spektrumát is.

A 150  $^\circ\text{C}$ -on, 2 óráig tartó  $\text{HClO}_4$ -s kezelés után az  $1120\text{ cm}^{-1}$ -nél és  $638\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező csucs a felületi perklorátion kialakulását jelzi. Ugyanezek a csucok a 300  $^\circ\text{C}$ -os kezelés után már nem jelentkeznek. Megemlítjük, hogy a cink-perklorát 280  $^\circ\text{C}$ -nál kezd elbomlani.

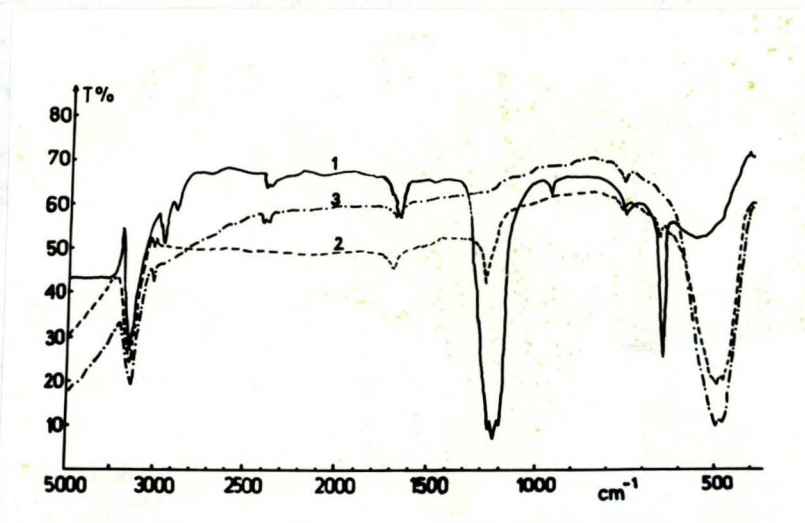
A X. táblázatban összefoglalva adjuk meg a felvételeken észlelt csucok helyét ( $\text{cm}^{-1}$ ) és azonosításukat.

#### X. táblázat

Korábban elvégzett infravörös vizsgálatok [22] is megállapították, hogy 255  $^\circ\text{C}$ -on végzett  $\text{HClO}_4$ -s kezelés után észlelhetők a  $\text{ClO}_4^-$  ionra jellemző csucok, 335  $^\circ\text{C}$ -on azonban nem. Érdekes megemlíteni, hogy a  $\text{ClO}_4^-$  ionra legjobban jellemző  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező csucs magas-



**29. ábra** Az ammónia adszorpciója cink-oxidon, 1-cink-oxid, 2-ammóniával 260 C°-on 2 óráig kezelt cink-oxid, 3-ammóniával 300 C°-on 2 óráig kezelt cink-oxid infravörös spektruma.



**30. ábra** A perklórsav adszorpciója cink-oxidon, 1-cink-perklorát, 2-perklórsavval 150 C°-on 2 óráig kezelt cink-oxid, 3-perklórsavval 300 C°-on 2 óráig kezelt cink-oxid infravörös spektruma.

X. táblázat

Adszorpciós csúcsok a ZnO és kezelt ZnO infravörös felvételein

Anyag	$\nu_{2-}$ C10 <sub>4</sub>	$\nu_{4-}$ C10 <sub>4</sub>	$\nu_{1-}$ C10 <sub>4</sub>	$\nu_{3-}$ C10 <sub>4</sub>	$\nu_{1+\nu_2}$ C10 <sub>4</sub>	$\beta$ OH(?)	$\nu$ OH <sup>-</sup>
ZnO	468	490	738		1473	1630- 1670	2950 3480
AP		639	736	943	1113	1415 1630 2378	3160
Zn(C10 <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		640	736	943	1117	1627 2332- 2372 2860	3570
ZnO-AP 260 C <sup>o</sup> 2h		483	735			1640 2372	2970 3480
ZnO-AP 300 C <sup>o</sup> 2h	470	488	736			1622 2376	2950 3490
ZnO-NH <sub>3</sub> 260 C <sup>o</sup> 2h	471	496	737	816 869	1240 1300	1638 2374	2950 3480
ZnO-NH <sub>3</sub> 300 C <sup>o</sup> 2h	482	498	736	886		1640 2360	2997 3498
ZnO-HClO <sub>4</sub> 150 C <sup>o</sup> 2h	466	486	638 737		1122	1616 2368 2862	2960 3490
ZnO-HClO <sub>4</sub> 300 C <sup>o</sup> 2h	475	490	735			1631 2343- 2373	2960 3480
ZnO-AP oldat	460- 500	641	737	1122	1417	1631 2340; 2378	3480



sága  $150\text{ C}^\circ$ -on kisebb, mint  $255\text{ C}^\circ$ -on. (Az előbbiek szerint  $300$  és  $335\text{ C}^\circ$ -on már nem észlelhető.) Ez arra mutat, hogy a felületi  $\text{ClO}_4^-$  ion kialakulása  $\text{ZnO}$ -on a hőmérséklet függvénye. A  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  bomlási hőmérsékletének ( $280\text{ C}^\circ$ ) eléréséig valószínűleg egyenes arány áll fenn a felületi  $\text{ClO}_4^-$  ionok mennyisége és a hőmérséklet között.  $280\text{ C}^\circ$  után a felületen adszorbeálódott  $\text{ClO}_4^-$  ion azonnal elbomlik.

#### b) Kísérletek nikkell-oxiddal

A  $\text{NiO}$ -ot  $150$ ,  $170$ ,  $180$ ,  $210$  és  $220\text{ C}^\circ$ -on  $2$  óráig kezeltük  $\text{HClO}_4$ -val. Az így nyert minták, valamint a kezeletlen  $\text{NiO}$  infravörös spektrumát mutatja a 31. ábra.

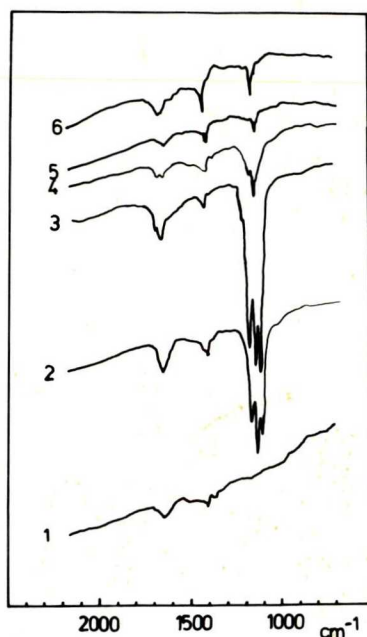
#### 31. ábra

Az észlelt csucshoz tartozó frekvenciaértékeket a XI. táblázatban gyűjtöttük össze.

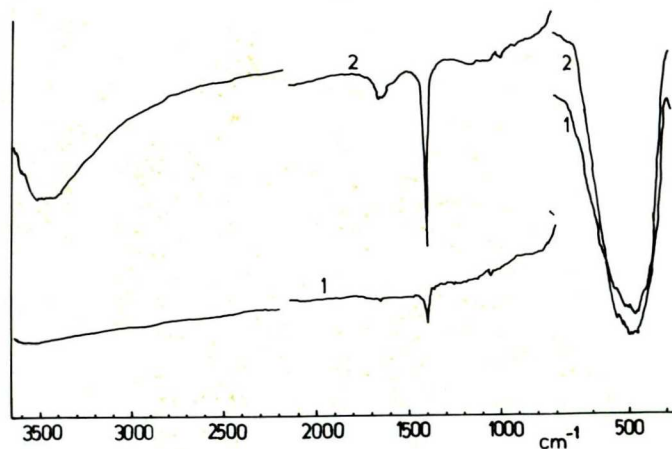
#### XI. táblázat

A széles hőmérséklettartományt felölelő vizsgálatok eredményei lehetőséget adnak arra, hogy a felületi  $\text{ClO}_4^-$  ion kialakulásáról bővebb információt nyerjünk.

Már a legalacsonyabb hőmérsékletű ( $150\text{ C}^\circ$ ) kezelés után jelentkeztek a  $\text{ClO}_4^-$  ionra jellemző csucshok. Ezek közül a legérdekesebb információt a  $1100\text{ cm}^{-1}$  körül jelentkező csucs vizsgálata nyújt. Ennek a csucsnak a magassága  $170\text{ C}^\circ$ -ig nő, majd csökken. A  $\text{ClO}_4^-$  ion  $\text{C}_{2v}$  szimmetriájára jellemzően  $180\text{ C}^\circ$ -ig ez a csucs triplétt, ami azt jelenti, hogy - hasonlóan a fémporklorátokhoz [49] - a felületi



**31. ábra** A perklórsav adszorpciója nikkél-oxidon, 1-nikkél-oxid, 2-perklórsavval 150 C<sup>o</sup>-on 2 óráig kezelt nikkél-oxid, 3-170 C<sup>o</sup>-on, 4-180 C<sup>o</sup>-on, 5-210 C<sup>o</sup>-on, 6-220 C<sup>o</sup>-on kezelt nikkél-oxid infravörös spektruma.

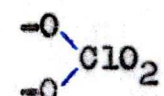


**32. ábra** Az AP adszorpciója nikkél-oxidon, 1-AP-tal 250 C<sup>o</sup>-on 2 óráig kezelt nikkél-oxid, 2-AP-tal 300 C<sup>o</sup>-on 2 óráig kezelt nikkél-oxid infravörös spektruma.

XI. táblázat

NiO-os infrafelvételeken észlelt abszorpciós csucsek

A n y a g		Észlelt frekvenciák											
1.	NiO	445	495	-	-	-	-	1388	1630	2343	2369	3500	3720
2.	NiO-HClO <sub>4</sub> 150 C°	450	502	635	1090	1120	1148	1388	1630	2340	2360	3460	3700
3.	NiO-HClO <sub>4</sub> 170 C°	485	639	1092	1121	1150	1390	1630	-	-	3400	-	-
4.	NiO-HClO <sub>4</sub> 180 C°	450	490	633	1100	1121	1148	1388	1630	2341	2370	3500	-
5.	NiO-HClO <sub>4</sub> 210 C°	480	-	-	1122	-	1389	1610	2340	2370	3580	-	-
6.	NiO-HClO <sub>4</sub> 220 C°	475	515	670	-	1120	-	1390	1630	-	-	3480	-
<hr/>													
7.	NiO-AP 250 C°	485	-	-	-	-	-	1390	-	-	-	-	-
8.	NiO-AP 300 C°	490	-	-	-	-	-	1390	1630	-	-	3470	-
		szubsztrát	$\nu_3$	$\nu_1$	$\nu_6$	$\nu_8$		szubsztrát		szubsztrát	$\nu$ -OH		
			ClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub>							

$\text{ClO}_4^-$  ion  formában kapcsolódik a felülethez.

210 és 220  $\text{C}^\circ$ -on az  $1100 \text{ cm}^{-1}$  körül jelentkező csucs magassága tovább csökken; emellett a tripllett szerkezet helyett csak egy csucs jelentkezik. A csucsmagasság csökkenése jelzi a felületi  $\text{ClO}_4^-$  ionok mennyiségének csökkenését, amelyet a képződött  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  bomlásával értelmezhetünk. A tripllett szerkezet helyett jelentkező egy csucs viszont a felületen lévő  $\text{ClO}_4^-$  ion szimmetriájában bekövetkező változásra mutat; [49] szerint a  $T_d$  szimmetriájú  $\text{ClO}_4^-$  ion mutat  $1100 \text{ cm}^{-1}$  körül egyes csucst. Ezek szerint 210 és 220  $\text{C}^\circ$ -on a katalizátor felületén tetraédres szimmetriájú perkloration van, ami kevésbé erős kapcsolatot tud kialakítani a felülettel, mint a  $C_{2v}$  szimmetriájú forma.

A nikkel-oxidot 250 és 300  $\text{C}^\circ$ -on, 2 óráig AP-tal kezeltük. Az így nyert minták infravörös felvételeit a 32. ábrán rajzoltuk fel.

### 32. ábra

A nikkel-oxidra jellemző csucson kívül más csucs nem jelentkezett. A hőmérséklet (250 és 300  $\text{C}^\circ$ ) már meghaladja a nikkel-perklorát bomlási hőmérsékletét (240  $\text{C}^\circ$ ), így a  $\text{ClO}_4^-$  ionra jellemző csucok jelentkezése nem is várható. Az ammóniára jellemző csucok elmaradása viszont azt bizonyítja, hogy ebben a hőmérséklettartományban (ami egyébként egybeesik a NiO-AP szilárdfázisu bomlás hőmérséklettartományával) az ammónia adszorpciója NiO-on nem kedvezményezett.

c) Kísérletek réz(II)-oxiddal

A réz(II)-oxid perklórsavas kezelését 180, 260 és 300 C<sup>o</sup>-on végeztük el; a kezelés ideje két óra volt. A 33. ábrán rajzoltuk fel az így nyert minták, valamint a kezeletlen CuO infravörös spektrumát.

33. ábra

180 C<sup>o</sup>-on 1100 cm<sup>-1</sup> körül elég erős tripllett csucs jelentkezett, ami a C<sub>2v</sub> szimmetriájú perklorátion felületen való megkötődésére mutat. 260 és 300 C<sup>o</sup>-on való kezelés után ezt a csucst nem észleltük. Ez arra mutat, hogy a felületre jutott perklorátion ezeken a hőmérsékleteken már elbomlik.

A 180 és 300 C<sup>o</sup>-on elvégzett ammóniás kezelés után a felvett infravörös spektrumokon nem találtunk a CuO jellemző csucsaitól különböző csucsokat. Ezeket a spektrumokat a 34. ábrán tüntettük fel.

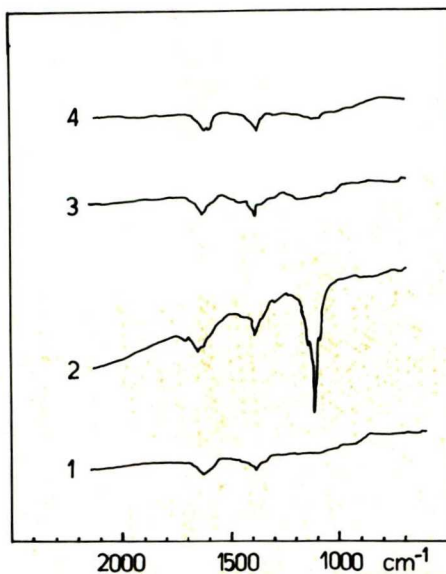
34. ábra

A réz(II)-oxiddal elvégzett kísérletek infravörös felvételein észlelt csucsekhez tartozó frekvenciákat a XII. táblázatban gyűjtöttük össze.

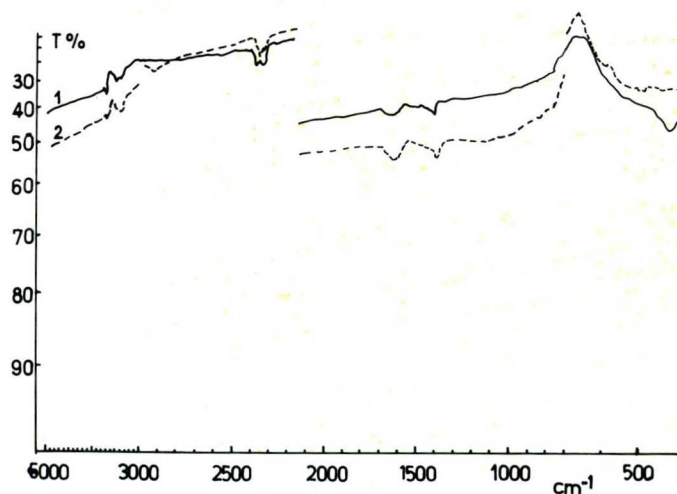
XII. táblázat

d) Számítások a perklórsav-molekula geometriai viszonyairól

GIGUÈRE és SAVOIE kanadai kutatók már 1962-ben részletesen megvizsgálták a szilárd, folyékony és gáznemű



**33. ábra** A perklórsav adszorpciója réz-oxidon, 1-kezeletlen réz-oxid, 2-180 C°-on 2 óráig, 3-260 C°-on 2 óráig, 4-300 C°-on 2 óráig perklórsavval kezelt réz-oxid infravörös spektruma.



**34. ábra** Az ammónia adszorpciója réz-oxidon, 1-180 C°-on 2 óráig, 2-300 C°-on 2 óráig ammóniával kezelt réz-oxid infravörös spektruma.

XII. táblázat

CuO-os infrafelvételeken észlelt abszorpciós csucspok

A n y a g														
1.	CuO	-	-	-	-	-	1388	1630	2340	2370	3500	-	-	
2.	CuO-HClO <sub>4</sub> 180 C°	490	630	1095	1122	1150	1389	1662	2343	2362	3450	3710	-	
3.	CuO-HClO <sub>4</sub> 260 C°	540	-	-	-	-	1385	1630	2340	2365	3490	3780	-	
4.	CuO-HClO <sub>4</sub> 300 C°	540	-	-	-	-	1389	1630	2340	2369	3450	3700	3880	
5.	CuO-NH <sub>3</sub> 180 C°	400	-	-	-	-	1388	1630	2341	2370	3530	3780	-	
6.	CuO-NH <sub>3</sub> 300 C°	-	-	-	-	-	1390	1622	2341	2370	3500	-	-	
		szubsztrát	γ <sub>1</sub> ClO <sub>4</sub>	γ <sub>6</sub> ClO <sub>4</sub>	γ <sub>8</sub> ClO <sub>4</sub>			szubsztrát		γ OH		H <sub>2</sub> O(?)		

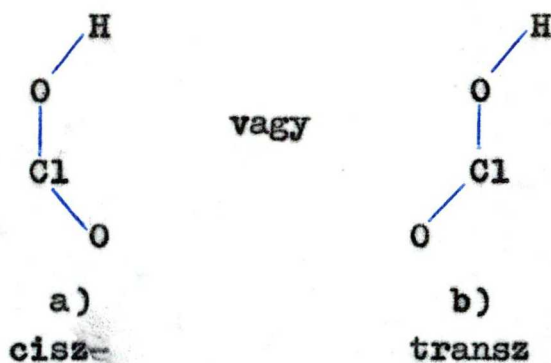
állapotú vízmentes  $\text{HClO}_4$  és a deuterált ( $\text{DClO}_4$ ) perklórsav infravörös spektrumait,  $5000\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  között.

Megállapították, hogy a  $\text{HClO}_4$  szerkezete kvázi-tetraédres, kovalens jellegű. A nyert frekvenciákból kiszámították, hogy a Cl-OH kötés távolsága  $1,70\text{ \AA}$ , a Cl-O kötésé  $1,45\text{ \AA}$ . A molekula belső terziója megengedett és  $1,6\text{ kcal/mól}$  energiát követel.

A perklórsav molekula szerkezetét a 35. ábrán rajzoltuk fel, feltüntetve a fenti szerzők által megadott geometriai értékeket.

### 35. ábra

A szerzők szerint a molekulán két olyan szimmetriasíkot lehet átfektetni, amelyen négy atom van:



A 35. ábra számozása szerint a cisz-helyzet az 1,3,5,6 atomok egy síkban való elhelyezkedését, a transz-helyzet az 1, 2, 3, 6, atomok egy síkban való elhelyezkedését jelenti.

Mivel a további számítások az adszorpcióra képes forma megtalálására irányul, a transz-helyzet, a fellépő



térbeli gátlás miatt figyelmen kívül hagyható. Megjegyezzük, hogy a szerzők véleménye szerint is a cisz-forma a valószínűbb. A 35. ábrán felrajzolt - az előbbiek szerint legvalószínűbb - molekulaszervezet alapján könnyen belátható, hogy a  $\text{HClO}_4$  adszorpciójára két lehetőség van:

1) az egymással egyenértékű 2, 4, 5 számmal jelzett oxigén-atomok felülethez való kötődésével; 2) a bizonyos szempontból kitüntetett, 5 számmal jelzett oxigén-atom és a 6 számmal jelzett hidrogén-atom kötődésével. Az első lehetőség hárompontos adszorpciót kívánna, ami igen kis valószínűséggel bír. Nagyobb valószínűsége van a második lehetőségnek. Ez utóbbi esetben valószínűleg az 5-ös oxigén-atom kapcsolódik elsősorban a felület fématomjához (eseteink többségében ez fém-oxid fém-atomja); szférikus okokból következik, hogy a hidrogén-atom az 5-ös oxigén-atom felülethez való kötődésével olyan közel kerülhet a felülethez, hogy bejut a felület oxigén-atomjainak hatáskörzetébe, ezzel tulajdonképpen kétpontos adszorpció következik be.

A hidrogén-atomnak a felületi oxigén-atomhoz való kötődését bizonyítják a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  körül jelentkező, O-H kötésre jellemző csucok megjelenése ill. ezen csucok jellegének változása is.

A kétpontos adszorpciót az előbbiek valószínűsítik. A továbbiakban közölt számítások arra irányulnak, hogy meghatározzuk e kétpontos adszorpció geometriai igényét.

a) Könnyű belátni, hogy az 5-6 távolság akkor a legkisebb, ha az 1, 3, 5, 6 atomok egy síkban helyezkednek el; ez az elhelyezkedés a cisz-helyzetnek felel meg. A feladat tehát az, hogy az 1, 3, 5, 6 általános négyszög eddig ismeretlen hosszúságu 5-6 távolságát kiszámítsuk. Ennek érdekében először a 3-6 távolságot határoztuk meg, ami az OH-csoport oxigénatomja és bármelyik másik oxigénatom közötti távolságnak felel meg. Számításaink szerint ez  $2,33 \text{ \AA}$ -nek adódott. Az  $\epsilon$  és  $\eta$  szögek kiszámítása után a 3, 5, 6 háromszög 5-6 oldala (azaz a keresett távolság) koszinusz-tétellel könnyen kiszámítható.

Az 5-6 (O-H) távolság minimális értéke a fenti számítás elvégzése után  $2,66 \text{ \AA}$ -nek adódott.

b) A bevezetőben említett eredmények szerint a  $\text{HClO}_4$ -molekula belső rotációja megengedett, és kis aktiválási energiát igényel.

Belátható, hogy ez a belső rotáció csak az 1, 3 "tengely" körül vezet egy új szimmetriaformához. Az előző a) pontban e rotáció egyik végállapotának geometriai viszonyait rögzítettük, amire az 5-6 távolság minimális értéke a jellemző.

A következőkben az a célunk, hogy meghatározzuk az 5-6 távolság maximális értékét. Ennek kiszámítása végett a következő megfontolásokat kell tennünk:

1) a 6-os (hidrogén) atom a 3 (oxigén) atomtól mért távolsága és kötésszöge ( $105^\circ$ ) megtartásával képes az

1-3 "tengely" körül elmozdulni;

2) ezen elmozdulása egy köríven történik;

3) az eredeti helyzetéhez képest  $60^\circ$ -os elmozdulást végezve a 4-es és 5-ös oxigén-atom közé kerül;

4) ekkor az 1, 2, 3, 6 atomok lesznek egy síkban, ezzel a transzformáció áll elő;

5) ebben a helyzetben viszont a 6-os hidrogénatom a lehető legnagyobb távolságra van mind az 5-ös, mind a 4-es oxigén-atomtól.

Az előző megfontolásokból világosan látszik, hogy az általunk keresett maximális O-H távolság erre az állapotra a jellemző. Viszonylag egyszerűen kiszámítható, hogy a hidrogén-atom  $0,93 \text{ \AA}$  sugaru körpályán mozoghat.

Térgeometriai megfontolások alapján az 5-6 távolság maximális értéke  $2,82 \text{ \AA}$ . Az előzőeket olyan hallgatólagos feltétel mellett vezettük le, hogy az egymással egyenértékű 2, 4, 5 oxigén-atomok nem végeznek rotációt. A valóságban ez a három atom is végezhet rotációs mozgást az 1-3 "tengely" körül, de könnyű belátni, hogy a molekula "két részének" egyirányu vagy ellentétes rotációs mozgása következtében is csak az előzőekben kiszámított legkisebb és legnagyobb érték között mozoghat az adszorpciós kötésre képes két atom közötti távolság értéke.

A kétpontos (oxigén- ill. hidrogén-atomon keresztüli) adszorpció geometriai szempontból tehát azt kívánja meg, hogy az adszorpciós kötésre képes két felületi hely egymástól

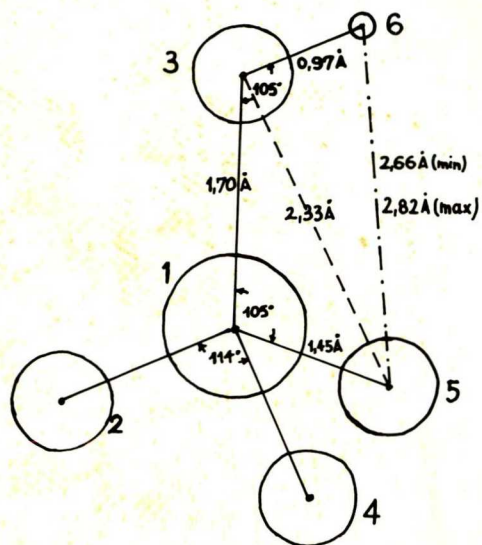
minimálisan 2,66 Å-re, maximálisan 2,82 Å-re legyen.

Esetünkben a legtöbb fém-oxid kristályszerkezete olyan, hogy ilyen távolságokra azonos kristálypontok (pl.: fém-fém) nem kerülhetnek. A fém-oxidok kristályrácsában a fém- és oxigénatom közötti távolságok megközelítik ezeket az értékeket. Ebből következik, hogy a  $\text{HClO}_4$  kétpontos adszorpciója fém-oxidokon - a kémiai rokonságot figyelembe véve - úgy történik, hogy a  $\text{HClO}_4$  hidrogén-atomja a fém-oxid oxigén-atomjához, míg az adszorpció szempontjából kitüntetett oxigén atomja a fém-oxid fématomjához kapcsolódik.

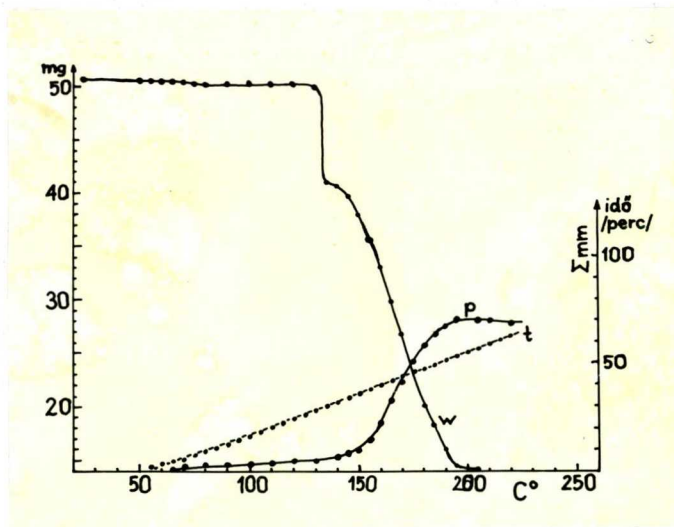
Az előzőek alapján megállapíthatjuk, hogy a  $\text{HClO}_4$  adszorpcióját és ezáltal bomlását azok a fém-oxidok teszik kedvezményezetté, melyek geometriai viszonyai jól megfelelnek a  $\text{HClO}_4$  által megkívánt értékeknek.

Megjegyezzük, hogy a fenti  $\text{HClO}_4$ -ra vonatkozó számolásból adódó eredmények csak szobahőmérsékletre érvényesek. (Az infravörös felvétel szobahőn történt.) A reakció hőmérsékletén a  $\text{HClO}_4$  geometriai adatai (főleg az atomok közötti távolságok) változnak. Másfelől: a fém-oxid kristályszerkezeti adatai az égetés hőmérsékletével változnak.

Az oxidok hatásossági sorrendjének felállításában tehát a felületen képződött fém-perklorátok termikus stabilitásának figyelembevétele előtt érdemesnek mutatkozik a geometriai viszonyoknak a fenti finomításokkal való számbavétele is.



**35. ábra** A perklórsav-molekula szerkezete.



**36. ábra** A króm-perklorát-heptahidrát termikus bomlása állandó felfűtési sebesség mellett, vákuumban.

## V. Az átmeneti-fém perklorátok termikus stabilitása

Az intézetünkben több éve folyó kutatások feltárták számos egy- és kétértékű fém perklorátsójának termikus stabilitását, fizikai-kémiai tulajdonságát. A kísérleti eredmények teljesebbé tételéhez szükségesnek látszott a vizsgált perklorátsók számának bővítése; irodalmi ritkaságot jelent, hogy ezt a bővítést az erősen nedvszívó, két- és háromvegyértékű átmeneti fémek perklorátjainak vizsgálatával vittük véghez.

Az előző fejezetben közöltük azokat az adatainkat, melyek szerint az oxidok felületén perklorátiont mutatunk ki infravörös mérésekkel. Nagyon valószínű, hogy ezen perklorátionok elbomlása döntően befolyásolja az oxidok hatását. Önként adódott tehát a feladat, hogy néhány olyan átmeneti fém perklorátsójának termikus stabilitását vizsgáljuk meg, amelyek oxidjainak hatását már megvizsgálták a perklorátsav gőzfázisú bomlására.

A következőkben ismertetett, a fém-perklorátok termikus stabilitására vonatkozó kísérletek elvégzését ezenkívül az indokolja, hogy ezekről az átmeneti fém-perklorátokról csak igen kevés kísérleti adat áll rendelkezésünkre. A század első felében közölt eredmények igen hézagosak. A szerzők maguk is hivatkoztak ezen fém-perklorátok rendkívül nagy nedvszívó tulajdonságára, amely igen megnehezíti a velük való kísérleti munkát.

GOLBLUM és TERLIKOWSKY [26] a króm-hidroxidnak perklórsavban való feloldása után nyert króm-perklorátot - nagymértékű elfolyósodása miatt - csak vákuumban, kénsav fölött tudták kikristályosítani. A szerzők más munkája szerint [27] a króm-perklorát hexagonális rendszerben kristályosodik. BIBER és munkatársainak vizsgálatai [28] szerint a króm-perklorát 10, 9, 6, 5 és 3 kristályvizet tartalmazhat.

GOLBLUM és TERLIKOWSKY [26] a kobalt-perklorátot kobalt-karbonát és perklórsav reakciójával állította elő. A vörös, tús kristályok kénsav fölötti szárítás utáni összetételét kobalt-perklorát-pentahidrátnak adták meg. A vegyület olvadáspontja  $143\text{ C}^{\circ}$ . Vizben, alkoholban és acetonban oldódik. Másik munkájukban [27] megemlítik, hogy a kobalt-perklorát hexagonális rendszerben kristályosodik.

SALVADORI [29] a kobalt-perklorát összetételét kobalt-perklorát-hexahidrátnak adta meg. Ebből a vegyületből  $153\text{ C}^{\circ}$ -on tetrahidrát képződik, amely  $180\text{ C}^{\circ}$ -on bomlik. A hexahidrátból vákuumban,  $120\text{ C}^{\circ}$ -ig való hevítéssel dihidrát képződik, amit 19 %-os súlyvesztés kísér. A dihidrátot  $150\text{ C}^{\circ}$ -ig tovább hevítve, kobalt-oxidra való bomlás következik be. A vegyületet csak dihidrátig tudta vikteleníteni.

DRUCE [30] megfigyelése szerint a halvány rózsaszín, tükristályos mangán-perklorát-hexahidrát  $155\text{ C}^{\circ}$ -on megolvad.

Vizgóz, oxigén és klór-oxidok képződésével járó bomlás 165 C<sup>o</sup>-on képződik. Gyors bomlása 230 C<sup>o</sup>-on észlelhető. A bomlás végterméke mangán-dioxid. Vizmentes mangán-perklorátot nem sikerült előállítania.

SALVADORI [29] úgy találta, hogy a réz-perklorát 6 és 4 kristályvizet tartalmaz. Mindkét hidrát bomlási hőmérsékleteként 180 C<sup>o</sup>-ot jelölt meg. A hexahidrát foszforpentoxid fölött 9,5-10 %-os súlycsökkenést szenved a tetrahidrát képződésének megfelelően. A hexahidrátot vákuumban, 100 C<sup>o</sup>-on tartva 19,1-19,6 %-os súlycsökkenést észlelt, ami a <sup>di</sup>hidrát képződéséhez rendelhető. 110 C<sup>o</sup>-on a dihidrát irreverzibilis bomlást szenved, bomlásterméke réz-oxid. Vizmentes sót nem sikerült előállítania.

PORTILLO és ALBERTOLA [31] eredményei szerint a réz-perklorát 7, 6, 4 és 2 kristályvizet tartalmazhat. A hexahidrát sűrűsége 23 C<sup>o</sup>-on 2,225 g/cm<sup>3</sup>, moláris oldáshője -4,6 kcal/mól. A hexahidrát olvadáspontja 82,3 C<sup>o</sup>.

GOLBLUM és TERLIKOWSKY [26] a nikkelperklorátot nikkelperklorát és 20 %-os perklórsav reakciójával állította elő. A nagyon <sup>d</sup>nevszívó, tús, nikkelperklorát kristályokat vákuumban, kénsav fölött szárították. Az így nyert vegyület 5 kristályvizet tartalmazott, olvadáspontja 149 C<sup>o</sup>. Megfigyelték, hogy a nikkelperklorát 103 C<sup>o</sup>-on egy vízben és alkoholban nem teljesen oldódó, változó összetételű sóvá kezd átalakulni. Más vizsgálá-



taik szerint [27] a nikkelperklorát hexagonális rendszerben kristályosodik.

VEERAIAH és QURESHI [32] a nikkelperklorát vizes oldatának spektrumát vette fel a látható tartományban.

MOORE és munkatársai [33] vizsgálták a nikkelperklorát-nál kivonását vizes oldatból 2-oktanol segítségével.

A nikkelperklorátot, mely a nikkelperklorátnál kevésbé nedvszívó, EPHRAIM [34] vizsgálta először; kísérletei alapján meghatározta a vegyület disszociációs hőjét.

SHERIFF és GALWEY [35] részletesen vizsgálta a nikkelperklorát termikus stabilitását.

LINSTRAND [36] a vas(III)-perklorát-dekahidrátot vas(III)-hidroxid és fölös mennyiségben használt 70 %-os perklorátsav reakciójával állította elő. Meghatározta vízben való oldékonyságát, mely szerint már 0 °C-on is 1198 g vasperklorát képes 1 liter vízben feloldódni.

MARVIN és WOOLAVER [37] gravimetrikus módszerrel vizsgálta a vasperklorát termikus bomlását. Megállapították, hogy a bomlás végterméke vas(III)-oxid.

SMEETS [38] a fémperklorátok hidratációs hőjének meghatározásánál felfigyelt arra, hogy a Fe, Pb, Mn, Cd, Co és Cu-perklorátokra jellemző, hogy a kristályviz-tartalom teljes elvesztése előtt már bomlanak.

CHANEY és MANN [39] a perklorátsók elektrolízisének tanulmányozása közben arra az általános következtetésre jutott, hogy a Cu, Cd, Co, Ni és Zn-perklorát-hidrát

vákuumban  $100\text{ C}^{\circ}$ -ig csak dihidrátig vízmentesíthető; a képződött dihidrátok stabilak ezen a hőmérsékleten.

Az általunk elvégzett kísérletekben a vákuumtechnika és a hőkezelés kombinálásával megoldottuk a kristályvíz eltávolítását, a vizsgált fém-perklorátok kinetikai mérésre alkalmassá tételét. Meghatároztuk a vegyületek néhány fizikai-kémiai tulajdonságát, amelyek szintén hézagpótlók e vegyületek irodalmában.

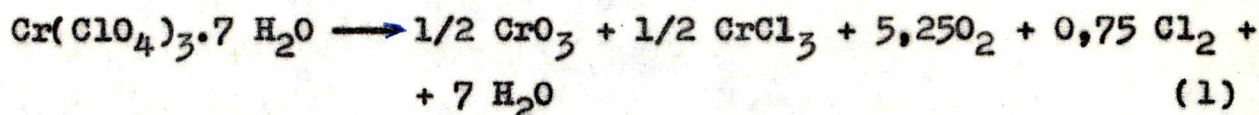
#### a.) Króm-perklorát

A vizsgált fém-perklorátok közül a króm-perklorát bizonyult a leginstabilisabb vegyületnek. Készítése utáni analízis szerint 7 molekula kristályvizet tartalmaz (számított  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$  -tartalom: 73,55 %, talált  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$  -tartalom: 73,70 %), hosszabb ideig szárítóanyagok felett tárolva víztartalmából veszít, 6 molekula kristályvize marad.

#### Derivatográfiás vizsgálatok

A derivatográfiás vizsgálatok szerint - melyeket a frissen készített  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -tal végeztünk - a króm-perklorát súlycsökkenése  $110\text{ C}^{\circ}$ -on kezdődik.  $173\text{ C}^{\circ}$ -tól a súlycsökkenés gyorsabbá válik,  $193\text{ C}^{\circ}$ -ig az észlelt súlycsökkenés 8,75 %-os (bemérésre vonatkoztatva).  $193\text{ C}^{\circ}$ -tól az eddiginél gyorsabb, nagyobb mértékű bomlás következik be 61,25 %-os súlycsökkenéssel. Ez a bomlás  $245\text{ C}^{\circ}$ -on ér véget. A bomlás maradéka a bemérés 30 %-a. Megjegyezzük,

hogy a



reakciót 72,89 %-os súlycsökkenés kíséri, ebben a reakcióban a maradék 27,11 %-a a bomlásnak.

Minden más számbajöhető reakciót nagyobb súlycsökkenés kísér, ezért úgy véljük, hogy a tájékozódó jellegű derivatográfiai vizsgálatok az (1) reakció valószínűségét támasztják alá. A derivatográfiai vizsgálatokból az is kitűnik, hogy a heptahidrát dehidratációja csak részleges a bomlás előtt, s valószínűleg kristályvizet tartalmazó króm-perklorát szenved irreverzibilis bomlást.

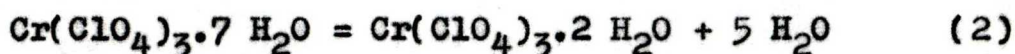
#### Kísérletek vákuumban

Egyenletes felfűtési sebesség (2,5 C°/perc) mellett, vákuumban megmértük a  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  hő hatására bekövetkező súlycsökkenést és a bomlásból származó, -190 C°-on <sup>nem</sup> kondenzálódó gázok nyomásnövekedését.

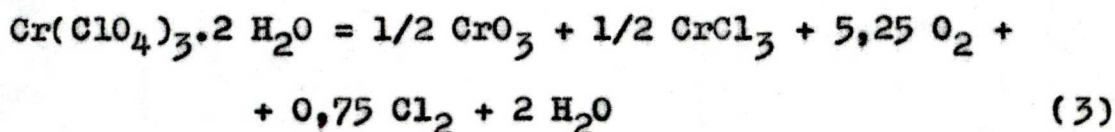
#### 36. ábra

70-130 C° között súlycsökkenést és számottevő nyomásnövekedést nem észleltünk. 130-135 C° között 18 %-os súlycsökkenés következett be, melyet egy 140 C°-on kezdődő, autokatalitikus bomlásra emlékeztető 53,49 %-os súlycsökkenés követ 200 C°-ig.

Megjegyezzük, hogy a



reakciót 18,89 %-os, míg a



reakciót 53,99 %-os súlyvesztés kíséri, a bemérésre ( $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) vonatkoztatva. A nyomás növekedése, azaz az irreverzibilis bomlás mértéke,  $130 \text{ C}^\circ$ -tól válik számottevővé.

Figyelemreméltó, hogy a teljes súlycsökkenés (71,49 %) jól megközelíti az (1) reakciót kísérő súlycsökkenést.

Az előző kísérletet jól egészíti ki az a kísérlet, amelyben a  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  egy mintáját állandó súlyig tartottuk különböző, egymást követő hőmérsékleteken (100, 140 és  $180 \text{ C}^\circ$ -on) (37. ábra), ill. egy másik kísérletben, 80-100-120  $\text{C}^\circ$ -on vákuumban.

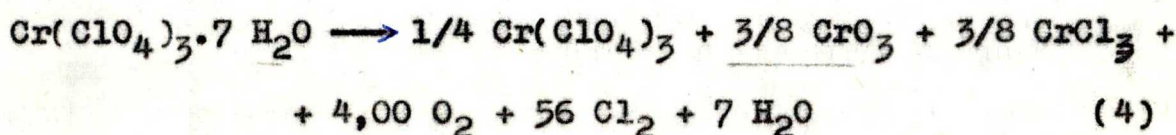
### 37. ábra

Az első hőmérsékletsorozat (100, 140 és  $180 \text{ C}^\circ$ ) méréseinek eredményeit a következőkben foglalhatjuk össze.

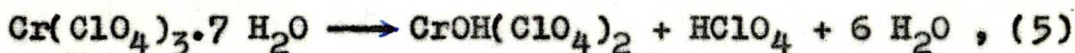
$100 \text{ C}^\circ$ -on minimális - 0,89 % - súlycsökkenést észleltünk 30 perc alatt. Ez a súlycsökkenés feltételezhetően a felületen adszorbeálódott víz deszorpciójához rendelhető. A következő hőmérsékleten való kezeléshez tehát továbbra is  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  állt rendelkezésre. A  $140 \text{ C}^\circ$ -on bekö-

vetkező súlycsökkenés és nyomásnövekedés kétlépcsős. Az első, viszonylag gyorsan (kb. 45 perc) lejátszódó bomlást 41,22 %-os súlycsökkenés kíséri, majd egy 20,42 %-os súlycsökkenés következik be, kb. 75 perc alatt, mely az előzőtől nem választható el. (Az összes súlycsökkenés tehát 61,64 %.)

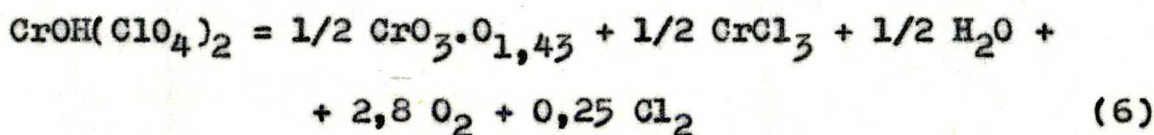
Tájékoztatásul megemlítjük, hogy a részleges bomlást jelentő



reakciót 61,66 %-os súlyvesztés kíséri, a bemérésre vonatkoztatva. Az első lépcsőben valószínűleg  $\text{HClO}_4$ -leszakadás játszik szerepet



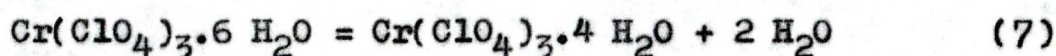
amelyet számításaink szerint 43,66 %-os súlyvesztés kíséri. A második lépcsőben az (5) reakcióban keletkező  $\text{CrOH}(\text{ClO}_4)_2$  bomlana tovább



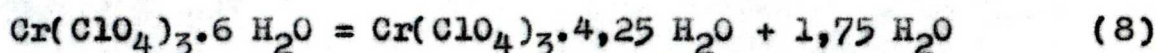
24,42 %-os súlyvesztéssel.

180 C°-on a már 100 és 140 C°-on kezelt minta súlya állandó. A másik (80, 100, 120 C°-on) kísérletben 80 C°-on 6,87 %-os súlycsökkenést észleltünk. Az anyag összetétele itt már króm-perklorát hexahidrát volt.

A



reakciót 7,85 %-os súlycsökkenés kíséri. Az észlelt súlycsökkenés pontosan a

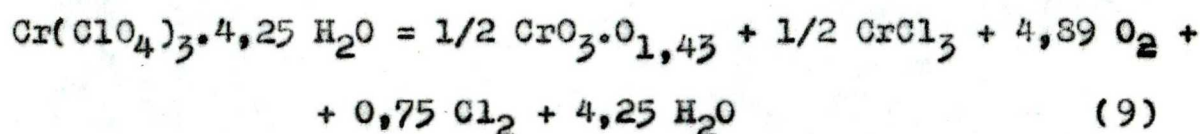


reakciónak felel meg.

100 C<sup>o</sup>-on a minta sulya állandó, gázfejlődés nincs.

120 C<sup>o</sup>-on 61,28 %-os lassu (kb. 200 perc alatt lejátszódó) irreverzibilis bomlást észleltünk.

120 C<sup>o</sup>-on az előzetes 80 C<sup>o</sup>-os kezelésben keletkezett  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4,25 \text{H}_2\text{O}$  bomlik

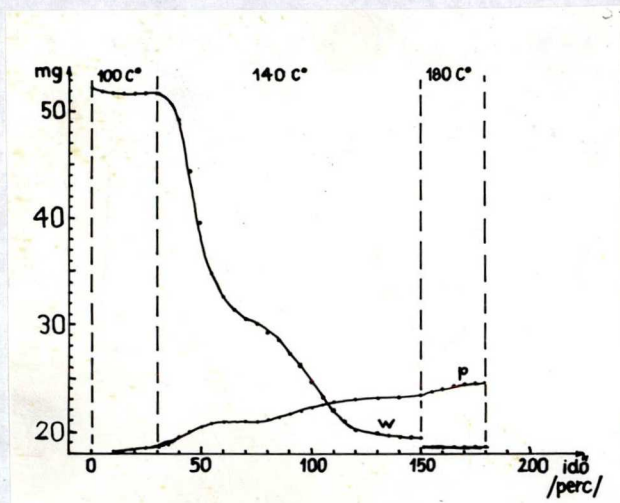


amit 60,08 %-os súlycsökkenés kísér az eredeti ( $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), anyagra vonatkoztatva. (Az egyenletben figyelembe vettük a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aktiv oxigén-tartalmát is.)

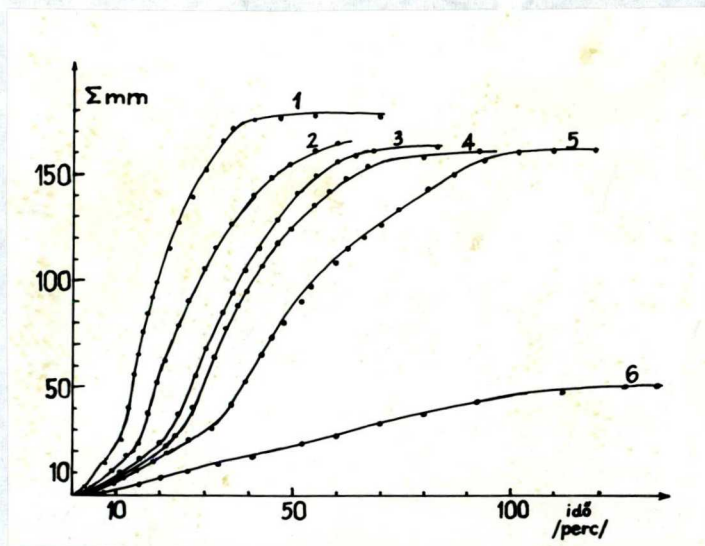
Az időközben kapott, gyárilag előállított (Alfa Inorganic, Vertron) króm-perklorát-hidrát (analízisünk szerint  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) termikus viselkedése az előzőekhez teljesen hasonló.

Az utóbbi kísérletekből is leszűrhetjük a következtetést, miszerint:

1) 80 és 100 C<sup>o</sup>-on feltételezhetően csak dehidratáció játszódik le. Ezt a reakciót azonban olyan csekély %-os súlyvesztés kíséri, hogy ezeken a hőmérsékleteken tör-



**37. ábra** A króm-perklorát-heptahidrát termikus bomlása vákuumban, egymást követő hőmérsékleteken.



**38. ábra** A króm-perklorát-heptahidrát termikus bomlásának nyomás-idő görbéi, 1-160 C°, 2-155 C°, 3-150 C°, 4-145 C°, 5-140 C°, 6-135 C°.

ténő kezelés nem vezethet nemcsak, hogy vízmentes, de vízben jelentősen szegényebb króm-perkloráthoz sem.

2) Az eredeti heptahidrát-hoz képest csak elhanyagolhatóan kevesebb vizet tartalmazó króm-perklorát-hidrát már  $120\text{ C}^\circ$ -on is irreverzibilis bomlást szenved.

3) Az egymást követő hőmérsékleten elvégzett kísérletekben észlelt %-os súlyveszteségek összege jól megközelíti az (1) reakció lejátszódását jellemző %-os súlyveszteséget. A fentiek alapján gyakorlatilag megvalósíthatatlannak tűnik a vízmentes króm-perklorát előállítása dehidratáció útján króm-perklorát-heptahidrátból, ill. hexahidrátból.

Izoterm körülmények között  $80$ , ill.  $100\text{ C}^\circ$  lehetne az a hőmérséklet, ahol dehidratációra kényszeríthetnénk a kristályhidrátot.  $80\text{ C}^\circ$ -on elértük a kb.  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$  összetételt, amiből azonban  $100\text{ C}^\circ$ -on további vízleszakadás nem történik. Ezért úgy gondoljuk, hogy a króm-perklorát-tetrahidrát  $120\text{ C}^\circ$ -ig stabilis, ezen és ennél magasabb hőmérsékleten már irreverzibilis bomlást szenved.

### Kinetikai vizsgálatok

A króm-perklorát-heptahidrát irreverzibilis bomlását izoterm körülmények között  $t = 135\text{-}160\text{ C}^\circ$  hőmérséklettartományban, vákuumban vizsgáltuk. A bomlás előrehaladását a) a  $-190\text{ C}^\circ$ -on nem kondenzálódó gázok nyomásának mérésével, ill. b) a minta súlycsökkenésének és a  $-190\text{ C}^\circ$ -on nem kondenzálódó gázok nyomásának egyidejű mérésével követtük.



Az a) módszer szerint elvégzett kísérletekből nyert p-t görbék a 38. ábrán tüntették fel.

38. ábra

A görbék lefutása enyhén autokatalitikus. A bomlás sebességi állandójának kiszámítását az elsőrendű letörési egyenlettel:

$$\lg \frac{1}{1 - \alpha} = k_1 t + c \quad (10)$$

a Prout-Tompkins egyenlettel:

$$\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} = k_2 t + c \quad (11)$$

ill. az Avrami-Erofeyev egyenlettel ( $n = 3$ ):

$$(- \lg/1 - \alpha)^{\frac{1}{n}} = k_3 t + c \quad (12)$$

végeztük el. A (10) egyenlet  $\alpha = 0,15-0,75$ ; a (11) egyenlet  $\alpha = 0,05-0,95$ ; az (12) egyenlet  $\alpha = 0,05-0,95$  között jól közelítette meg a bomlási görbét.

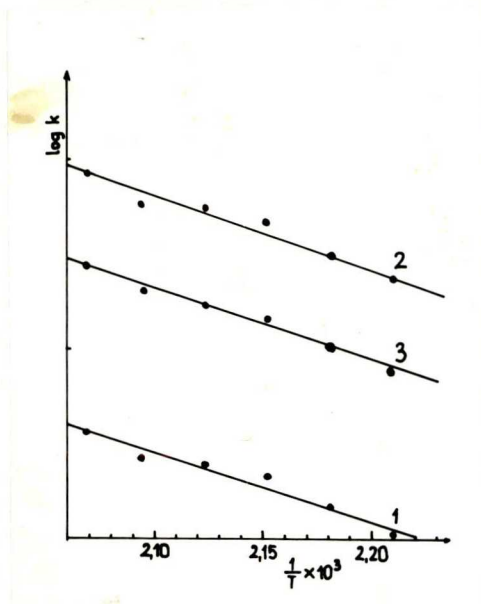
A számított sebességi állandók Arrhenius-diagramját a 39. ábra mutatja.

39. ábra

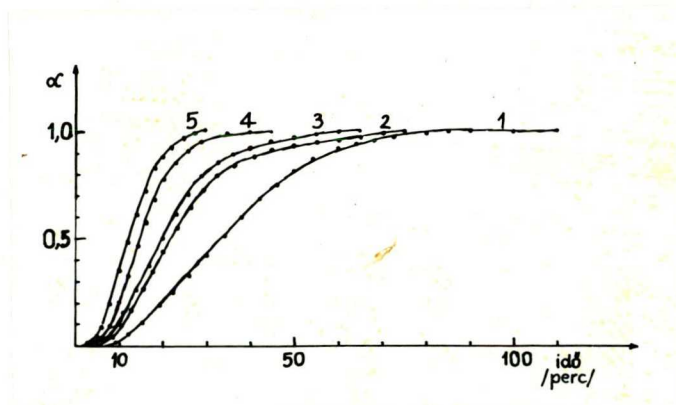
A kinetikai adatokat a XIII. táblázatban gyűjtöttük össze.

XIII. táblázat

A bomlás aktiválási energiájának számszerű értéke (10) al-



**39. ábra** A króm-perklorát-heptahidrát bomlásának sebességi állandói a hőmérséklet függvényében, 1-az elsőrendű egyenlet, 2-a Prout-Tompkins egyenlet, 3-a "contracting cube" formula alapján számítva.



**40. ábra** A króm-perklorát-hexahidrát bomlásának  $\alpha$ -idő görbéi (b. módszer szerint), 1-135 C°, 2-140 C°, 3-145 C°, 4-150 C°, 5-155 C°, 6-160 C°.

XIII. táblázat

A  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  bomlásának kinetikai adatai az a) módszerrel elvégzett kísérletek szerint

Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_1$	$k_2$	$k_3$
135	2,4499	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$0,727 \cdot 10^{-2}$
140	2,4203	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$
145	2,3914	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$4,69 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$
150	2,3631	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$5,47 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$
155	2,3355	$2,67 \cdot 10^{-2}$	$5,65 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$
160	2,3086	$3,68 \cdot 10^{-2}$	$8,05 \cdot 10^{-2}$	$2,74 \cdot 10^{-2}$
Kinetikai egyenlet érvényessége		$0,15 < \alpha < 0,75$	$0,05 < \alpha < 0,95$	$0,05 < \alpha < 0,95$
Aktiválási energia		17,22 kcal	18,69 kcal	17,45 kcal

kalmazása esetén 17,22 kcal, (11) esetén 18,69 kcal és (12) esetén 17,45 kcal. A b) módszerrel elvégzett kísérletekből nyert jellemző lefutásu  $\alpha$ -t görbék mutatja be a 40. ábra

#### 40. ábra

Kísérleteinkben a hosszabb ideig exszikkátorban száritott anyagot használtunk, aminek összetétele  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Mindegyik kísérletben a nyomásváltozás alapján számított  $\alpha$ -t görbe korábban indul a súlycsökkenésből számítottnál, azaz a reakció kezdetén gázok képződhetnek észlelhető súlycsökkenés nélkül. A  $\alpha$ -t görbék matematikai közelítését az Avrami-Erofeyev (13) egyenlettel végeztük el.

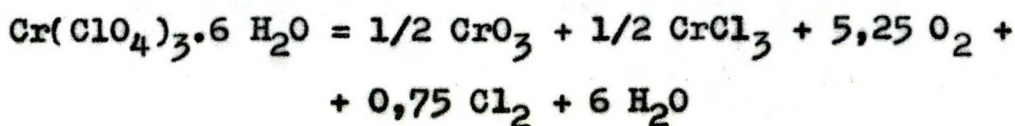
A mindkét görbeseregre elvégzett számításokból nyert sebességi állandók és az Arrhenius-diagramjuk alapján számított aktiválási energia értékeit a XIV. táblázatban láthatók. A nyomásváltozás és a súlyváltozás  $\alpha$ -t görbéi alapján számított aktiválási energia 9,29 kcal.

Az  $\alpha_w$ -t görbék lineáris szakaszának meredekségét is kiszámoltuk, ezek hőmérsékletfüggéséből számított aktiválási energia 15,02 kkal. Az így nyert értékek szintén a XIV. táblázatban láthatók.

#### XIV. táblázat

A táblázatban feltüntettük a bomlást kísérő %-os súlyveszteségeket is.

Megjegyezzük, hogy a



(13)

XIV. táblázat

A  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  bomlásának kinetikai adatai az a) módszerrel elvégzett kísérletek alapján

Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_p$	$k_w$	$\text{tg } \alpha_{w,i}$	%-os súlyvesztés %
135	2,4499	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-2}$	67,20
140	2,4203	$3,60 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$	64,56
145	2,3914	$3,35 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^{-2}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$	72,07
150	2,3631	$4,20 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$	$5,67 \cdot 10^{-2}$	68,24
155	2,3355	$5,30 \cdot 10^{-2}$	$4,81 \cdot 10^{-2}$	$6,80 \cdot 10^{-2}$	66,04
160	2,3086	$5,63 \cdot 10^{-2}$	$5,47 \cdot 10^{-2}$	$7,20 \cdot 10^{-2}$	66,28
Ervényesség	-	$0,1 < \alpha < 0,7$	$0,01 < \alpha < 0,5$	$0,2 < \alpha < 0,7$	-
Aktiválási energia	-	14,07 kcal	9,29 kcal	15,02 kcal	-

reakciót 73,21 %-os súlyvesztés kíséri, amelyet a nyert értékek jól közelítenek meg.

Megvizsgáltuk a bomlási termék hatását a króm-perklorát-heptahidrát bomlására ( $t = 150\text{ C}^\circ$ -on). A nyert eredményeket a 41. ábra mutatja.

#### 41. ábra

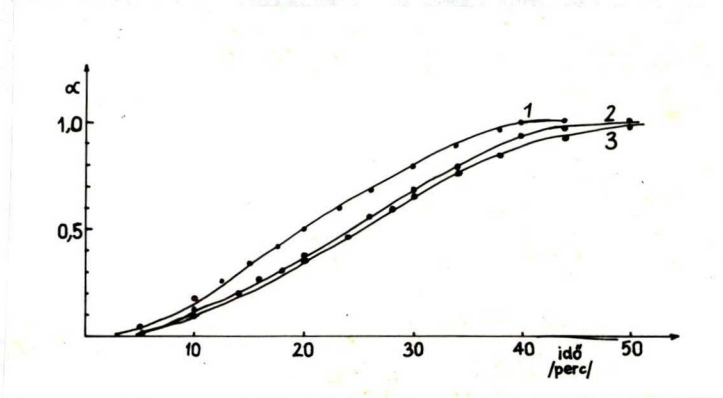
e) Az (1) reakció megerősítésére analitikai bizonyítékokat kíséreltünk nyerni. A szilárd maradék vízben feloldódott.

A bomlás során képződött és kondenzálódott  $\text{Cl}_2$  jodometriás meghatározásából az adódott, hogy 1 mól  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -ból 0,70 mól  $\text{Cl}_2$  képződött, ami - figyelembevéve a kifagyott klór meghatározásának pontosságát - jó egyezésben van az (1) reakcióban feltüntetett értékkel.

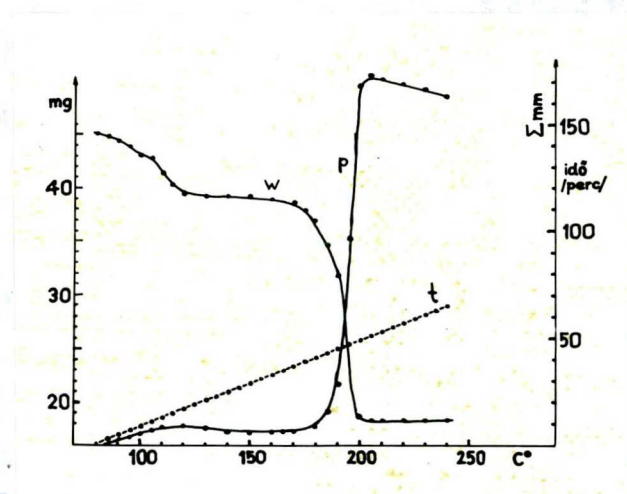
Megemlítjük, hogy a reakcióból származó bomlástermékek közül savas kémhatású ( $\text{pH} = 2$ ) cseppek kondenzálódtak a kémcső hideg részén.

#### b.) Kobalt-perklorát

A vizsgált fém-perklorátok sorában termikus stabilitás szerint a kobalt-perklorát következik a króm-perklorát után. Az előállított vegyület összetétele:  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . (Talált  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  %: 84,13 %; számított: 84,83 %.) A vegyületre vonatkozó irodalmi utalásokat kiegészítve úgy véljük, hogy a kobalt-perklorátnak trihidrát-formája is létezik.



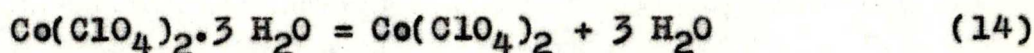
41. ábra A bomlástermék hatása a króm-perklorát-heptahidrát bomlására, 1-tiszta króm-perklorát-heptahidrát, 2-bomlási maradék, 3- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



42. ábra A kobalt-perklorát-trihidrát termikus bomlása állandó felfűtési sebesség mellett, vákuumban.

### Derivatográfias vizsgálatok

A kobalt-perklorát-trihidrát derivatogramján 85-183 C° között 6,06 %-os súlycsökkenést észleltünk. 183-253 C° között további 18,18 %-os bomlás következett be. 253 C°-ig tehát 24,24 %-os súlycsökkenést észleltünk, ami a levegőből felvett víz elvesztésének és a



reakciót kísérő 15,17 %-os súlyvesztésnek az összege.

253-286 C° között 54,54 %-os súlycsökkenés lépett fel, ami az irreverzibilis bomláshoz rendelhető.

### Vizsgálatok vákuumban

Állandó felfűtési sebesség (2,5 C°/perc) mellett vákuumban vizsgáltuk a kobalt-perklorát-trihidrát súlycsökkenését és a bomlásából származó, -190 C°-on nem kondenzálódó gázok nyomásnövekedését (42. ábra).

#### 42. ábra

80-125 C° között az eredeti bemérésre vonatkoztatva 25,28 %-os súlycsökkenést észleltünk; gázfejlődés nem volt. A súlycsökkenés a (14) reakciót kísérő 15,17 %-ot meghaladja. Ennek okát abban látjuk, hogy a kísérlet kezdetéig levegőből felvett víz is eltávozott.

125-165 C° között a minta súlya állandó.

165-205 C° között a dehidratált vegyület irreverzibilis



bomlást szenved. Az ezt kísérő súlycsökkenés a  $165\text{ C}^{\circ}$ -on mért súlyra vonatkoztatva  $53,24\%$ . Az irreverzibilis bomlást tekintélyes gázfejlődés kíséri.

A kobalt-perklorát-trihidrát egy mintáját egymást követő hőmérsékleteken ( $100, 140, 180\text{ C}^{\circ}$ -on) súlyállandóságig tartottuk, miközben mértük a képződött,  $-190\text{ C}^{\circ}$ -on nem kondenzálódó gázok nyomását (43. ábra).

#### 43. ábra

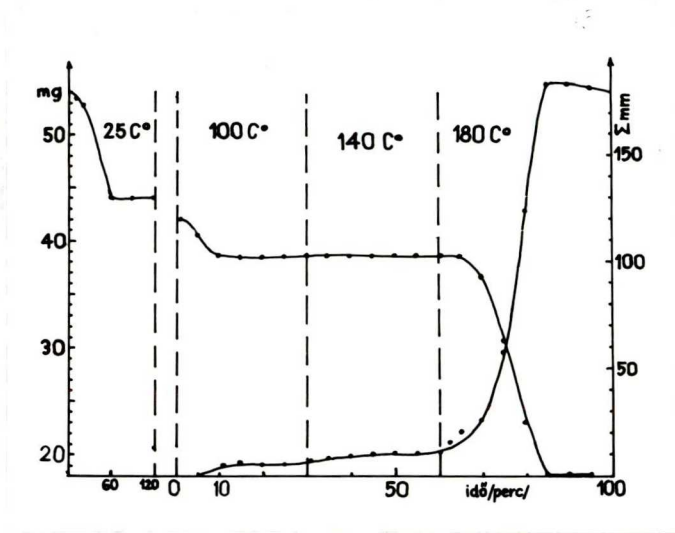
A készüléket  $25\text{ C}^{\circ}$ -on evakuáltuk és már ekkor súlycsökkenést észleltünk. A mintát ezután  $100\text{ C}^{\circ}$ -ra hevítettük. A szivatas alatt és a  $100\text{ C}^{\circ}$ -on bekövetkező súlycsökkenés  $27,22\%$ . Ez a súlycsökkenés a kristályviz és a levegőből felvett víz elvesztéséhez rendelhető. -  $140\text{ C}^{\circ}$ -on a minta súlya állandó.

$180\text{ C}^{\circ}$ -on az előkezelt minta irreverzibilis bomlást szenved. Ezt az irreverzibilis bomlást a  $140\text{ C}^{\circ}$ -on mért súlyra vonatkoztatva  $53,30\%$ -os súlyveszteség kíséri. Tekintélyes mennyiségű gázfejlődést is észleltünk.

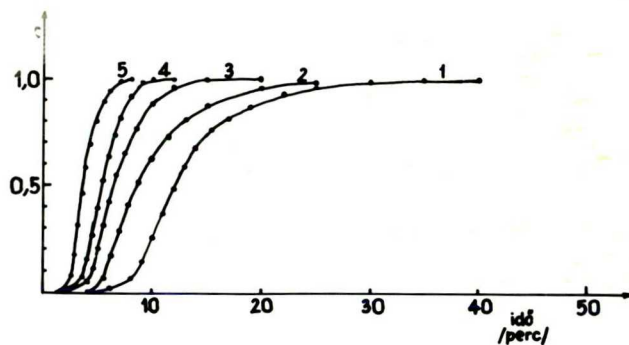
Ezekből a kísérletekből a következőket állapíthatjuk meg:

A vegyület nagyon nedvszívó, ezért a dehidratációt mindig nagyobb súlyveszteség kíséri a kristályviz elvesztéséhez képest. Víztelenítést  $100-160\text{ C}^{\circ}$  között érdemes véghezvinni, s vákuumban teljesen végbe is megy.

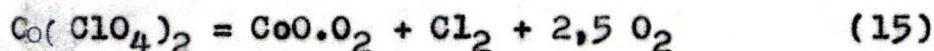
Az irreverzibilis bomlást  $53-54\%$ -os súlyveszteség kíséri. Ez jól megfelel a



43. ábra A kobalt-perklorát-trihidrát termikus bomlása vákuumban, egymást követő hőmérsékleteken.



44. ábra A kobalt-perklorát bomlásának  $\alpha_p$ -idő görbái, 1-195 C°, 2-210 C°, 3-220 C°, 4-231 C°, 5-240 C°, 6-250 C°.



reakcióra jellemző 58,56 %-os súlyveszteségnek.

### Kinetikai vizsgálatok

A kinetikai méréseket izoterm körülmények között vákuumban végeztük el. A reakció előrehaladását a) a  $-190 \text{ C}^\circ$ -on nem kondenzálódó gázok nyomásának mérésével; b) a minta súlycsökkenésének és a  $-190 \text{ C}^\circ$ -on nem kondenzálódó gázok nyomásának egyidejű mérésével követtük.

Az a) módszerrel elvégzett kísérletek  $\alpha$ -t görbéit mutatja a 44. ábra. A mintát előzőleg nem vetettük alá hőkezelésnek. A görbék autokatalitikus lefutásuak.

### 44. ábra

A kinetikai értékelést az Avrami-Erofeyev (12) egyenlettel ( $n = 3$  mellett), a Prout-Tompkins (11) egyenlettel végeztük el. Ezenkívül meghatároztuk az  $\alpha$ -t görbék lineáris szakaszainak iránytangenseit is.

Az Avrami-Erofeyev egyenlet  $\alpha = 0,05-0,60$  között jól írta le a bomlási görbét. A Prout-Tompkins egyenlet két egyenest adott:  $\alpha = 0,05-0,45$  és  $\alpha = 0,5-0,95$  között. Kinetikai értékelésünkben figyelembe vettük a mindkét szakaszból számított sebességi állandókat. Az  $\alpha$ -t görbék lineáris szakasza  $\alpha = 0,10-0,60$  között volt megbízható.

Az aktiválási energia értékét az Arrhenius-diagram segítségével számoltuk ki; a különbözőképpen számított sebességi állandók hőmérsékletfüggését a 45. ábra mutatja.

45. ábra.

Az aktiválási energia számszerű értékei: az Avrami-Erofeyev egyenlet alkalmazásával 12,65 kkal, a Prout-Tmpkins egyenlet ( $\alpha = 0,05-0,45$ ) alkalmazásával 13,17 kkal, a Prout-Tompkins egyenlet ( $\alpha = 0,50-0,95$ ) alkalmazásával 18,61 kkal, míg az iránytangensek hőmérsékletfüggéséből 16,97 kkal.

A kinetikai adatokat a XV. táblázatban gyűjtöttük össze.

XV. táblázat

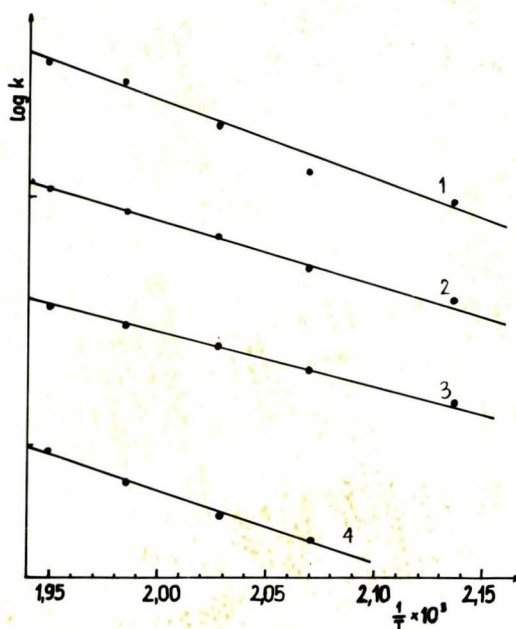
A b) módszerrel elvégzett kísérletek előtt 150 C<sup>o</sup>-on 0,5 óráig szivatas közben viztelenítettük a  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -ot. Az előkezelés alatt bekövetkező %-os súlyvesztés átlaga 15,41 %, ami a teljes dehidratációt kísérő 15,17 %-ot jól megközelíti. Az előkezelés után vákuumban, izoterm körülmények között  $t = 170-200 \text{ C}^o$ -on vizsgáltuk a vizmentesített  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  irreverzibilis bomlását.

A súlyvesztésből számított  $\alpha_w$ -t görbéket a 46. ábra, a nyomásváltozásból számított  $\alpha_p$ -t görbéket a 47. ábra mutatja.

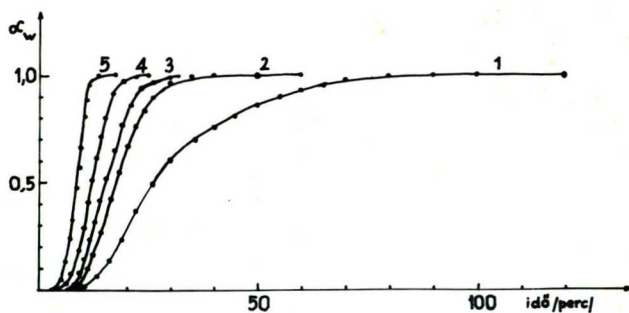
46. ábra

47. ábra

A görbék lefutása autokatalitikus. Egy hőmérséklethez



**45. ábra** A kobalt-perklorát bomlásának sebességi állandói a hőmérséklet függvényében,  
 1-Prout-Tompkins egyenlettel ( $\alpha = 0,5-0,95$ )  
 2-Prout-Tompkins egyenlettel ( $\alpha = 0,05-0,45$ ),  
 3-Arrami-Erofeyev egyenlettel,  
 4-a görbék iránytangenseinek alapján számolva.



**46. ábra** A kobalt-perklorát bomlásának  $\alpha_w$ -idő görbái,  
 1-170 C°, 2-175 C°, 3-180 C°, 4-190 C°,  
 5-200 C°.

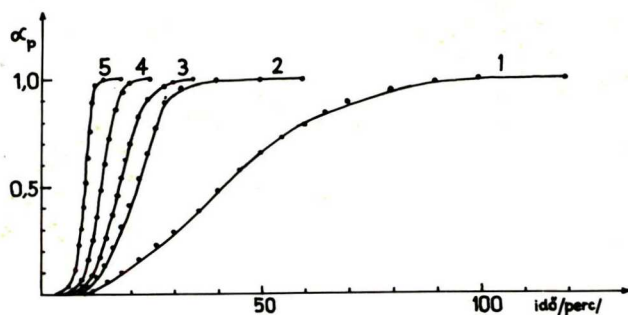
XV. táblázat

A  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bomlásának kinetikai adatai az a) módszerrel elvégzett kísérletek szerint

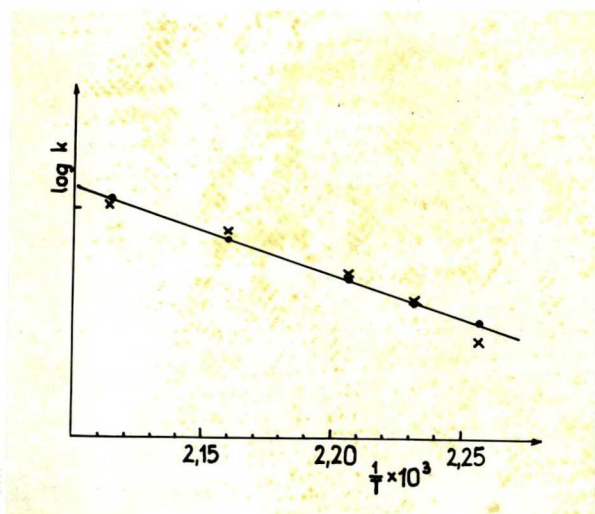
Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$ iránytg.
195	2,1360	$8,27 \cdot 10^{-2}$	$2,90 \cdot 10^{-1}$	$0,96 \cdot 10^{-1}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$
210	2,0696	$13,40 \cdot 10^{-2}$	$4,20 \cdot 10^{-1}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$
220	2,0277	$16,95 \cdot 10^{-2}$	$6,10 \cdot 10^{-1}$	$2,42 \cdot 10^{-1}$	$2,15 \cdot 10^{-1}$
231	1,9843	$20,26 \cdot 10^{-2}$	$8,30 \cdot 10^{-1}$	$4,10 \cdot 10^{-1}$	$3,20 \cdot 10^{-1}$
240	1,9487	$26,5 \cdot 10^{-2}$	$10,10 \cdot 10^{-1}$	$5,05 \cdot 10^{-1}$	$4,70 \cdot 10^{-1}$
250	1,9115	$27,7 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
265	1,8582	$35,67 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
Ervényesség		$\alpha=0,05-0,60$	$\alpha=0,05-0,45$	$\alpha=0,5-0,95$	$\alpha=0,10-0,60$
Aktiválási energia		12,65 kkal	13,17 kkal	18,61 kkal	16,97 kkal

$k_1$  = Avrami-Erofeyev egyenlettel,

$k_2$  és  $k_3$  = Prout-Tompkins egyenlettel számítva.



**47. ábra** A kobalt-perklorát bomlásának  $\alpha_p$ -idő görbéi, 1-170 C°, 2-175 C°, 3-180 C°, 4-190 C°, 5-200 C°.



**48. ábra** A kobalt-perklorát bomlásának sebességi állandói a hőmérséklet függvényében (b. módszer)

tartozó  $\alpha_w$ -t görbe minden esetben megelőzi az  $\alpha_p$ -t görbét. A kinetikai értékelést az Avrami-Erofeyev egyenlettel (12) ( $n = 3$  mellett) végeztük el. Az  $\alpha_w$ -t görbékét  $\alpha_w = 0,15-0,90$ , az  $\alpha_p$ -t görbékét  $\alpha_p = 0,015-0,90$  között jól közelíti meg ez az egyenlet. A számított sebességi állandók ( $\alpha_w$ -ből és  $\alpha_p$ -ből) egy hőmérsékleten nagyon közeli értékek, ezért a súlyvesztesség  $k$ -inak és a nyomásvesztesség  $k$ -inak hőmérséklettől való függvénye ugyanaz az egyenes.

A sebességi állandók hőmérsékletfüggését mutatja a 48. ábra.

#### 48. ábra

A számított aktiválási energia értéke 17,28 kkal.

A kinetikai adatokat a XVI. táblázatban gyűjtöttük össze. A táblázatban feltüntettük a bomlást kísérő %-os súlyvesztéseket is, amik jól megfelelnek a (15) reakciót kísérő 58,56 %-os súlyvesztésnek.

#### XVI. táblázat

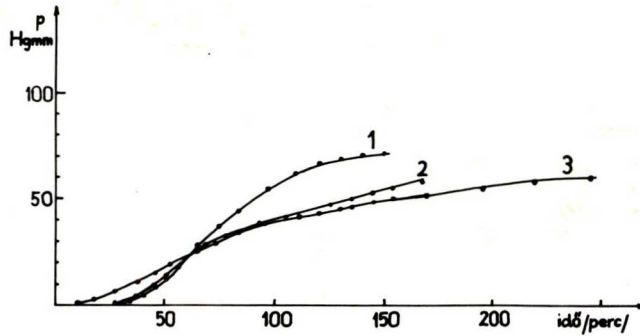
A 49. ábrán tüntettük fel a termékhatással kapcsolatos kísérletek p-t görbéit. A bomlásból származó maradéknak indukciós periódus csökkentő hatását állapíthatjuk meg az ábrából.

#### 49. ábra

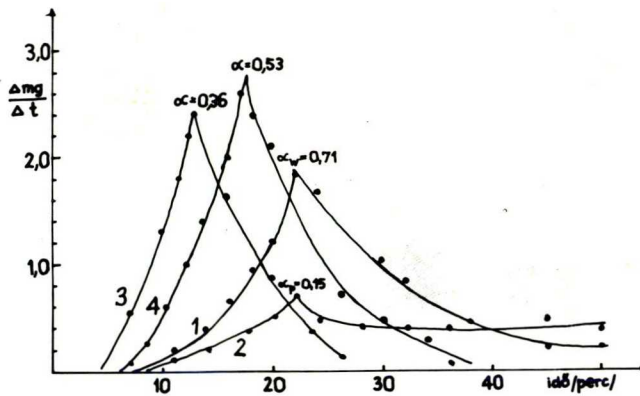
Néhány kísérletből kiszámítottuk a  $\frac{\Delta mg}{\Delta t} - t$  és  $\frac{\Delta p}{\Delta t} - t$  függvényeket. Ezeket ábrázoltuk az 50. ábrán.

#### 50. ábra





**49. ábra** A bomlástermék hatása a kobalt-perklorát bomlására,  
 1- $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ , 2- $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ +bomlási maradék,  
 3- $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 + \text{CoO}$ .



**50. ábra** A kobalt-perklorát bomlásának sebesség-idő görbéi,  
 1-  $\frac{\Delta \text{mg}}{\Delta t}$  , 170 C°, 2-  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  , 170 C°, 3-  $\frac{\Delta \text{mg}}{\Delta t}$  , 180 C°,  
 4-  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  , 180 C°.

### XVI. táblázat

A  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  bomlásának kinetikai adatai a b) módszerrel elvégzett kísérletek alapján

Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_w$	$k_p$	%-os súlyvesztés (%)
170	2,2565	$3,23 \cdot 10^{-2}$	$2,65 \cdot 10^{-2}$	53,01
175	2,2313	$3,83 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-2}$	54,45
180	2,2067	$5,05 \cdot 10^{-2}$	$5,20 \cdot 10^{-2}$	53,51
190	2,1598	$7,23 \cdot 10^{-2}$	$8,00 \cdot 10^{-2}$	54,16
200	2,1135	$11,1 \cdot 10^{-2}$	$10,6 \cdot 10^{-2}$	53,73
Ervényesség		$\alpha = 0,15-0,95$	$\alpha = 0,15-0,95$	-
Aktiválási energia		17,28 kkal	17,28 kkal	-

Alacsonyabb hőmérsékleten (170 C<sup>o</sup>-on) a két görbe maximuma egy időpontra esik, a maximumhoz tartozó  $\alpha$ -értékek:

$\alpha_w = 0,371$  ill.  $\alpha_p = 0,154$ . 180 C<sup>o</sup>-on a maximumok már különböző időpontra esnek: a  $\frac{\Delta mg}{\Delta t}$  - t görbe maximuma megelőzi a  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  - t görbe maximumát. A maximumokhoz tartozó  $\alpha$ -értékek:  $\alpha_w = 0,364$  ill.  $\alpha_p = 0,534$ .

### Analitikai eredmények

Az irreverzibilis bomlásra előbb felírt reakció megerősítésére termékanalizist végeztünk.

Bebizonyosodott, hogy a termékben Cl<sup>-</sup> ion nincs, hiszen a vizes oldás tisztája AgNO<sub>3</sub>-tal nem adott reakciót. A bomlás során keletkezett és kondenzálódott klór jodometriás meghatározásából adódott, hogy 1 mól Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-ből 1,02 mól Cl<sub>2</sub> keletkezett.

Az oxid-maradék aktív-oxigéntartalma: 4,57 %.

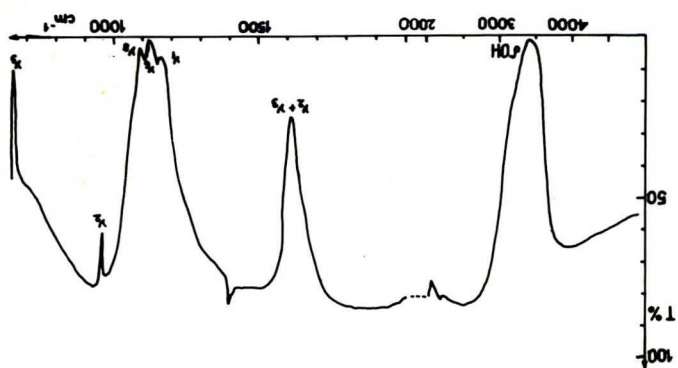
### Fizikai tulajdonságok

A Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O reflexiós spektrumát az 51. ábrán rajzoltuk fel a látható fény tartományában. Éles abszorpciós él nem észleltünk, közelítőleg meghatározva 495 cm<sup>-1</sup>-nél esik nullára a Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O áteresztőképessége 1100-500 cm<sup>-1</sup> között.

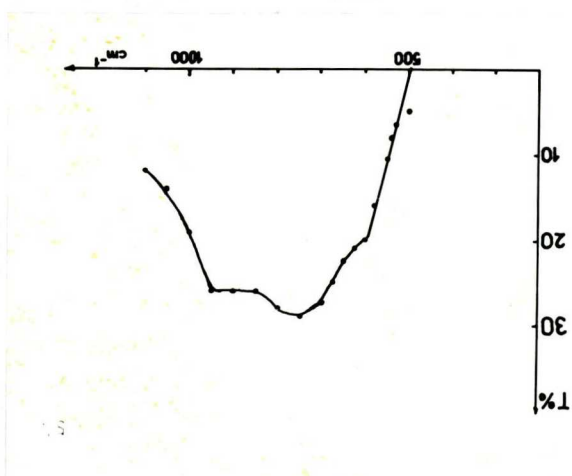
### 51. ábra

Az 52. ábra a Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O infravörös spektrumát mutatja. A jellemző csúcsok azonosításából kitűnt, hogy a

52. ábra A kobalt-perklorát-trihidrát infravörös spektruma.



51. ábra A kobalt-perklorát-trihidrát reflexiós spektruma.



perklorát ion  $\begin{array}{l} -O \\ \diagdown \\ ClO_2 \\ \diagup \\ -O \end{array}$  szerkezetű,  $C_{2v}$  szimmetriájú ebben a vegyületben.

52. ábra

A csucok azonosítása a következő:

$648\text{ cm}^{-1}$   $\nu_3$ ,  $ClO_2$  szimm. vegyértékrezgés

$950\text{ cm}^{-1}$   $\nu_2$ ,  $Cl-O_2^{\equiv}$  szimm. feszítőrezgés

$1080-1158\text{ cm}^{-1}$  (valószínűleg triplett)

a)  $\nu_1$ ,  $ClO_2$  szimm. feszítőrezgés

b)  $\nu_6$ ,  $Cl-O_2$  aszimm. feszítőrezgés

c)  $\nu_8$ ,  $Cl-O_2^{\equiv}$  aszimm. feszítőrezgés

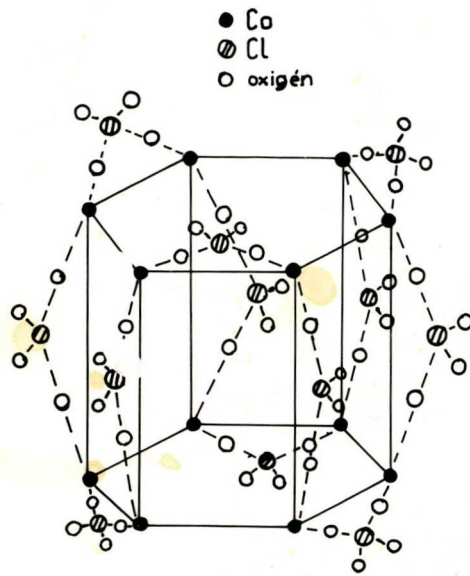
$1614\text{ cm}^{-1}$   $\nu_2 + \nu_3$

$3430\text{ cm}^{-1}$ ,  $2030\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező csucok a szerkezeti és kristályviz jellemző csucjai.

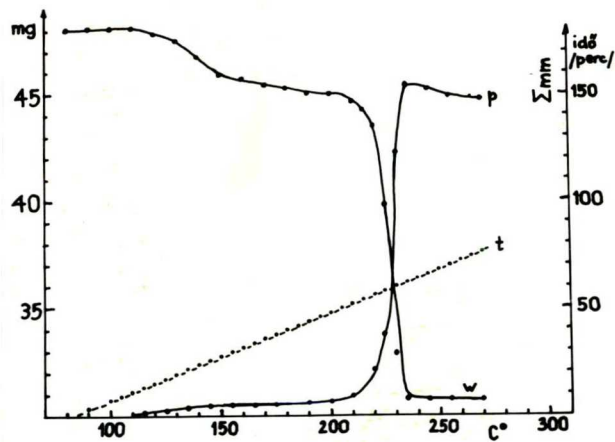
Az infravörös spektrumon nem találtunk a Co-O kötésre jellemző csucot, valószínű, hogy a Co-O kötés  $\nu < 650\text{ cm}^{-1}$  értéknél abszorbeál.

Az inframérésekből adódó szimmetriaviszonyok figyelembevételével rajzoltuk fel az 53. ábrán a  $Co(ClO_4)_2$  kristály egy elemi celláját. Az irodalmi utalásokkal összhangban úgy találtuk, hogy a  $Co(ClO_4)_2$  hexagonális rendszerben kristályosodnak.

53. ábra



**53. ábra** A kobalt-perklorát kristály elemi cellája.



**54.** A mangán-perklorát-monohidrát termikus bomlása állandó felfűtési sebesség mellett, vákuumban.

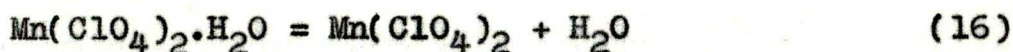
c) Mangán-perklorát

A vizsgált perklorátsók sorában a mangán-perklorát termikus stabilitás szerint a kobalt-perklorát után következik. Készítése utáni analízis szerint az összetétele  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hosszabb tárolás után  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . (Számított  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ -tartalom: 87,58 %, talált  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ -tartalom: 86,60 %.)

Derivatográfias vizsgálatok

A derivatográfias felvételen  $105 \text{ C}^\circ$ -on kezdődik egy lassu súlycsökkenés, amit  $230 \text{ C}^\circ$ -on egy gyorsabb súlycsökkenés követ.  $105$ - $230 \text{ C}^\circ$  között a %-os súlyveszteség 7,39 %.

Megjegyezzük, hogy a



reakciót 6,61 %-os súlyveszteség kíséri.

$230 \text{ C}^\circ$ -tól kb.  $270 \text{ C}^\circ$ -ig 26,31 %-os súlycsökkenést észleltünk. A derivatográfias felvételen észlelt teljes súlycsökkenés 33,7 %.

Termikus stabilitásra vonatkozó vizsgálatok vákuumban

Állandó felfűtési sebesség ( $2,5 \text{ C}^\circ/\text{perc}$ ) mellett mértük a mangán-perklorát-monohidrát súlycsökkenését és a bomlásából származó  $-196 \text{ C}^\circ$ -on nem kondenzálódó gázok nyomását.

A minta 110-190 C<sup>o</sup> között 6,34 %-os súlycsökkenést szenved. Ebben a hőmérséklettartományban bomlásra utaló gázfejlődést nem észleltünk.

200-235 C<sup>o</sup> között további 29,72 %-os bomlást észleltünk; 205 C<sup>o</sup>-tól bomlásra utaló gázfejlődést mértünk.

A mangán-perklorát-monohidrát egy mintáját egymást követő hőmérsékleteken (100, 140, 180, 220 C<sup>o</sup>) állandó súlyig tartottuk, miközben a bomlásból származó, -196 C<sup>o</sup>-on nem kondenzálódó gázok nyomását is mértük (55. ábra).

#### 55. ábra

100 C<sup>o</sup>-on súlycsökkenést nem észleltünk.

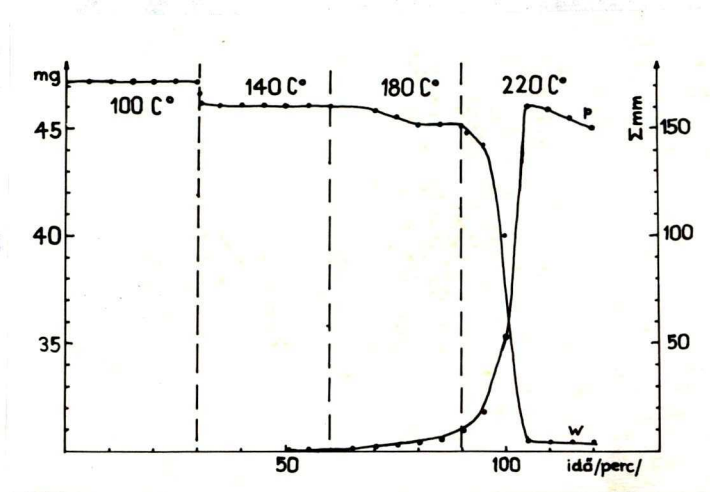
A 140 és 180 C<sup>o</sup>-on észlelt súlyveszteségek összege 8,58 %. Ez a súlycsökkenés a szilárd minta felületén adszorbeálódott víz, valamint (16) egyenlet szerinti kristályvíz eltávozásához rendelhető.

220 C<sup>o</sup>-on a már előkezelt minta irreverzibilis bomlást szenved, melyet 30,51 %-os súlyveszteség kísér.

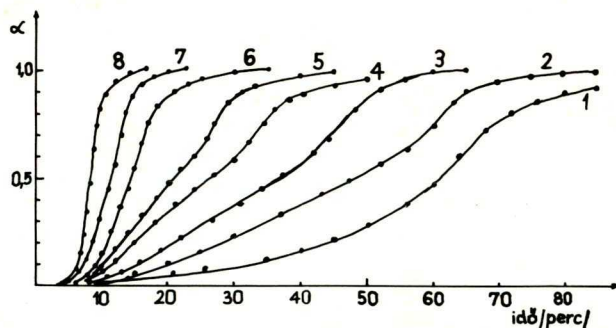
A kinetikai mérések előtti hőkezelés körülményeinek tisztázása végett a mangán-perklorát-monohidrát egy mintáját vákuumban 150 C<sup>o</sup>-on 1/2 óráig előkezeltük, majd az így előkezelt mintát 220 C<sup>o</sup>-on vákuumban irreverzibilis bomlásra kényszerítettük. Az előkezelés alatt bomlásra utaló oxigén- és klórképződést nem észleltünk, így az előkezelést kísérő 6,18 %-os súlyveszteség a (16) reakció értelmében a kristályvíz elvesztéséhez rendelhető.

A fentiek alapján úgy véljük, hogy a mangán-perklorát-





**55. ábra** A mangán-perklorát-monohidrát termikus bomlása vákuumban, egymást követő hőmérsékleteken.



**56. ábra** A mangán-perklorát bomlásának  $\alpha$ -idő görbéi (a. módszer),  
 1-235 C<sup>o</sup>, 2-225 C<sup>o</sup>, 3-220 C<sup>o</sup>, 4-210 C<sup>o</sup>,  
 5-205 C<sup>o</sup>, 6-200 C<sup>o</sup>, 7-195 C<sup>o</sup>, 8-190 C<sup>o</sup>,  
 9-185 C<sup>o</sup>.

monohidrát 180 C<sup>0</sup>-ig irreverzibilis bomlás nélkül elveszti kristályvizét, a (16) reakció értelmében.

Az irreverzibilis bomlás ~200 C<sup>0</sup>-tól lép fel, mely O<sub>2</sub>-t és Cl<sub>2</sub>-t eredményez; megközelítőleg 30 %-os súlyvesztés kíséretében.

### Kinetikai vizsgálatok

A kinetikai vizsgálatokat izoterm körülmények között  $t = 185-235$  C<sup>0</sup>-on vákuumban végeztük. A kísérletek előtt 150 C<sup>0</sup>-on vákuumban hőkezelésnek vetettük alá a mintát. Az irreverzibilis bomlás előrehaladását a) a -190 C<sup>0</sup>-on nem kondenzálódó gázok nyomásának mérésével; b) a minta súlyváltozásának és a bomlásból származó, -190 C<sup>0</sup>-on nem-kondenzálódó gázok nyomásának egyidejű mérésével követtük.

Az a) módszerrel elvégzett kísérletek  $\alpha$ -t görbéit mutatja az 56. ábra.

### 56. ábra

A magasabb hőmérsékleteken kimért görbék autokatalitikus lefutásúak, míg alacsonyabb hőmérsékleten  $\alpha = 0,6$  körül sebességnövekedést észleltünk a görbék lefutásából.

Néhány kísérletnél felvettük a  $\frac{\Delta p}{\Delta t} - t$  görbét: úgy találtuk, hogy magasabb hőmérsékleten ( $t = 210$  C<sup>0</sup>) egy, míg alacsonyabb hőmérsékleten ( $t = 190, 200$  C<sup>0</sup>) két maximum jelentkezik ezen a görbén. Feltételezzük, hogy ez a

gyorsító hatás a bomlási maradékhoz rendelhető.

A sebességi állandókat az Avrami-Erofeyev (12) egyenlettel számítottuk  $n = 3$  mellett. A kinetikai értékelést elvégeztük a Prout-Tompkins (11) egyenlettel is. Ez az utóbbi egyenlet nem írta le olyan jól a bomlási görbét.

Megjegyezzük, hogy az Avrami-Erofeyev egyenlet két egyenessel írta le a bomlási görbét. Számításainkat  $\alpha = 0,01-0,4$  közötti lineáris szakaszok segítségével végeztük.

A Prout-Tompkins egyenlet ugyancsak nem adott a szokásosnak megfelelően egy egyenest. Számításainkhoz az  $\alpha = 0,01-0,2$  közötti lineáris szakaszt használtuk fel. Az  $\alpha$ -t görbék megközelítőleg lineáris szakaszainak iránytangenseit is kiszámítottuk ( $\alpha = 0,10-0,60$ ).

A többféleképpen kiszámított sebességi állandók Arrhenius diagramját mutatja az 57. ábra.

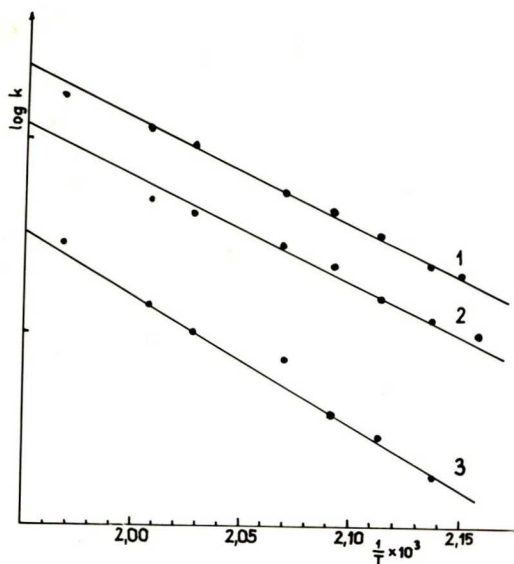
#### 57. ábra

A számított aktiválási energia (12) esetén 26,0 kkal, (11) esetén 24,70 kkal az iránytangensek figyelembevételével 30,20 kkal.

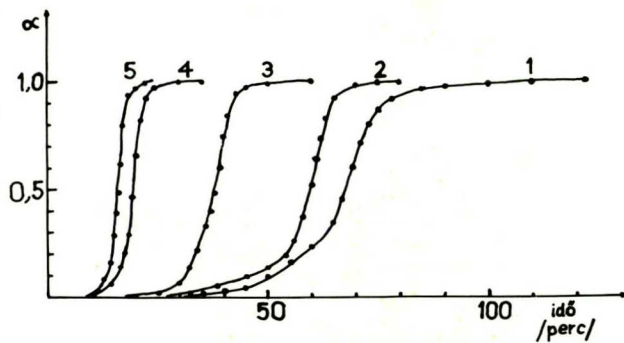
A kinetikai adatokat a XVII. táblázatban gyűjtöttük össze.

#### XVII. táblázat

A b) módszerrel végzett kísérletek  $\alpha_w$ -t görbéit az 58. ábrán, az  $\alpha_p$ -t görbéit az 59. ábrán rajzoltuk fel.



**57. ábra** A mangán-perklorát bomlásának sebességi állandói a hőmérséklet függvényében,  
 1-az Avrami-Erofeyev egyenlettel,  
 2-a Prout-Tompkins egyenlettel,  
 3-az iránytangensek segítségével számolva.



**58. ábra** A mangán-perklorát bomlásának  $\alpha_w$ -idő görbái,  
 1-190 C<sup>0</sup>, 2-195 C<sup>0</sup>, 3-200 C<sup>0</sup>, 4-210 C<sup>0</sup>,  
 5-215 C<sup>0</sup>.

XVII. táblázat

A mangán-perklorát bomlásának kinetikai adatai az a) módszerrel elvégzett kísérletek alapján

Hőmérséklet C°	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_1$	$k_2$	$k_3$ (iránytangens)
185	2,1827	$0,58 \cdot 10^{-2}$	-	-
190	2,1590	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$	-
195	2,1360	$2,31 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$
200	2,1135	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-1}$	$2,90 \cdot 10^{-2}$
205	2,0913	$4,47 \cdot 10^{-2}$	$2,37 \cdot 10^{-1}$	$3,80 \cdot 10^{-2}$
210	2,0696	$5,59 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-1}$	$7,40 \cdot 10^{-2}$
220	2,0277	$9,71 \cdot 10^{-2}$	$4,25 \cdot 10^{-1}$	$10,20 \cdot 10^{-2}$
225	2,0073	$11,78 \cdot 10^{-2}$	$4,93 \cdot 10^{-1}$	$14,00 \cdot 10^{-2}$
235	1,9678	$17,24 \cdot 10^{-2}$	-	$29,50 \cdot 10^{-2}$
Ervényesség		$\alpha = 0,01-0,4$	$\alpha = 0,01-0,2$	$\alpha = 0,1-0,60$
Aktiválási energia		26,0 kkal	24,70 kkal	30,20 kkal

$k_1$  = Avrami-Erofeyev egyenlettel

$k_2$  = Prout-Tompkins egyenlettel számolva.

58. ábra

59. ábra

A görbék lefutása alacsonyabb hőmérsékleten a bomlás bizonyos előrehaladása után meredekebb. A nyomásmérésből számított  $\alpha_p$ -t görbék a súlycsökkenésből számított  $\alpha_w$ -t görbék a bomlás kezdeti szakaszában megelőzik, a bomlás utolsó harmadában lefutásuk közel azonos. A magasabb hőmérsékletre tartozó  $\alpha$ -t görbék autokatalitikus lefutásuak.

Az  $\alpha$ -t görbék kinetikai értékelését az Avrami-Erofeyev (12) egyenlettel végeztük. A számításokat mind a súly-, mind a nyomásméréssel végzett kísérletekre elvégeztük. Az egyenlet  $\alpha = 0,2-0,85$  között jól írta le a bomlási görbét. A sebességi állandók hőmérsékletfüggését mutatja be a 60. ábra.

60. ábra

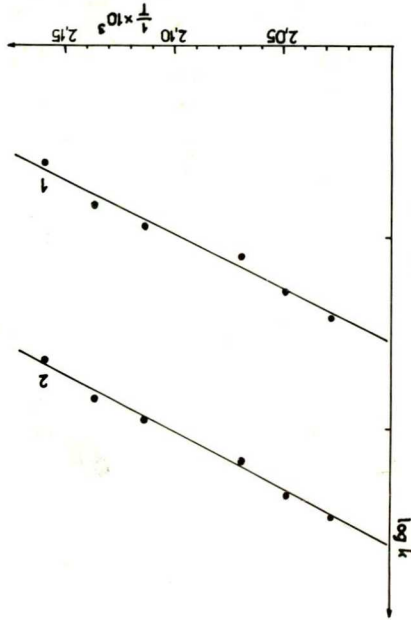
A számított aktiválási energiaértékek a súlyváltozás alapján 25,95 kkal; a nyomásváltozás alapján 27,80 kkal. A kinetikai adatokat a XVIII. táblázatban gyűjtöttük össze.

XVIII. táblázat

Feltüntettük a kísérletek alatt bekövetkező súlyvesztést a bemérés %-ában. Az adatokból kitűnik, hogy az irreverzibilis bomlást mintegy 32 % -os súlycsökkenés kíséri.

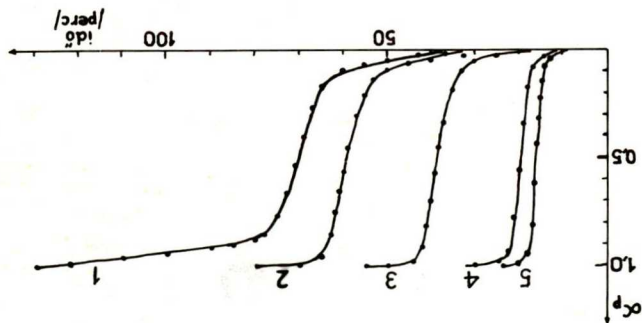
60. ábra

A mangán-perklorat bomlásának az Avrami-  
Erofejev egyenlettel számított sebességi  
állandóinak hőmérsékletétől való függése,  
 $1-\alpha^w$ -ből,  $2-\alpha^p$ -ből.



59. ábra

A mangán-perklorat bomlásának  $\alpha^p$ -idő  
görbei,  
1-190 °C, 2-195 °C, 3-200 °C, 4-210 °C,  
5-215 °C.



XVIII. táblázat

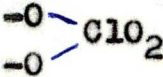
A  $Mn(ClO_4)_2$  bomlásának kinetikai adatai a b) módszerrel elvégzett kísérletek alapján

Hőmérséklet $^{\circ}C$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_w$	$k_p$	Súlyvesztés %
190	2,1590	$4,10 \cdot 10^{-2}$	$4,27 \cdot 10^{-2}$	32,7
195	2,1360	$6,80 \cdot 10^{-2}$	$6,80 \cdot 10^{-2}$	32,7
200	2,1135	$8,85 \cdot 10^{-2}$	$8,80 \cdot 10^{-2}$	31,3
210	2,0696	$12,67 \cdot 10^{-2}$	$14,67 \cdot 10^{-2}$	37,2
215	2,0483	$19,3 \cdot 10^{-2}$	$22,5 \cdot 10^{-2}$	30,3
220	2,0277	$26,33 \cdot 10^{-2}$	$29,67 \cdot 10^{-2}$	32,2
Érvényesség		$\alpha=0,3-0,85$	$\alpha=0,2-0,85$	-
Aktiválási energia		25,95 kkal	27,80 kkal	-



### Fizikai sajátságok

Felvettük a mangán-perklorát-monohidrát reflexiós spektrumát a látható fény tartományában. A minta a látható fényt  $1200-500 \text{ cm}^{-1}$  tartományban 60-80 %-ában átengedte, abszorpciós élt nem tudunk kimérni.

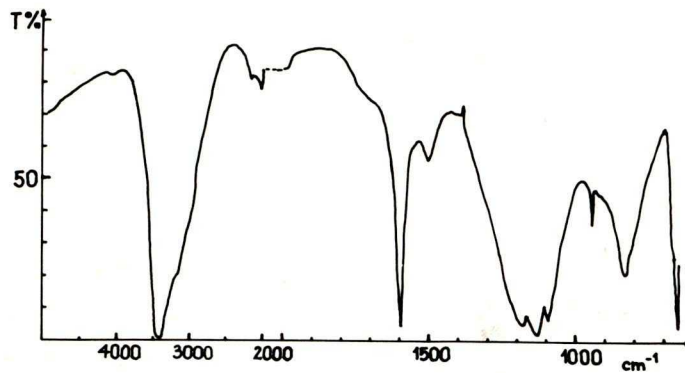
A vegyület infravörös felvételét a 61. ábra mutatja. A csucok azonosítása azt mutatja, hogy a mangán-perklorátban a perklorátion  $C_{2v}$  szimmetriájú, azaz  szerkezetű.

### 61. ábra

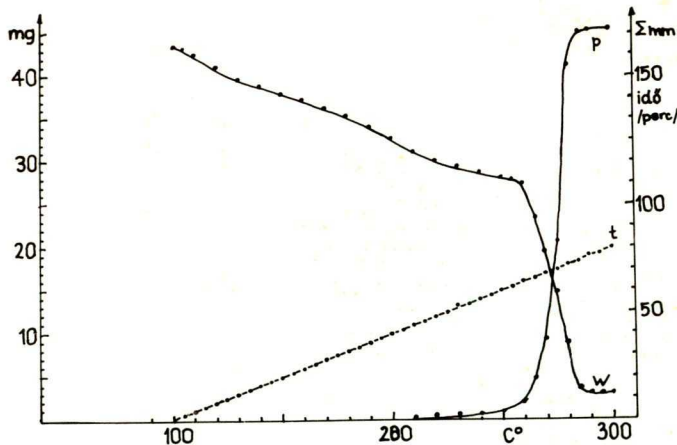
A jellemző csucok és azonosításuk:

- $645 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_3$ ,  $\text{ClO}_2$  szimmetrikus vegyértékrezgés  
 $950 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_2$ ,  $\text{Cl-O}_2^{\ominus}$  szimmetrikus feszítőrezgés  
 $1060-1190 \text{ cm}^{-1}$  (valószínűleg triplett)
- a)  $\nu_1$ ,  $\text{ClO}_2$  szimm. feszítő
  - b)  $\nu_6$ ,  $\text{Cl-O}_2$  aszimm. feszítő
  - c)  $\nu_8$ ,  $\text{Cl-O}_2^{\ominus}$  aszimm.feszítő
- $1595 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_2 + \nu_3$

$3440 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2020 \text{ cm}^{-1}$  és  $1505 \text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező csucs a szerkezeti- és kristályviz jellemző csucjai  
 $828 \text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező csucs a Mn-O kötésre jellemző.



**61. ábra** A mangán-perklorát infravörös spektruma



**62. ábra** A nikkél-perklorát-pentahidrát termikus bomlása állandó felfűtési sebesség mellett, vákuumban.

### Analitikai eredmények

A szilárd maradékot vízben oldottuk - a feloldatlan részt az oldat tisztájától elválasztottuk. Az oldat tisztája  $\text{AgNO}_3$ -tal reakciót adott, tehát a szilárd maradványokban  $\text{Cl}^-$  ionok vannak vizeldható vegyület anionjaként.

A bomlás során képződött és kondenzálódott klór jodometriás meghatározásából az adódott, hogy 1 mól  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ -ből 0,47 mól  $\text{Cl}_2$  keletkezik.

#### d) Nikkel-perklorát

A kísérleti részben leírtak szerint előállított nikkel-perklorát-hidrát 65,69 % nikkel-perklorátot tartalmaz, ez jól megközelíti a  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  összetétellel jellemzett vegyület nikkel-perklorát tartalmát. E "nyers" nikkel-perklorát-hidrátot  $150^\circ\text{C}$ -on, 3 napig szárítva 74,11 % nikkel-perklorátot tartalmazó hidráthoz jutottunk. Ez a százaléérték a  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  vegyület számított  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ -tartalmát (74,40 %) jól megközelíti. Kísérleteinkben ezt az utóbbi anyagot használtuk.

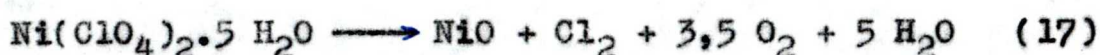
### Derivatográfiás vizsgálatok

A nikkel-perklorát-pentahidrát derivatogramján a  $165^\circ\text{C}$ -on jelentkező endoterm csucshoz rendelhető a súlycsökkenés kezdete;  $293^\circ\text{C}$ -tól a TG-görbe meredekebb lefutást mutat.  $315^\circ\text{C}$ -on endoterm csucs jelentkezik, ami feltehetőleg a bomló anyag és a bomlási maradék keverékének olvadásához rendelhető. A súlycsökkenés befejeződése-

kor, 350 C°-on, endoterm csucset észleltünk.

A 345 C°-on jelentkező éles exoterm csucset - ami közvetlenül a súlycsökkenés vége előtt jelentkezik, - nem tudtuk kielégítően értelmezni. -

Megjegyezzük, hogy a derivatográfiás kísérletben 80,45 %-os súlycsökkenést észleltünk, ami jól megfelel a



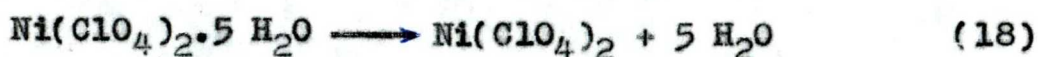
bruttó reakció által megkivánt 78,52 %-os súlycsökkenésnek.

#### Kísérletek vákuumban

Állandó felfűtési sebesség (2,5 C°/perc) mellett megmértük a nikkelperklorát-pentahidrát hőre bekövetkező súlycsökkenését és a bomlásából származó, -190 C°-on nem kondenzálódó gázok nyomását. A nyert görbéket a 62. ábrán rajzoltuk fel.

#### 62. ábra

A súlycsökkenést jelző görbén két, különböző meredekségű szakasz figyelhető meg. A 100-260 C° között bekövetkező lassabb súlycsökkenés a bemérésre vonatkoztatva 40,47 %-os. Számításaink szerint a teljes dehidratációt



26,0 %-os súlycsökkenés kísér. A kísérletileg észlelt érték ezt jóval meghaladja; ebből arra következtetünk, hogy a dehidratáció mellett perklorosav-leszakadás is lejátszódik.

A súlycsökkenést jelző görbe 260 C<sup>0</sup>-tól meredekebb lefutásu és a mérhető gázok nyomása is ugrásszerűen növekszik. A súlycsökkenés és a gázok nyomásának változása 290 C<sup>0</sup>-ig befejeződik.

Egy másik kísérletsorozatban a nikkelpentahidrát egy mintáját rendre 100, 120, 160, 200 és 260 C<sup>0</sup>-on tartottuk vákuumban súlyállandóság eléréséig (63. ábra).

### 63. ábra

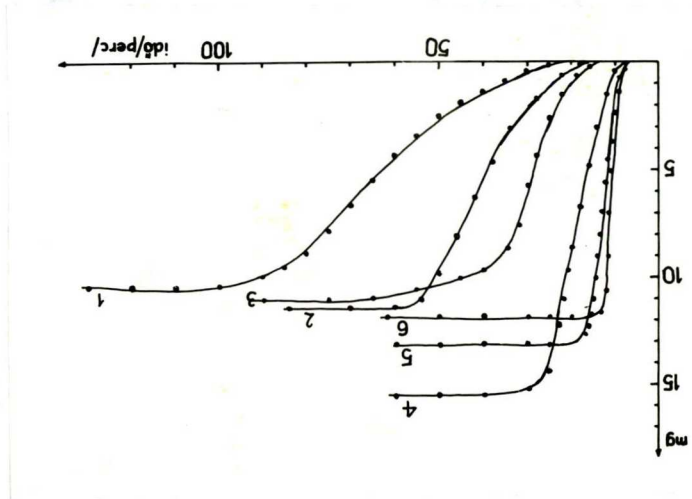
A 100, 120 és 160 C<sup>0</sup>-on történő kezelésekben együttesen 28,97 %-os súlyvesztést észleltünk.

200 C<sup>0</sup>-on újabb súlycsökkenés (14,56 %) következett be, mérhető gázfejlődés nélkül.

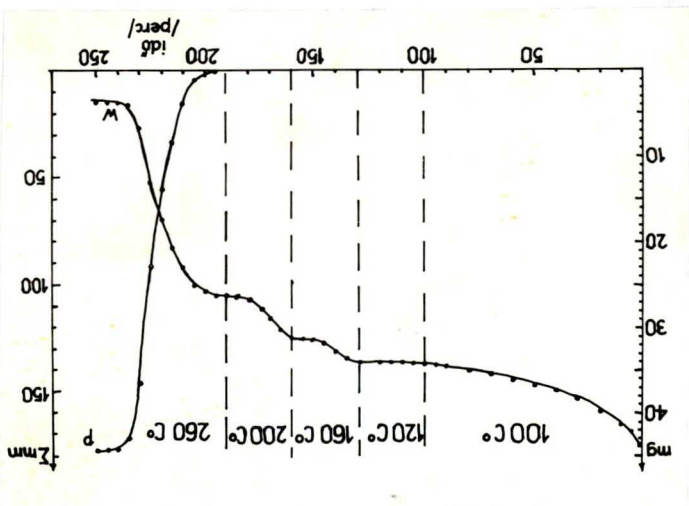
A gázfejlődés elmaradásából arra következtethetünk, hogy 200 C<sup>0</sup>-ig irreverzibilis bomlás nem következik be. A 200 C<sup>0</sup>-on észlelt súlyvesztés (14,56 %) alapján végzett számításaink azt mutatták, hogy ezt a súlyvesztést elszenvedő vegyület  $N_2(ClO_4)_2 \cdot 0,25 H_2O$  összetételű. A 200 C<sup>0</sup>-ot megelőző hőmérsékleteken (100, 120, 160 C<sup>0</sup>) történő előkezeléssel tehát  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 0,25 H_2O$  összetételig lehet eljutni.

260 C<sup>0</sup>-on - összhangban a dinamikus körülmények között elvégzett kísérlettel - az előkezelések után maradt anyag irreverzibilis bomlása játszódik le. Az irreverzibilis bomlást kísérő súlyvesztés (85,95 %) legjobban a nikkelloxidra történő bomlást kísérő 78,52 %-os

64. ábra  
 A nikkel-perlorát bomlásának súlyvesztés-  
 teszt-ido görbét,  
 1-250 C°, 2-256 C°, 3-261 C°, 4-265 C°,  
 5-270 C°, 6-274 C°



65. ábra  
 A nikkel-perlorát-pentahidrát termikus  
 bomlása vákuumban, egyenest követő hőmér-  
 sékleten.



súlyvesztéséget közelíti meg.

### Kinetikai mérések

Kísérleteink kezdetén a nikkelperklorát-pentahidrát bomlását különböző hőmérsékleteken vizsgáltuk a minta súlyváltozásának és a fejlődött oxigén nyomásának egyidejű mérésével. Eredményeinket a 64. és 65. ábrán mutatjuk be.

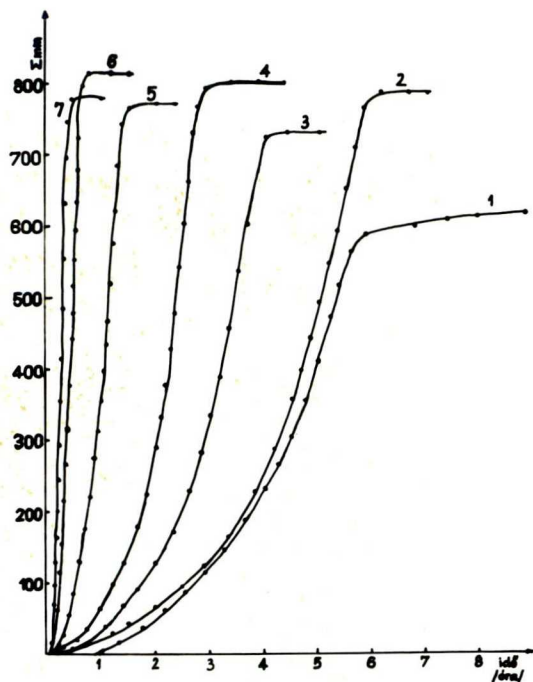
#### 64. ábra

#### 65. ábra

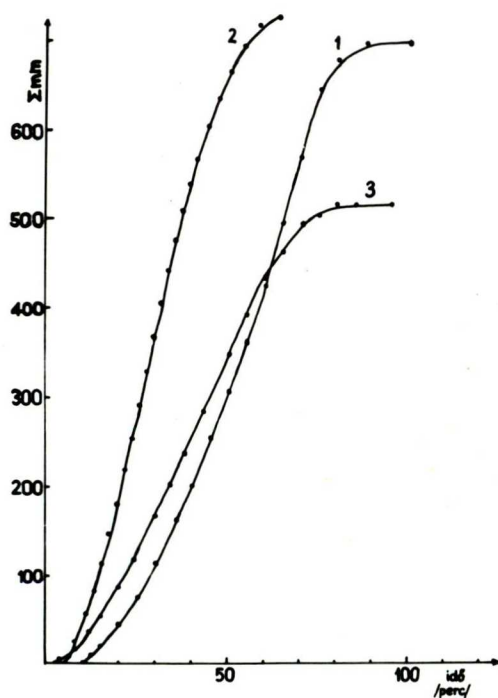
100-220 C° között a mintának a forró zónába történő beengedésekor azonnal gyors súlyváltozás lépett fel, amelynek a mértéke a hőmérséklet növelésével nőtt. A folyamat néhány perc alatt végbement és további súlycsökkenés 2 óra alatt sem lépett fel.

220 C° felett a kezdeti gyors súlycsökkenést egy lassu autokatalitikus folyamat követte. Ezzel egyidőben indult meg az oxigén fejlődése is.

Abban az esetben, ha az anyagot alacsonyabb hőmérsékleten, 100-200 C°-on súlyállandóságig előkezeltük, majd a kísérlet 240 C° felett folytattuk, akkor a magasabb hőmérsékleten először egy gyors, majd egy lassu bomlást kaptunk. A magasabb hőmérsékleten mért gyors szakaszban a súlyvesztés annál kisebb volt, minél magasabb hőmérsékleten történt az anyag előkezélése. Az előkezelés alatti súlycsökkenés és a magasabb hőmérsékleten mért első, gyors



**65. ábra** A nikk-perklorát bomlásának nyomás-idő görbéi,  
 1-262 C°, 2-260 C°, 3-265 C°, 4-270 C°,  
 5-280 C°, 6-290 C°, 7-300 C°.

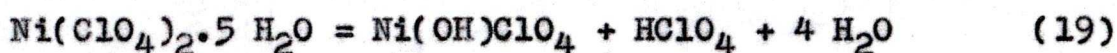


**66. ábra** A bomlástermék hatása a nikk-perklorát bomlására,  
 1-Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2-Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+bomlási maradék,  
 3-Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+NiO.



súlycsökkenés értéke együttesen 48-53 % között mozgott.

Ez az érték a



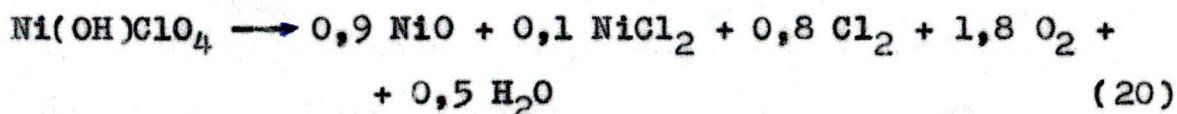
reakció lejátszódására mutat.

A gáztermékek analízise szerint a perklórsav leszakadása először 170 C°-on lép fel.

A 240 C° feletti kísérletek második, lassu szakaszában a súlyveszteség 240 és 275 C° között 56 %-ról 64 %-ra nőtt meg.

Abban az esetben, ha különböző hőmérsékleten azonos ideig kezeltük elő az anyagot, majd mindegyik előkezelés után 265 C°-on vizsgáltuk, a 265 C°-on mért második, lassu súlycsökkenés nem mutatott egyirányu változást az előkezelési hőmérséklettől.

Kémiai analízis szerint a végtermék 92,6 M% NiO-ból és 7,4 % NiCl<sub>2</sub>-ből állott. E szerint a második szakaszban a bomlás a



reakcióval jellemezhető.

A reakció kinetikai analízisét az Avrami-Erofeyev (12) egyenlettel végeztük, ami  $n = 3$  mellett  $\alpha = 0,01-0,65$  között írta le a bomlást. A sebességi állandók hőmérsékletfüggése jól kielégítette az Arrhenius-összefüggést. Az aktiválási energia értéke 53,54 kcal.

Oxigénfejlődés csak a nikkelperklorát bomlásának második szakaszában lép fel. A suly- és a nyomásmérés alapján számított  $\alpha$ -t görbék csak a reakció végén tértek el.

A nyomásmérés alapján számított sebesség-idő görbékből megállapítható, hogy a bomlás sebessége  $\alpha = 0,80$ -ig nőtt, utána csökkent. A sebességmaximumok a hőmérséklet növelésével a nagyobb átalakulás felé tolódtak el.

A gyorsulási szakasz matematikai analizisét az Avrami-Erofeyev (12) egyenlettel, a letörési szakaszt pedig az elsőrendű (10) egyenlettel végeztük.

A gyorsulási szakasz aktiválási energiája 49,0 kcal, a letörési szakaszé pedig 38,2 kcal.

A 66. ábrán látható, hogy a nikkelperkloráthoz előre hozzákevert bomlási maradék jelentős katalitikus hatást fejt ki. Ezzel a hatással a NiO hatása összemérhető, tehát a bomlási maradék NiO-tartalma a felelős a katalitikus hatásért.

#### 66. ábra

##### e) Réz-perklorát

A vizsgált perklorátok közül a stabilisabbak közé tartozik a réz-perklorát. Az előállított vegyület összetétele:  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (számított fém-perklorát-tartalom 70,85 %, talált: 71,67 %).

### Derivatográfias vizsgálatok

A  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  derivatogramján  $80^\circ\text{C}$ -on kezdődik meg a súlycsökkenés.  $248^\circ\text{C}$ -on enyhe endoterm csucs jelentkezik, a súlycsökkenés gyorsaságát ez nem befolyásolta.  $270^\circ\text{C}$ -on jelentkező enyhe endoterm csucshoz egy gyorsabb súlyvesztés megindulása tartozik. A súlyvesztés a reakció befejeződéséig folytonos. A DTG-görbén  $290^\circ\text{C}$ ,  $313^\circ\text{C}$  és  $332^\circ\text{C}$ -on éles, súlycsökkenést jelző csucsek jelentkeznek.

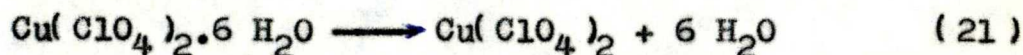
A súlyvesztés a bemérésnek  $82,69\%$ -a. A kristályviz elvesztésre eső súlycsökkenést levonva  $40,58\%$ -os súlyvesztés jut az irreverzibilis bomlásra.

### Kísérletek vákuumban

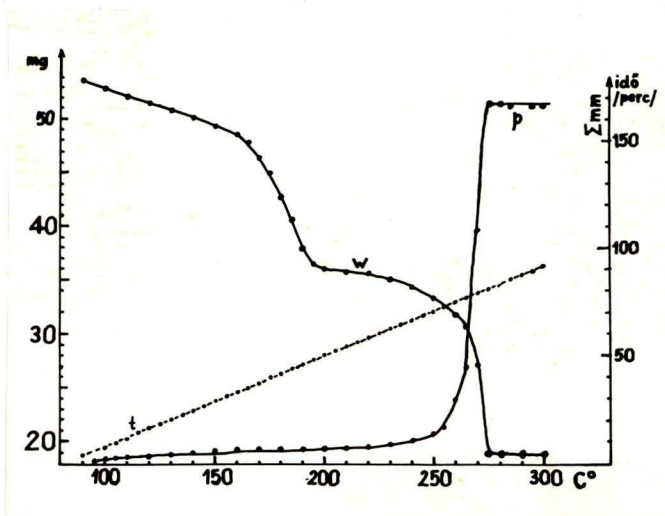
Állandó felfűtési sebesség ( $2,5^\circ\text{C}/\text{perc}$ ) mellett vákuumban megvizsgáltuk a  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hőre bekövetkező súlyváltozását és a bomlásból származó,  $-190^\circ\text{C}$ -on nem kondenzálódó gázok nyomását (67. ábra).

### 67. ábra

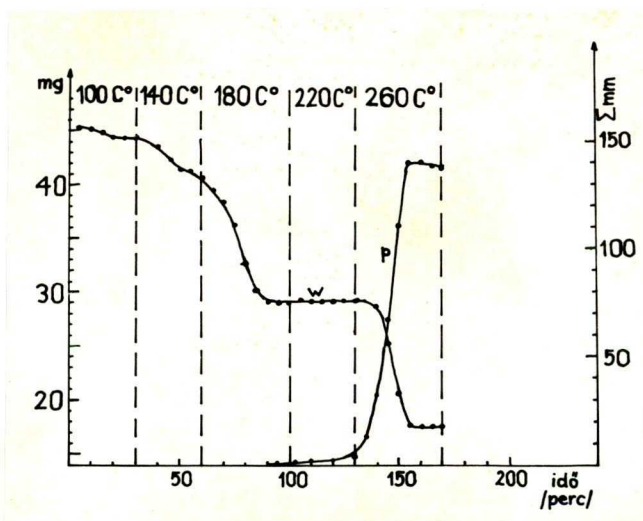
$90-210^\circ\text{C}$  között  $33,20\%$ -os súlyvesztés következett be, számottevő gázfejlődés nélkül. Az észlelt súlyváltozás az adszorbeált víz és a



reakció szerinti ( $29,15\%$ -os) kristályviz elvesztésének jól megfelel.  $210-275^\circ\text{C}$  között a  $210^\circ\text{C}$ -on mért súlyra



**67. ábra** A réz-perklorát-hexahidrárt termikus bomlása állandó felfűtési sebesség mellett, vákuumban.



**68. ábra** A réz-perklorát-hexahidrárt bomlása vákuumban, egymást követő hőmérsékleteken.

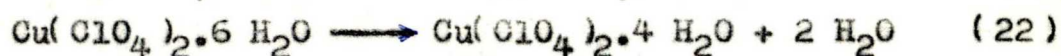
vonatkoztatva 47,48 %-os bomlást és számottevő gázfejlődést észleltünk.

Egymást követő hőmérsékleteken (100, 140, 180, 220, 260 C<sup>o</sup>-on) izoterm feltételek mellett tartottuk a réz-perklorát-hexahidrát egy mintáját (68. ábra).

68. ábra

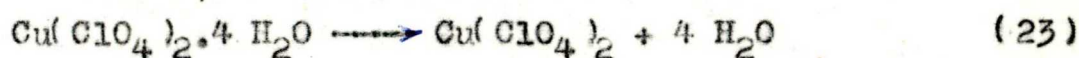
100 C<sup>o</sup>-on 3,79 %-os súlycsökkenést észleltünk, ami az adszorbeálódott víz elvesztéséhez rendelhető.

140 C<sup>o</sup>-on 10,18 %-os súlyvesztést észleltünk (a 100 C<sup>o</sup>-os kezelés után maradt súlyra vonatkoztatva); ez a súlyvesztés jól megfelel a



reakciót kísérő 9,21 %-os súlyvesztésnek.

180 C<sup>o</sup>-on a 140 C<sup>o</sup>-os kezelés utáni súlyra vonatkoztatva 25,24 %-os súlyvesztést észleltünk, amit a



reakciót kísérő 21,52 %-os súlyvesztéshez rendelhetünk.

220 C<sup>o</sup>-on 30 percig tartva a már előkezelt mintát, a súly állandó.

Ezekon a hőmérsékleteken számottevő gázfejlődést nem észleltünk. 260 C<sup>o</sup>-on a 29,90 %-os súlycsökkenés (az előkezelések után maradt súlyra vonatkoztatva) mellett gázfejlődést is észleltünk, tehát ezen a hőmérsékleten már a  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  irreverzibilis bomlása következik be.

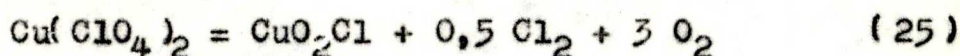
A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a hexahidrát vákuumban 180-200 C<sup>o</sup>-ig elvesziti kristályvizét, magasabb hőmérsékleten a vizmentes réz-perklorát szenved irreverzibilis bomlást.

A kísérletekben észlelt, irreverzibilis bomlást kísérő %-os súlyvesztések (30-40 %) messze elmaradnak a várt



reakciót kísérő 69,73 %-os értéktől.

Számításaink szerint a



reakciót 33,94 %-os bomlás kíséri.

Feltételezzük tehát, hogy az irreverzibilis bomlás a (25) egyenlet szerint játszódik le.

### Kinetikai mérések

Izoterm körülmények között  $t = 240-270 \text{ C}^o$  hőmérséklet-tartományban megvizsgáltuk a réz-perklorát irreverzibilis bomlását a minta súlycsökkenésének és a bomlásból származó,  $-190 \text{ C}^o$ -on nem kondenzálódó gázok nyomásának egyidejű mérésével.

Egy kísérletsorozatban  $t = 180 \text{ C}^o$ -on vákuumban 1/2 óráig kezeltük elő a  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -t. Az előkezelés 30-32 %-os súlyvesztéssel járt, amita teljes vízvesztéshez rendelkezünk. A  $180 \text{ C}^o$ -on hőkezelt minta súlycsökkenés-idő görbéi  $t = 240-270 \text{ C}^o$  között rendszertelen hőmérséklet-függést mutattak. A bomlásból származó gázok p-t görbéi

viszont szabályos, autokatalitikus lefutásuak ( főleg magasabb hőmérsékleteken ) és jó hőmérsékletfüggést mutatnak. A nyert p-t görbék a 69. ábrán mutatjuk be.

#### 69. ábra

Szembetűnő, hogy a  $t = 245\text{ C}^\circ$  és  $t = 250\text{ C}^\circ$  hőmérsékleten mért p-t görbék között jelentős különbség van.  $245\text{ C}^\circ$ -on ( és  $240\text{ C}^\circ$ -on is ) a gázok fejlődése sokkal lassabb és kisebb mértékű, mint  $250\text{ C}^\circ$ -on, és ennél magasabb hőmérsékleten. A görbék kinetikai értékelését az Avrami-Erofeyev ( 12 ) egyenlettel (  $n = 3$  ) végeztük el. A nyert sebességi állandók hőmérséklet-függését a 70. ábrán ábrázoltuk. A számított aktiválási energia értéke  $41,87\text{ kkal}$ .

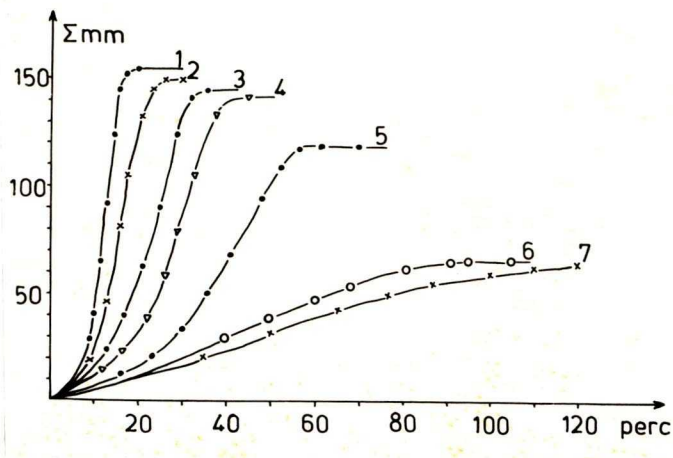
#### 70. ábra

A kinetikai adatokat a XIX. táblázatban gyűjtöttük össze.

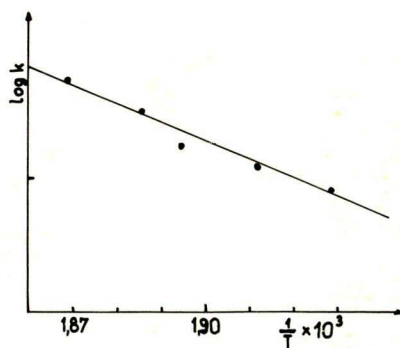
#### XIX. táblázat

Egy másik kísérletsorozatban  $200\text{ C}^\circ$ -on  $1/4$  óráig kezeltük elő a  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ -t. Az előkezelés alatt  $30\text{-}32\%$ -os súlycsökkenést észleltünk, ami adszorbeált víz és a kristályviz elvesztéséhez rendelhető. A vízmentes réz-perklorát bomlását  $t = 245\text{-}265\text{ C}^\circ$  között vákuumban vizsgáltuk, a súlycsökkenés és a bomlásból származó,  $-190\text{ C}^\circ$ -on nem kondenzálódó gázok nyomásnövekedésének egyidejű mérésével.

A kísérletekből észlelt  $\alpha_w$ -t görbék a 71. ábrán, az ezekhez tartozó  $\alpha_p$ -t görbék a 72. ábrán mutatjuk be.



**69. ábra** A réz-perklorát bomlásának nyomás-idő görbéi,  
 1-270 °C, 2-265 °C, 3-261 °C, 4-255 °C,  
 5-250 °C, 6-245 °C, 7-240 °C.



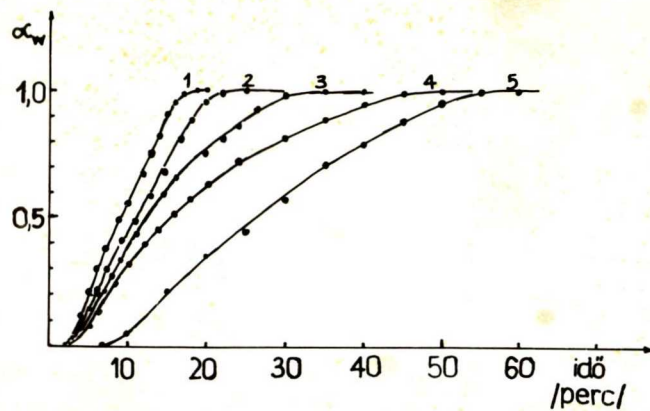
**70. ábra** A réz-perklorát bomlásának az Arrhenius-egyenlettel számított sebességi állandói a hőmérséklet függvényében (a. módszer).



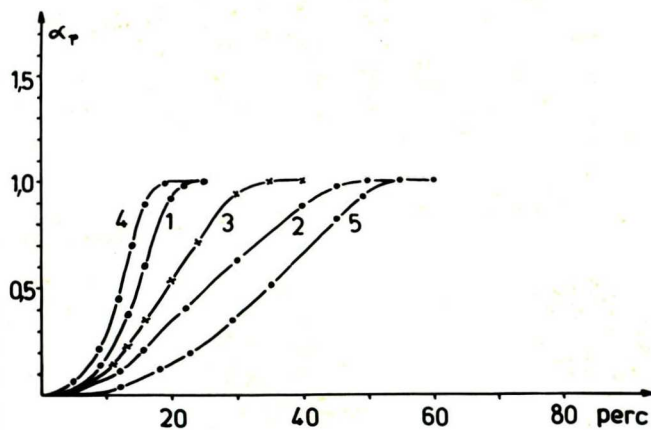
XIX. táblázat

A réz-perklorát bomlásának kinetikai adatai az  
a) módszerrel elvégzett kísérletek alapján

Hőmér- séglet C°	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	k	Érvényesség	Aktiválá- si energia kkal/mól
240	1,9487	$0,56 \cdot 10^{-2}$		
250	1,9115	$1,15 \cdot 10^{-2}$		
255	1,8939	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$0,02 < \alpha < 0,5$	41,87
261	1,8753	$2,27 \cdot 10^{-2}$		
265	1,8582	$3,23 \cdot 10^{-2}$		
270	1,8411	$4,47 \cdot 10^{-2}$		



**71. ábra** A réz-perklorát bomlásának  $\alpha_w$ -idő görbái,  
 1-265 °C, 2-260 °C, 3-255 °C, 4-250 °C,  
 5-245 °C.

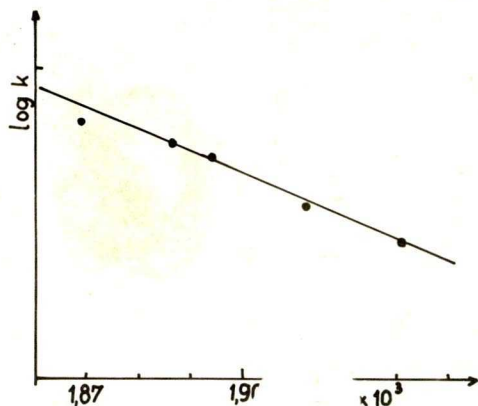


**72. ábra** A réz-perklorát bomlásának  $\alpha_p$ -idő görbái,  
 1-260 °C, 2-250 °C, 3-255 °C, 4-265 °C,  
 5-245 °C.

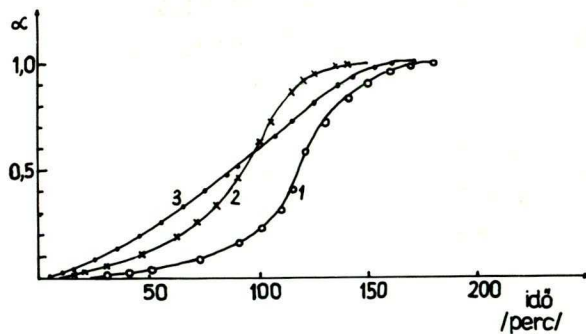
XX. táblázat

A réz-perklorát bomlásának kinetikai adatai a b) módszerrel elvégzett kísérletek alapján

Hőmérséklet $t^{\circ}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_w$	$k_p$	%-os súlyvesztés
245	1,9299	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-2}$	19,88
250	1,9115	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-2}$	27,50
255	1,8939	$3,95 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$	29,59
260	1,8756	$4,50 \cdot 10^{-2}$	$4,45 \cdot 10^{-2}$	34,15
265	1,8582	$5,65 \cdot 10^{-2}$	$5,30 \cdot 10^{-2}$	33,61
Ervényesség:		$0,15 < \alpha < 0,8$	$0,02 < \alpha < 0,8$	-
Aktiválási energia kcal/mól		45,9	43,7	-



**73. ábra** A réz-perklorát bomlásának az Avrami-Erofeyev egyenlettel számított sebességi állandóinak hőmérsékletfüggése (b. módszer), 1- $\alpha_w$ -ből, 2- $\alpha_p$ -ből.



**74. ábra** A bomlástermék hatása a réz-perklorát bomlására,  
 1- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ , 2- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ +bomlási maradék,  
 3- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{CuO}$ .

### 71. és 72. ábra

Az  $\alpha_w$ -t görbék enyhén autokatalitikus lefutásuak. Szembetűnő, hogy a  $t = 245\text{ C}^\circ$ -on mért görbe a többihez képest nagyobb indukciós periódus után indul. A kísérletekben észlelt %-os súlyvesztés a hőmérséklet emelkedésével nő, a legmagasabb hőmérsékleten ( $t = 265\text{ C}^\circ$ -on) közelíti meg legjobban a (25) reakciót kísérő súlycsökkenést.

Az  $\alpha_w$ -t röbék kinetikai értékelését az Avrami-Erofeyev (12) egyenlettel ( $n = 3$ ) végeztük el. A nyert sebességi állandók hőmérsékletfüggését a 73. ábrán rajzoltuk fel. A számított aktiválási energia 45,92 kkal.

### 73. ábra

A mért  $\alpha_p$ -t görbék lefutása autokatalitikus. A görbék matematikai közelítését az Avrami-Erofeyev (12) egyenlettel végeztük el ( $n = 3$ ). A sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből (73. ábra) számított aktiválási energia 43,67 kkal. A kinetikai adatokat a XX. táblázatban tüntettük fel. A táblázatból leolvashatók az irreverzibilis bomlást kísérő %-os súlyvesztések is.

### XX. táblázat

A 74. ábrán mutatjuk be a bomlási termék hatását a  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$  bomlására. A tiszta réz-perkloráthoz képest a bomlás maradékával összekevert réz-perklorát előbb kezd

el bomlani, s bomlásgörbéje eltér az autokatalitikus jellegtől. A  $\text{CuO}_{500} \text{C}^{\circ}, 5^{\text{h}}$  hozzáadása csökkenti az indukciós periódust és a bomlást gyorsabbá teszi.

#### 74. ábra

##### Analitikai eredmények

Az irreverzibilis bomlás súlyvesztése alapján megadott reakcióegyenlet alátámasztására végtermékanalizist végeztünk. A szilárd maradék fekete színű. A szilárd maradék vizes oldatának tisztája  $\text{AgNO}_3$ -tal nem adott reakciót, tehát  $\text{Cl}^-$  ionok nincsenek vizoldható formában, a szilárd maradékban. A reakció során kifagyott klórt-jodometrián határoztuk meg. Ha  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  bomlását tételezzük fel, a meghatározásból az adódik, hogy 1 mól  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -ből 0,486 mól klór keletkezik.

A meghatározott klórmennyiség a súlyvesztés alapján feltételezett reakciónak (25) felel meg. A szilárd maradékot először vízben oldottuk fel. A vizes oldatban találtunk meghatározható mennyiségű rezet. Ez valószínűleg elbomlatlan  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  alakjában van jelen, mivel a fentiek alapján  $\text{CuCl}_2$  nem lehet. A vízben nem oldódó maradékot gondosan kifőzött salétromsavban oldottuk. Ezüst-nitrát oldattal jelentős mennyiségű  $\text{Cl}^-$  iont mutattunk ki. Ez a kvalitatív észlelés elég meggyőzően bizonyítja, hogy a (25) reakcióban feltételezett módon, a bomlás szilárd maradéka  $\text{CuO}_2\text{Cl}$  lehet.

#### f) Vas-perklorát

A vizsgált perklorát-sók közül ez a vegyület bomlott a legmagasabb hőmérsékleten. Előállítási körülményei - főleg a bázikus lecsapás - is hatással van termikus stabilitására; a lehetséges előállítási módszerek közül az  $\text{NH}_4\text{OH}$ -os lecsapással történő bizonyult a legjobbnak.

A nyert vegyület összetétele  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (számított  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ -tartalom: 90,78 %, talált: 90,66 %).

#### Derivatográfias vizsgálatok

A vas-perklorát-dihidrát súlycsökkenése  $100^\circ\text{C}$ -on kezdődik.  $240^\circ\text{C}$ -ig 18 %-os súlyvesztéséget észleltünk, ami az adszorbeálódott víz és a kristályviz elvesztéséhez rendelhető.

$217^\circ\text{C}$ -on jelentkező endoterm csucs valószínűleg a dehidratáció során keletkező hidrát-forma olvadáspontja.  $240^\circ\text{C}$ -tól egy gyorsabb súlycsökkenés következik be.  $260^\circ\text{C}$ -on jelentkező endoterm csucs a vízmentes vas-perkloráthoz rendelhető: vagy annak kristály-átalakulásához, vagy megolvadásához.  $287^\circ\text{C}$ -on éles exoterm csucs az irreverzibilis bomláshoz rendelhető.

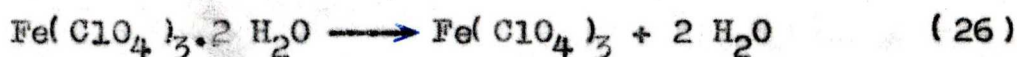
#### Kísérletek vákuumban

A vas-perklorát-dihidrát egy mintáját állandó fel-fűtési sebesség ( $2,5^\circ\text{C}/\text{perc}$ ) mellett vákuumban hőkezelésnek

vetettük alá. (75. ábra)

75. ábra

90-210 C<sup>o</sup>-on a minta sulya folyamatosan csökkent, a sulyveszteség 9,11 %, ami a



reakció 9,22 %-os sulyveszteséget jól megközelíti.

210-310 C<sup>o</sup> között kétlépcsős sulyveszteség és nyomásnövekedés játszódott le. A két lépcső együttes sulyvesztesége 81,67 % volt. A  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  egy mintáját egymást követő hőmérsékleteken (100, 140, 180, 220, 260 C<sup>o</sup>-on) tartottuk sulyállandóságig (76. ábra).

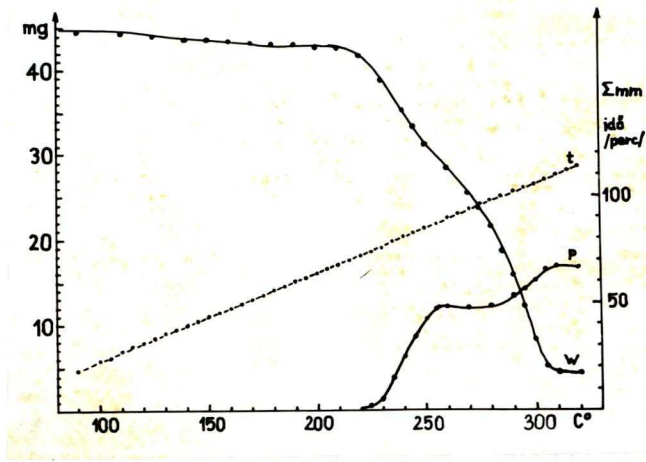
76. ábra

100 C<sup>o</sup>-on a minta sulya állandó. 140 C<sup>o</sup>-on a minta vízvesztesége csak részleges, 180 C<sup>o</sup>-on válik a vízvesztés teljessé. E két utóbbi hőmérsékleten bekövetkező sulyveszteség 13,80 %, ami a kristályviz és az adszorbeálódott víz teljes elvesztéséhez rendelhető.

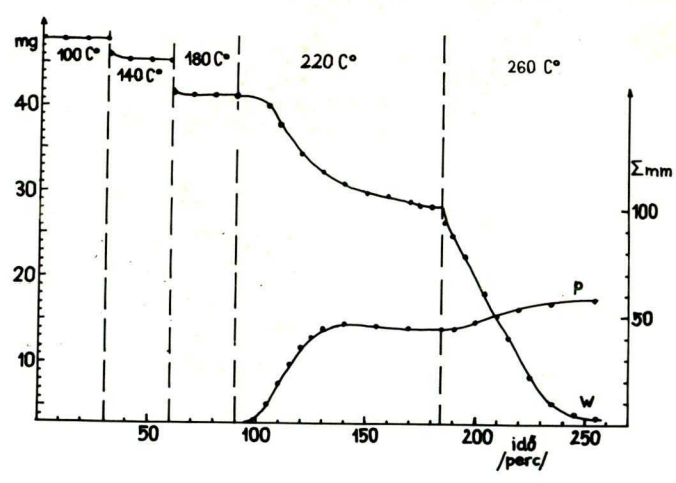
Az állandó felfűtési sebesség alkalmazásánál észlelt kétlépcsős bomlást úgy próbáltuk valamilyen reakcióhoz rendelni, hogy előbb 220 C<sup>o</sup>-on, majd a fejlődött gáz állandó nyomásának kialakulása után 260 C<sup>o</sup>-on bontottuk tovább az előkezelt mintát. Az előzőek szerint 220 C<sup>o</sup>-on várhatóan csak dehidratáció játszódhat le.

A 220 C<sup>o</sup>-os izoterm hőkezelés 31,41 %-os sulyveszteséget okozott a  $t = 0$  időben észlelt sulyra vonatkoztatva.





**75. ábra** A vas-perklorát-dihidrát termikus bomlása állandó felfűtési sebesség mellett.



**76. ábra** A vas-perklorát-dihidrát termikus bomlása vákuumban, egymást követő hőmérsékleteken.

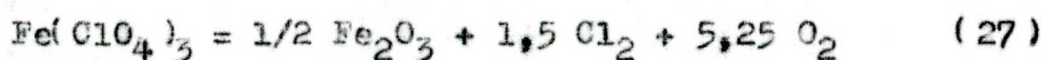
Megjegyezzük, hogy a súlycsökkenés a végnyomás elérése után sem szűnt meg.

Ezt a %-os súlyveszteséget a vas-perklorát részleges bomlásához rendelhetjük, hiszen minden más szóbjöhető reakció nagyobb súlyveszteség bekövetkezését kívánja meg.

260 C°-on az előbbinél gyorsabb súlycsökkenéssel, valamint lassabb nyomásnövekedéssel további 54,97 %-os bomlást észleltünk, a  $t_{220\text{ C}^\circ} = 0$  súlyra vonatkoztatva.

E két utóbbi hőmérsékleten észlelt együttes súlyveszteség 86,38 %. A fenti, tájékoztató jellegű kísérletekből a következőket szűrhetjük le:

Vákuumban  $t = 180\text{ C}^\circ$ -ig a  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  teljesen vízmentesíthető. Az  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  irreverzibilis bomlása  $t = 220\text{--}260\text{ C}^\circ$ -ig egy lassu,  $t = 260\text{--}310\text{ C}^\circ$ -ig gyors bomlási szakaszból áll. Az irreverzibilis bomlás teljes súlycsökkenése a



reakciónak felel meg, ami 77,46 %-os súlyveszteséget kíván meg.

#### Kinetikai mérések

A vas-perklorát-dihidrát izoterm bomlását a) a bomlásából származó gázok nyomásának mérésével; b) súlycsökkenése és a fejlődött gázok egyidejű mérésével követtük vákuumban. A 77. ábrán az a) módszerrel elvégzett kísérletek

$\alpha_p$ -t görbéit tüntettük fel,  $t = 290\text{--}320\text{ C}^\circ$  között.

$\alpha = 0,35$  körül éles törés lép fel.

77. ábra

A görbék két, közel lineáris szakaszból állnak: az első szakasz meredeksége csaknem független a hőmérséklettől, míg a második meredeksége a hőmérséklettől függ.

A  $\frac{\Delta P}{\Delta t}$ -t görbék egy maximumot ( $\frac{\Delta P}{\Delta t} = 0,2$ ) mutattak.

A kinetikai értékelést az Avrami-Erofeyev (12) egyenlettel ( $n = 3$ ), és a Prout-Tompkins (11) egyenlettel végeztük el. Mindkét egyenlet csak a töréspont után írta le jól a görbéket ( $\alpha = 0,35-0,9$  között).

A p-t görbék iránytangenseit ill. ezek hőmérsékletfüggését is kiszámítottuk. A különbözőképpen számított sebességi állandók hőmérsékletfüggését ábrázoltuk a 78. ábrán.

78. ábra

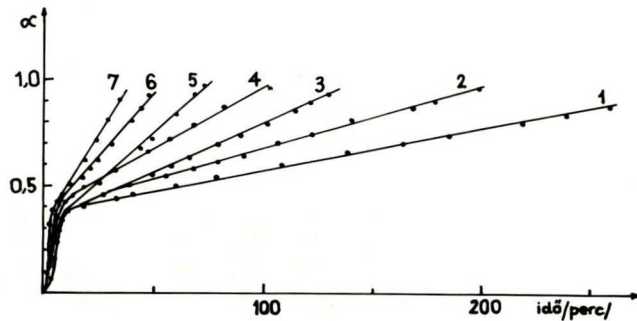
Az aktiválási energia számszerű értékei: az Avrami-Erofeyev egyenlet alkalmazásával 45,7 kcal, a Prout-Tompkins egyenlet alapján 47,57 kcal, az iránytangensek hőmérsékletfüggéséből: 49,90 kcal. A kinetikai adatokat a XXI. táblázatban gyűjtöttük össze.

XXI. táblázat

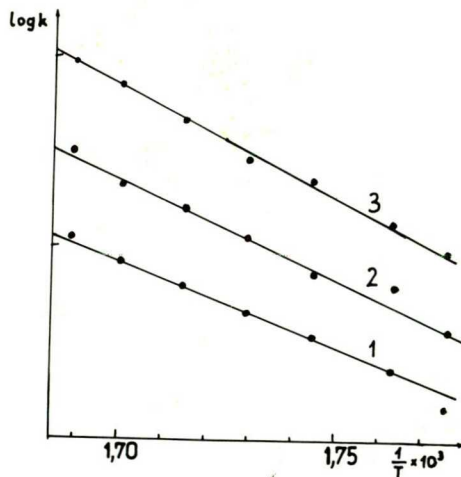
A b) módszerrel elvégzett kísérletek  $\alpha_w$ -t görbéit mutatja a 79. ábra.

79. ábra

A kísérletek előtt 180 C<sup>0</sup>-on 1/2 óráig előkezeltük a Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2 H<sub>2</sub>O-t. Az előkezelés alatt bekövetkező súlycsökkenés átlagosan 9,50 % körül mozgott, ami a (26) reakciót kísérő 9,22 %-os súlyvesztéssel jól megegyezik.



**77. ábra** A vas-perklorát bomlásának nyomás-idő görbéi,  
 1-290 C°, 2-294 C°, 3-300 C°, 4-305 C°,  
 5-310 C°, 6-315 C°, 7-320 C°.



**78. ábra** A vas-perklorát bomlásának sebességi állandói a hőmérséklet függvényében (a. módszer),  
 1-Avrami-Erofeyev egyenlettel,  
 2-Prout-Tompkins egyenlettel,  
 3-az iránytangensek alapján számolva.

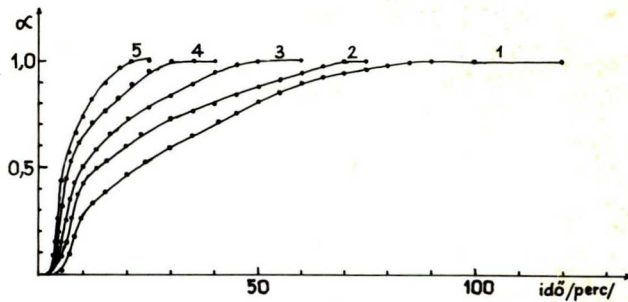
XXI. táblázat

A  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  bomlásának kinetikai adatai az a) módszerrel elvégzett kísérletek alapján

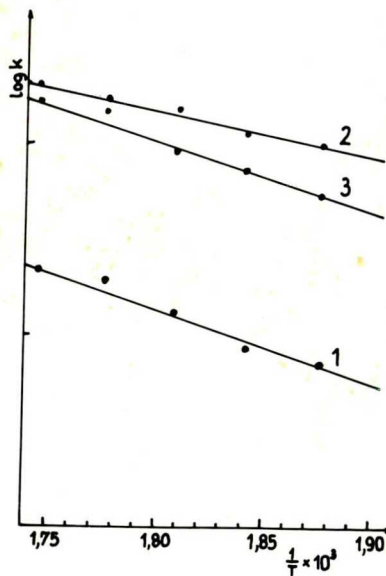
Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_1$	$k_2$	$k_3$ (iránytangens)
290	1,7757	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$0,398 \cdot 10^{-2}$	$0,96 \cdot 10^{-1}$
294	1,7631	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$0,66 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-1}$
300	1,7447	$3,54 \cdot 10^{-3}$	$0,73 \cdot 10^{-2}$	$2,38 \cdot 10^{-1}$
305	1,7296	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$2,99 \cdot 10^{-1}$
310	1,7148	$6,31 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$4,68 \cdot 10^{-1}$
315	1,7002	$8,47 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$7,22 \cdot 10^{-1}$
320	1,6859	$11,7 \cdot 10^{-3}$	$3,29 \cdot 10^{-2}$	$9,00 \cdot 10^{-1}$
Érvényesség		$\alpha=0,35-0,80$	$\alpha=0,35-0,80$	$\alpha=0,35-0,9$
Aktiválási energia		45,7 kkal	47,57 kkal	49,9 kkal

$k_1$  = Avrami-Erofeyev egyenlettel

$k_2$  = Prout-Tompkins egyenlettel számolva



**79. ábra** A vas-perklorát bomlásának  $\alpha_w$ -idő görbái, 1-260 C°, 2-270 C°, 3-280 C°, 4-290 C°, 5-300 C°.



**80. ábra** A vas-perklorát bomlásának az Avrami-Erofeyev egyenlettel számított sebességi állandói a hőmérséklet függvényében (b. módszer), 1- $\alpha_w = 0,04-0,2$ , 2- $\alpha_p = 0,02-0,5$  között, 3-iránytangensekből.

A súlycsökkenés előrehaladását leíró görbék alakja érdekes változást mutat az alacsonyabb hőmérséklettől a magasabb felé haladva. A görbe menetének  $\alpha = 0,3$  körül bekövetkező törése magasabb hőmérsékleteken fokozatosan eltűnik,  $t = 300\text{ C}^0$ -on a görbe lefutása csaknem autokatalitikus.

A nyomásnövekedés  $\alpha_p$ -t görbéi hasonló lefutásuak, mint az a) módszerrel elvégzett kísérletekben.

Az  $\alpha_w$ -t, ill.  $\alpha_p$ -t görbék kinetikai értékelését az Avrami-Erofeyev (11) egyenlettel végeztük ( $n = 3$ ).

Az egyenlet két egyenest adott; felhasználtuk mind az

$\alpha = 0,02-0,5$ , mind az  $\alpha = 0,5-0,9$  közötti egyeneseket.

A bomlás kezdeti szakaszában ( $\alpha = 0,04-0,2$ ) a súlyvesztés alapján számított aktiválási energia 17,78 kcal; a

nyomásmérések alapján ( $\alpha = 0,02-0,5$ ) az aktiválási energia 10,74 kcal. Az  $\alpha_p$ -t görbék kezdeti szakaszai

( $\alpha = 0,05-0,4$ ) iránytangenseinek hőmérsékletfüggéséből

16,45 kcal aktiválási energia adódott. A kezdeti szakaszok

sebességi állandóinak Arrhenius diagramját a 80. ábrán

rajzoltuk fel.

#### 80. ábra

Az ábrából is leolvashatjuk, hogy  $\alpha = 0,5$ -ig csekély

hőmérsékletfüggést mutató folyamat játszódik le. A bomlás

második szakaszában ( $\alpha > 0,5$ ) erőteljesebb hőmérsékletfüggést mutató reakció válik uralkodóvá. Az ebből a szakaszból

( $\alpha = 0,5-0,9$ ) számított aktiválási energiák: a súlycsök-

kenés alapján 35,35 kcal, a nyomásnövekedés alapján 39,93 kcal.

A sebességi állandók hőmérsékletfüggését mutatja be a 81. ábra.

81. ábra

A b) módszerrel elvégzett mérések kinetikai adatait gyűjtöttük össze a XXII. táblázatban.

XXII. táblázat

Feltüntettük a kísérletekben észlelt %-os súlyvesztéseket is, amelyek átlaga (76,90 %) jól megközelíti a (27) reakciót kísérő 77,46 %-os súlyvesztéséget.

A 82. ábrán a termékhatás vizsgálatát mutatjuk be. Szembetűnő, hogy a bomlás maradéka a  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bomlására gyorsítólag hat.

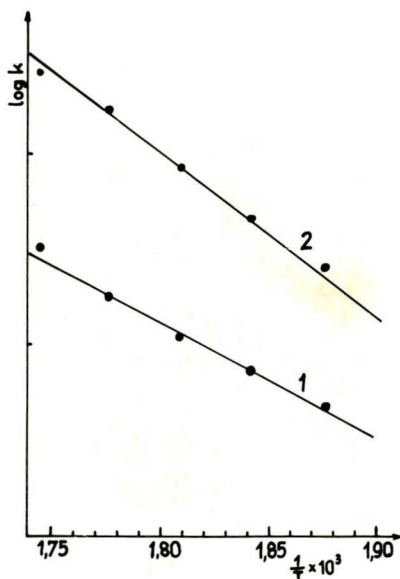
82. ábra

Analitikai eredmények

A súlyvesztések alapján megadott reakcióegyenlet bizonyítására végtermékanalizist végeztünk. A maradék vizes oldatának tisztája  $\text{AgNO}_3$ -tal nem adott reakciót, tehát a maradékban  $\text{Cl}^-$  nincs. A kondenzálódott klór jodometriás meghatározásából, számítás után az adódott, hogy 1 mól  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ -ból 1,32 mól  $\text{Cl}_2$  keletkezik, ami a  $\text{Cl}_2^-$  meghatározás pontosságának figyelembevételével jól megközelíti a reakcióban feltüntetett értéket.

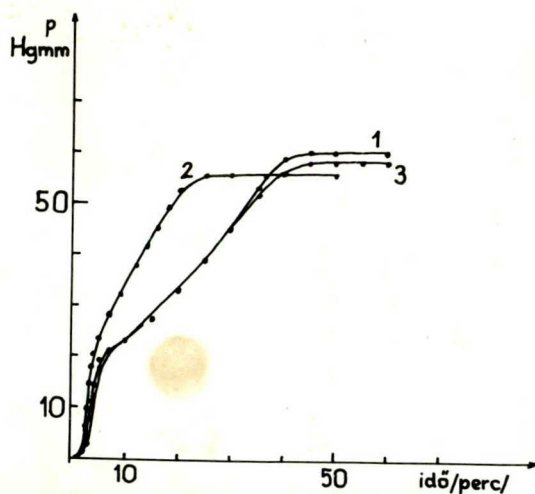
A szilárd maradék sósavas feltárása után a maradék Fe-tartalmát merkurometriásan határoztuk meg. Ugy találtuk, hogy a maradék Fe-tartalma alapján a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -nak megfelelő vas-tartalom 98,07 %-át meghatároztuk, tehát a maradék  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .





**81. ábra** A vas-perklorát bomlásának az Avrami-Erofeyev egyenlettel számított sebességi állandóinak hőmérsékletfüggése,

1- $\alpha_w = 0,5-0,9$ , 2- $\alpha_p = 0,6-0,9$ .



**82. ábra** A bomlástermék hatása a vas-perklorát bomlására,

1- $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , 2- $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ +bomlási maradék,  
3- $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

XXII. táblázat

A  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  bomlásának kinetikai adatai a b) módszerrel elvégzett kísérletek szerint

Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_{w,1}$	$k_{p,1}$	$k_1$ (iránytang.)	$k_{w,2}$	$k_{p,2}$	%-os súlyvesztés
260	1,8756	$0,72 \cdot 10^{-1}$	$1,04 \cdot 10^{-1}$	$0,57 \cdot 10^{-1}$	$0,48 \cdot 10^{-2}$	$0,26 \cdot 10^{-2}$	68,24
270	1,8411	$0,87 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	$0,77 \cdot 10^{-1}$	$0,76 \cdot 10^{-2}$	$0,46 \cdot 10^{-2}$	82,33
280	1,8078	$1,35 \cdot 10^{-1}$	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$0,94 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$0,83 \cdot 10^{-2}$	78,65
290	1,7757	$1,97 \cdot 10^{-1}$	$1,79 \cdot 10^{-1}$	$1,56 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$	79,82
300	1,7447	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$2,12 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{-1}$	$3,30 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	72,94
Érvényesség		$\alpha=0,04-0,2$	$\alpha=0,02-0,5$	$\alpha=0,05-0,4$	$\alpha=0,5-0,9$	$\alpha=0,6-0,9$	-
Aktiválási energia		17,78 kkal	10,74 kkal	16,45 kkal	35,35 kkal	39,93 kkal	-

## VI. A bárium-perklorát bomlásának mechanizmusáról

A kevésbé nedvszívó, korábban már vizsgált fém-perklorátok közül a bárium-perklorát (továbbiakban BP) termikus stabilitására elégségesnek tűnő kísérleti adat halmozódott fel.

A vizsgálatok feltárták a BP bomlásának fő jellemzőit: kb. 50 %-os bomlásnál ( $\alpha = 0,52$ ) a bomlásból származó oxigén nyomás-idő görbéjén valamint a súlycsökkenés-idő görbéken éles törés észlelhető. A töréspont előtti reakció sebessége jóval nagyobb, mint a töréspont utánié [8]. E töréspont fellépésének helyét a bomlástermék ( $\text{BaCl}_2$ ) befolyásolja [9], a bomlás gáznemű termékének (oxigén) állandó elszívásával a töréspont fellépése megakadályozható [40]. Részletesen vizsgálták a BP bomlásában feltételezés szerint keletkező bárium-klorát és bárium-klorit termikus stabilitását is [4]. Ugy találták, hogy ezek a vegyületek a BP-hoz képest alacsonyabb hőmérsékleteken bomlanak. A BP bomlásának mechanizmusáról ellentétes vélemények jelentek meg az irodalomban. SOLYMOSI és BRAUN [8] a fent ismertetett kísérleti adatok jelentős részének ismeretében azt javasolták, hogy  $\alpha = 0,52$ -ig a bomlás olvadék-állapotban,  $\alpha = 0,52$  után pedig szilárd fázisban játszódik le. Véleményük szerint az észlelt sebességcsökkenést a minta megszilárdulása okozza.

ACHESON és JACOBS [40] véleménye szerint a BP nem

olvad meg a bomlás előtt. Az éles törés fellépését a BP bárium-kloritra történő teljes bomlásához rendelték. Elképzelésük szerint a képződött bárium-klorit azonnal bárium-kloráttá és bárium-kloriddá diszproporcionálódik, így a töréspontban nézetük szerint a bárium-klorát--bárium-klorid 2:1 molarányu elegye van jelen. A bárium-klorit és a bárium-klorát termikus stabilitásának ismeretében az elképzelésük előbbi része eléggé valószínűtlen. Az általuk javasolt reakciómechanizmus másik lényeges eleme, hogy véleményük szerint a BP az oxigén atomok szukcessziv leszakadásával bomlik. A BP derivatográfiás felvételein észlelt csucshoz rendelt fizikai-kémiai folyamatok kérdésében is ellentmondást fedezhetünk fel az előbbi szerzők közleményeiben. Míg SOLYMOSI és munkatársai véleménye szerint a kb. 480 C<sup>o</sup>-on jelentkező endoterm csucs a BP megolvadásához rendelhető, addig ACHESON és JACOBS a



endoterm kémiai reakció lejátszódásának tulajdonítják e csucs megjelenését.

Az elképzelések ellenőrzése és az eltérő vélemények közelítése végett újabb kísérleteket végeztünk. Eredményeink és a korábbi adatok figyelembevételével új mechanizmust javasolunk a BP bomlására, mellyel az eddigi kísérleti adatok jól értelmezhetők.

A félvezető oxidok a BP termikus bomlására gyakorolt

hatásának tanulmányozásával lényegében folytattuk a korábban, más fém-perklorát esetében elkezdett vizsgálatokat. Ezeknek a kísérleteknek egyebek mellett az a célja, hogy választ nyerjünk arra a kérdésre, hogy a fém-perklorátok esetében lejátszódhat-e az AP-nál említett töltésátmenet. Az itt közölt tájékoztató jellegű derivatográfiai vizsgálatok után részletesebb vizsgálatok elvégzése a célunk.

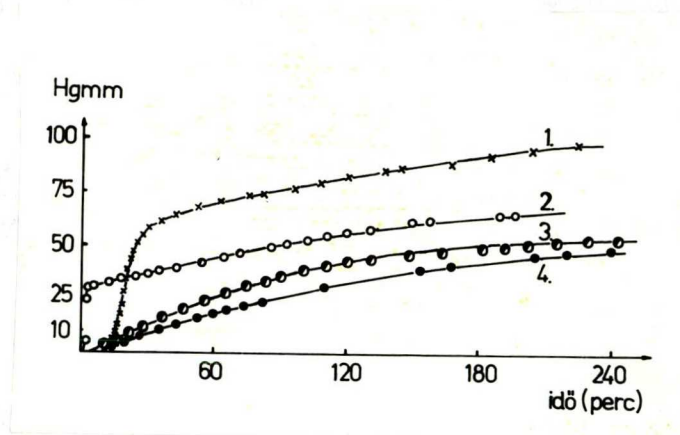
a) A BP DTA görbájén jelentkező endoterm csucs értelmezéséhez

Abból a célból, hogy ellenőrizzük és egymáshoz közeleltítsük az ellentétes véleményeket, kiegészítő vizsgálatokat végeztünk a bárium-perklorát, bárium-klorát és bárium-klorit bomlására vonatkozólag. A 83. ábrán a tiszta BP, a BP + bárium-klorid (1:1 mólarány), a bárium-klorát + bárium-klorid (2:1 mólarány) és az  $\alpha = 0,54$ -nél megszekített BP bomlásmaradékának bomlángörbét ábrázoltuk.

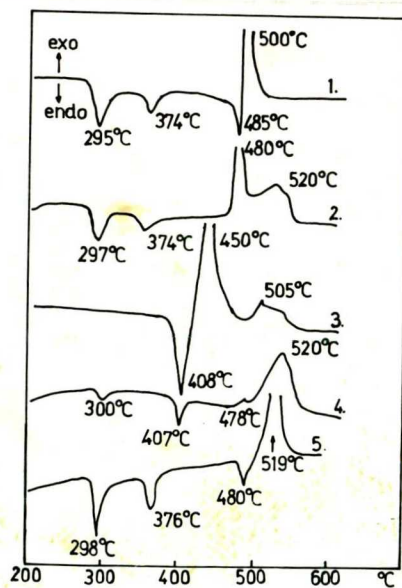
83. ábra

Ezekből a görbékből világosan kitűnik, hogy a megszekítéskor nyert anyag viselkedése a BP + bárium-klorid keverékéhez hasonló és alapvetően különbözik a bárium-klorát + bárium-klorid keverékétől. A bárium-klorid hatása a bárium-perklorát bomlására szintén nyilvánvaló.

A termogravimetrikus és a DTA vizsgálatok (84. és



**83. ábra** A BP és különböző keverékek bomlásának nyomás-ideő görbéi,  
 1-BP, 2-Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + BaCl<sub>2</sub>, 3-BP+BaCl<sub>2</sub>,  
 4-α = 0,54-nél megszakított BP bomlási maradéka. Hőmérséklet: 464 C°.



**84. ábra** A BP és különböző keverékek derivatográfiás súlycsökkenés-ideő görbéi,  
 1-BP, 2-BP + BaCl<sub>2</sub> (1:1 molarány),  
 3-Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + BaCl<sub>2</sub> (2:1 molarány),  
 4-α = 0,53-nél megszakított BP bomlási maradéka.

85. ábra) hasonló képet mutatnak.

84. és 85. ábra

A két különböző jellegű kísérletben az  $\alpha = 0,53$ -nál megszakított bomlásmaradék sajátosságai sokkal inkább a BP + bárium-klorid 1:1 molarányu keverék, mint a bárium-klorát + bárium-klorid 2:1 molarányu keverék sajátosságaihoz hasonlítanak.

A 295 és 370 C<sup>o</sup> körüli két endoterm csucs a bárium-perklorát DTA görbén (84. ábra) a jól ismert fázisátalakulásoknak felel meg. A számunkra sokkal jelentősebb endoterm és exoterm csucskok jellemzőit a XXIII. táblázatban gyűjtöttük össze.

XXIII. táblázat

A táblázatban a — jel azt jelenti, hogy a jelzett exoterm változásnál széles csucs található. A tiszta BP DTA görbén a harmadik endoterm csucs 485 C<sup>o</sup>-on jelentkezik. Ez vagy a vegyület megolvadásához, vagy egy harmadik fázisváltáshoz, vagy egy endoterm kémiai folyamathoz rendelhető. A 84. ábra 1. görbén látható, hogy ez az endoterm csucs és az 500 C<sup>o</sup>-on jelentkező exoterm csucs átfedi egymást; ez a tény, valamint az endoterm csucs mérete és alakja arra mutat, hogy az endoterm csucs a BP termikus bomlása első szakaszának felel meg.

A fennálló ellentmondások tisztázása érdekében célszerűnek látszott az 480 C<sup>o</sup>-on bekövetkező endoterm csucs környezetében megszakítani a mérést és analizálni

XXIII. táblázat

A 83. ábra DTA csucsainak azonosítása

(A "reagens" feliratu oszlopban szereplő számok a 84. ábrán szereplő reagenseknek felelnek meg.)

DTA csucs C°	reagens	a csucs jellemzése	a fő kémiai reakció
485	1	endoterm	$\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 1/2 \text{O}_2$
408	3	endoterm	$\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 1/2 \text{O}_2$
407	4		
480	2	exoterm	$\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}^- + 1/2 \text{O}_2$
500	1		
450	3		
478	4		
nem meghatározott	1	exoterm	$\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 1/2 \text{O}_2$
520	2		
505	3		
520	4		



a mintát. A megszakítást az endoterm csucs különböző fázisában végeztük. Feltételezésünk az volt, hogy ha JACOBS feltételezése igaz, úgy az endoterm csucs leszálló ágán a  $\text{ClO}_3^-$  mennyisége növekszik, az endoterm csucs minimumánál a  $\text{ClO}_3^-$  mennyisége maximális, utána csökken. A megszakításokat csak az endoterm csucs leszálló ágán végezhetjük, ugyanis az endoterm csucs minimumától az exoterm bomlás jelentősen befolyásolja a reakciótörté-  
néseket. Az analitikai eredmények szerint egyik megszakításnál sem találtunk  $\text{ClO}_2^-$ -ot és  $\text{ClO}^-$ -ot; a meghatározásokból számított  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  mennyiségét (súly %-ban) a XXIV. táblázat mutatja.

#### XXIV. táblázat

A táblázatból szembetűnő, hogy a  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  nagyon csekély mennyiségben keletkezik az endoterm minimumig. Ugyancsak figyelemreméltó, hogy az endoterm csucs kialakulásával a  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  mennyisége csökken.

A  $470\text{ C}^\circ$ -on történő megszakítás az endoterm csucs kezdetén történő megszakítást jelent. A megszakítást követő lassu lehűtést kísérő változásokat is regisztráltuk. A lehűtés tartományában  $t = 455\text{ C}^\circ$ -on exoterm csucs megjelenését észleltük, amely a számbajöhető reverzibilis folyamatok közül (módosulatváltozás, olvadáspont) a megolvadás-megszilárdulás folyamatához rendelhető. Ez a kísérleti eredmény bizonyítéka annak, hogy a BP DTA görbéjén  $t = 480\text{ C}^\circ$  körül jelentkező csucs je-

XXIV. táblázat

A  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  tartalom a BP bomlásának különböző szakaszában

Hőmérséklet:  $464\text{ C}^\circ$

$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (BDH) $\alpha =$	0,075	0,18	0,3	0,44	0,52	0,59	0,74	1,0
Talált $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ %	0,81	0,87	2,85	3,58	3,76	3,91	3,39	1,33
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (Riedel) $\alpha =$	0,083	0,21	0,33	0,50	0,53	0,66	0,83	1,0
Talált $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ %	3,03	5,30	5,45	4,42	2,12	2,74	1,79	2,11

$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  (BDH), 2x átkristályosított:  $\alpha = 0,54$ -nél a képződött  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  : 4,11 %.

$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  (Fluka)  $\alpha = 0,53$ -nál a képződött  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  : 2,82 %.

$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  (BDH)  $\alpha = 0,52$ -nél a képződött  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  : 5,09 %.

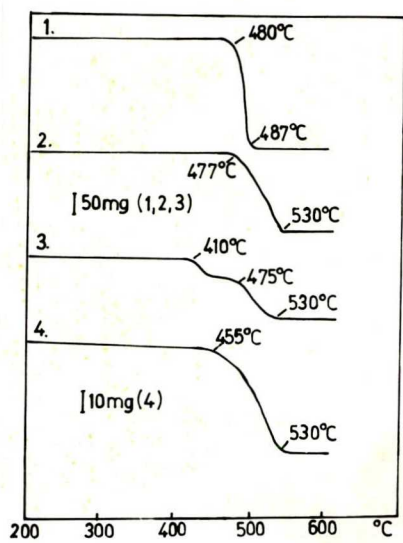
(A két legutóbbi kísérletben 10 mg  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -ot, az összes többi kísérletben 100 mg-ot használtunk.)

---

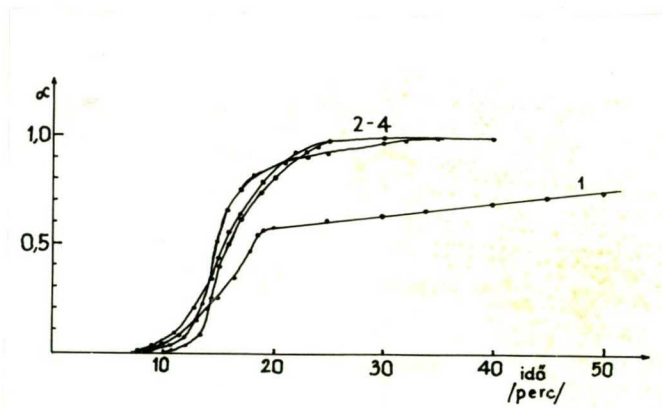
Megszakítás hőmérséklete:	$469\text{ C}^\circ$ <del>xxx</del>	$470\text{ C}^\circ$ <del>x</del>	$473\text{ C}^\circ$ <del>x</del>	$475,5\text{ C}^\circ$ <del>x</del>
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ % :	1,53	2,44	2,25	0,64

---

~~x~~ lassu lehütéssel; ~~xxx~~ gyors lehütéssel. Az endoterm csucs minimuma:  $477,5\text{ C}^\circ$ .



**85. ábra** A BP és különböző keverékek DTA görbéi,  
 1-BP, 2-BP + BaCl<sub>2</sub> (1:1 mólarány),  
 3-Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + BaCl<sub>2</sub> (2:1 mólarány),  
 4- $\alpha = 0,53$ -nál megszakított BP bomlási  
 maradéka, 5-ZINOVJEV és CHUDINOVA által  
 nyert DTA görbe BP-ra.



**86. ábra** A BP bomlása állandó szivattás mellett,  
 1-szivattás nélkül, 2,3,4-szivattás mellett.

lentkezésének oka lehet a minta megolvadása is.

A  $473\text{ C}^\circ$  és  $475,5\text{ C}^\circ$ -nál történő megszakítás után az exoterm bomlás magától beindult, miközben a hőmérséklet a hőfejlődés következtében  $10\text{-}15\text{ C}^\circ$ -kal megemelkedett. A megszakítási pont az endoterm csucs leszálló ágán ( $473\text{ C}^\circ$ ) ill. annak minimumában ( $475,5\text{ C}^\circ$ ) történt. A lehütéskor lejátszódó jelenségek azt mutatták, hogy a reakció idáig történő előrehaladásáig képződött közti-termékek már képesek ezen a hőmérsékleten bomlani. Ezek az eredmények azt bizonyítják, hogy az endoterm csucs kialakulásában bizonyos kémiai reakciók is résztvesznek. Valószínű, hogy a számbajöhető reakciók közül a JACOBS és ACHESON által feltételezett



endoterm reakció részleges lejátszódása játszik szerepet.

A fenti reakció teljes lejátszódását az analitikai adatok nem bizonyítják. A lehütés módja elvileg azt megengedné, hogy a megszakításig keletkező klorát a lehütéskor bomlást szenvedjen, s ez indokolná a talált kis értékeket. Ezt eldöntendő, egy kísérletben  $469\text{ C}^\circ$ -on szakítottuk meg a kísérletet és gyorsan, szobahőmérsékletre való lehütéssel befagyasztottuk a reakciót. A nyert  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  mennyisége úgy sem haladta meg az eddig észlelt értékeket.

b) A BP bomlási görbéjén jelentkező éles törésről

JACOBS és ACHESON megállapította, hogy állandó szivatas mellett a BP bomlásgörbéjén eltűnik az éles törés, a görbe alakja a jólismert autokatalitikus lefutású lesz. Ezt a megállapításukat elégséges bizonyítékként fogadták el az általuk javasolt mechanizmus mellett.

Utaltunk rá, hogy az éles törés után - feltételezésük szerint - a  $\text{ClO}_3^-$  bomlása játszódik le. A  $\text{ClO}_3^-$  feloldulás megakadályozásával állandó  $\text{O}_2$ -eltávolítás miatt - a reakciólépések irreverzibilitása biztosítaná a görbe autokatalitikus lefutását.

Habár megállapításuk logikus és elfogadható értelmezésük határában belül, a dolgozatukban közölt kísérleti adatok ennek megtételére nem elégségesek. Kísérleteink további részében elszerűvé vált a szivatas hatásának részletesebb tanulmányozása.  $t = 440 \text{ C}^\circ$ -on a minta súlycsökkenésének mérésével követtük a BP bomlását vákuumban és a bomlástermék ( $\text{O}_2$ ) állandó eltávolítása közben. Bár a görbék reprodukálhatósága igen rossz volt, a 86. ábrán láthatjuk, hogy szivatas hatására valóban az autokatalitikus jelleg felé tolódik el a bomlási görbe lefutása.

86. ábra

A perklorát bomlása alatt képződött bárium-klorát mennyiségének meghatározása céljából a tiszta BP bomlását a reakció előrehaladásának különböző fázisában megskitottuk, és elvégeztük a szilárd termék kémiai analízisét.

Az eredményeket a XXV. táblázatban közöljük.

XXIV. táblázat

Az adatokból egyértelműen kitűnik, hogy bár a BP bomlásában átmenetileg képződik bárium-klorát, a klorát mennyisége SOLYMOSI és BRAUN [8, 9] eredményeivel megegyezésben sohasem haladja meg a 3-5 %-ot. Ezeket a kísérleteket BDH, FLUKA és Riedel gyártmányu, kétszer átkristályosított BP-tal is elvégeztük; a jelenlévő klorát mennyisége az éles törésnél ( $\alpha = 0,52$ ) mindig 3-5 % között változott.

c) A bárium-klorid hatása a BP bomlására

A vákuumban végzett kísérletekben  $\alpha = 0,52$  után észlelt lassabb  $O_2$ -képződésből arra következtethetünk, hogy az  $\alpha = 0,52$ -ig gyors, oxigént szolgáltató lépések rovására  $\alpha = 0,52$ -től az oxigénfogyasztó lépések nagyobb jelentőséggel vesznek részt a reakcióban. Valószínű, hogy ezek az "oxigénfogyasztó" lépések elsősorban nem kémiai természetűek, sokkal inkább az oxigénnek a rendszerben történő visszatartásával értelmezhetők. Ugy véljük, hogy a rendszerben levő, vagy keletkező anyagok valamelyikének az oxigén fizikai adszorpciója szempontjából kitüntetett tulajdonsága van. A közti termékekről ez nem feltételezhető, hiszen élettartamuk sokkal rövidebb annál, mintsem oxigén-adszorpcióra képesek lennének.

Az oxigén adszorpciója szempontjából a kezdeti BP és

a végtermék bárium-klorid jöhet számításba.

A BP-hoz előzőleg hozzákevert bárium-klorid esetén a bomlási görbén  $\alpha < 0,52$ -nél jelentkezett az éles törés, azaz előbb vált nagyobb hatásúvá az "oxigénbefogás". Ez a jelenség egyértelmű mennyiségi függőséget mutatott a bárium-kloridra nézve. Ebből a kísérleti tényből arra következtetünk, hogy az oxigén-adszorpció szempontjából a bárium-klorid jelenléte és mennyisége a meghatározó.

A szivatással tulajdonképpen a bárium-kloridon történő oxigén-adszorpció lejátszódását akadályozzuk meg.

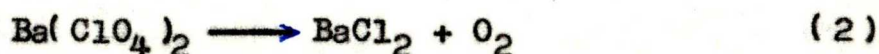
Az előzőek alapján megállapíthatjuk, hogy a BP bomlása során az egész rendszer sajátosságait jelentős mértékben meghatározza a bárium-klorid.

A bárium-klorid - oxigénvisszatartó szerepe mellett - feltételezhetően a rendszerben lejátszódó fizikai változásban (megolvadás) is jelentős szerepet játszik. A tiszta BP derivatogramján a DTA görbén  $480\text{ C}^\circ$  körül jelentkező endoterm csucsig sulycsökkenést észleltünk. Jóllehet, ebben a szakaszban a  $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{O}$  reakció az uralkodó, nem lehet kizárni, hogy a "teljes" bomlás is lejátszódik; azaz az endoterm csucs kialakulásáig bizonyos mennyiségű bárium-klorid is képződik a rendszerben. Célszerűnek látszott tehát részletesen megvizsgálni a BP-bárium-klorid rendszer termikus stabilitását. A keverékek bárium-klorid tartalmát 0-66,5 %-ig változtattuk, ugyanolyan ( $6\text{ C}^\circ/\text{perc}$ ) fűtési sebesség mellett felvettük a derivatográfiás görbéket. A 87. ábrát a derivatográfiás görbék alapján

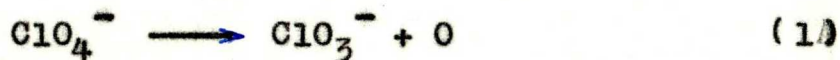
rajzoltuk meg. Feltüntettük a bomlás megindulásának és befejeződésének hőmérsékletét, valamint az endoterm csucshoz tartozó hőmérsékleteket a bárium-klorid mennyiségének függvényében.

87. ábra

Az ábrából leolvasható, hogy az endoterm csucs hőmérsékletének eléréséig bizonyos foku bomlás játszódik le. Az ezekhez tartozó %-os súlyvesztések nem rendelhetők sztöchiometrikus reakció lejátszódásához. Feltételezésünk szerint olyan folyamat játszódik le, ahol a



ill. a

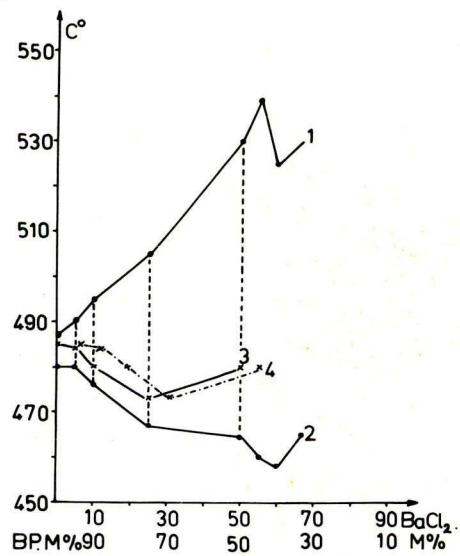


reakciók részlegesen játszódnak le.

Ezekkel az adatokkal bizonyítottunk véljük, hogy az endoterm csucs kialakulásában a  $\text{BaCl}_2$ -nak hatása van. Az ábrából leolvasható, hogy a  $\text{BaCl}_2$  mennyiségének növelésével (bizonyos értékig) az endoterm csucs alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezik.

Nagyobb bárium-klorid tartalomnál (50:50 %-tól) a  $480^\circ\text{C}$  körül észlelt endoterm csucs nem jelentkezik, magasabb hőmérsékleten,  $520^\circ\text{C}$  körül viszont eddig nem észlelt exoterm csucst nyertünk. Az endoterm csucs eltűnésének magyarázatát egyértelműen nem tudjuk megadni. Első közelítésben meglepőnek tűnik, hogy éppen az 50:50 %-os összetételnél tűnik el az endoterm csucs, ott, ahol az eredeti elképzelés a minta megszilárdulását tátelezi fel tiszta BP esetében ( $\alpha = 0,5$ ).





**87. ábra** A BP bomlásának kezdeti és befejeződési hőmérséklete, valamint az olvadáshoz rendelhető hőmérsékletek a BaCl<sub>2</sub> mennyiségének függvényében.

Az  $520\text{ C}^\circ$  körül jelentkező exoterm csucs annak következménye lehet, hogy a nagyobb bárium-klorid tartalom az oxigénnek a rendszerben történő visszatartására nagyobb lehetőséget biztosít, így - figyelembevéve az előzőleg elmondottakat a reverzibilis reakciók lehetőségéről - lehetőség van arra, hogy a  $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{O}$  reakció nagyobb szerepet, a bomlás bizonyos szakaszában uralkodó jelleget nyerjen. A JACOBS-ACHESON értelmezéssel összhangban tehát, a  $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{O}$  exoterm reakció uralkodóvá válásával értelmezzük az  $520\text{ C}^\circ$  körül észlelt exoterm csucs jelentkezését.

Az ábra szerint a bárium-klorid (mennyiségével egyenes arányban) kiszélesíti a bomlás hőmérséklettartományát. A TG-görbék figyelembevételével egyértelműen megállapíthatjuk, hogy a bomlás hőmérséklettartományának kiszélesítése együtt jár a bomlás sebességének lelassításával.

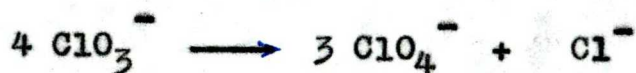
d) A bárium-klorid hatása a bárium-klorát termikus stabilitására

Az előzőekben megállapítottuk, hogy a BP bomlásának kezdeti szakaszában a bárium-klorát és a bárium-klorid egyaránt jelentős szerepet játszik. Feltételezésünk az volt, hogy a két komponens képződése egymással párhuzamosan fut. Valószínű, hogy a bomlás kezdeti szakasza után, amelyben e két képződési folyamat határozza meg a rendszer tulajdonságait, más, a további szakaszban uralkodó folyamatok mellett számolnunk kell e folyamat további lejátszódásával

is, alárendelt jelleggel. A bomlás későbbi szakaszában a bárium-klorát mennyisége értelemszerűen egyre csökken, a bárium-klorid mennyisége pedig nő.

Az előbbi megfontolások alapján a bomlás lejátszódásának minden periódusában számolnunk kell bárium-klorát + bárium-klorid komponenspárral is. Célszerű ezt a rendszert külön is megvizsgálni, hiszen az ebből adódó adatok értékesek a BP bomlásmechanizmusának értelmezésében. A derivatográfiás vizsgálatokban a bárium-klorát + bárium-klorid keverékekben a bárium-klorid mennyiségét 0-90 %-ig változtattuk.

Az 50:50 %-os összetételig 400-410 C° között egy endoterm csucs jelentkezett; 50:50 %-tól a nagyobb bárium-klorid tartalom felé e csucs megmaradása mellett 450 C° körül egy újabb endoterm csucs jelentkezett. Érdekes adatok az ezekhez az endoterm csucshoz tartozó %-os súlycsökkenések: 50:50 %-os összetételig a 400-410 C°-on jelentkező endoterm csucsig, 4-7 %-os súlycsökkenés következik be; 50:50 %-nál több bárium-klorid tartalomnál a 400-410 C°-os csucsig súlycsökkenés nem következik be, 450 C°-on jelentkező endoterm csucsig viszont 14-30 %-os súlycsökkenést észlelünk. Ezekből az adatokból úgy tűnik ki, hogy 50 %-nál több bárium-klorid esetében a 400-410 C°-on bekövetkező



endoterm diszproporcionálódás számottevő, valamint a keletkező  $\text{ClO}_4^-$  endoterm bomlása ( $\text{ClO}_3^-$ -ra és 0-re) 450 C° körül jellemző és uralkodó a rendszerben. A 400-410 C° körüli

endoterm csucs kialakításában valószínűleg a minta parciális megolvadása is résztvesz a részleges bomlás és diszproporcionálódás mellett. Az erre vonatkozó megfontolások azonosak a BP-ra előzőleg leírtakkal.

Az adatokból következik továbbá az is, hogy kevés bárium-klorid esetén a diszproporcionálódás és a bomlás nem választható el ilyen élesen, s valószínűleg a bomlás a jellemzőbb.

A  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-BaCl}_2$  keverékek másik lényeges jellemzője, hogy  $520\text{ C}^\circ$  körül exoterm csucs jelentkezését észleltük. A tiszta bárium-klorát derivatogramján ilyen csucs nem jelentkezett.

Az exoterm csucs értelmezéséhez figyelembe kell vennünk a TG és DTG görbék lefutását is. Növekvő bárium-klorid tartalommal az  $520\text{ C}^\circ$ -os csucs élessége, a hozzátartozó DTG-maximum nagysága és élessége, valamint az  $520\text{ C}^\circ$  körül beinduló második TG-lépcső nagysága egyre nő.

Utalunk rá, hogy a BP esetén az  $520\text{ C}^\circ$  körül megjelenő exoterm csucst a  $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{O}$  reakció uralkodóvá válásához rendeltük. Nincs elvi okunk annak feltételezésére, hogy a bárium-klorát + bárium-klorid rendszerben jelentkező  $520\text{ C}^\circ$ -os endoterm csucs más reakcióhoz, mint a  $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{O}$  endoterm reakció uralkodóvá válásához lenne rendelhető.

Ennek alapján a kísérleti tényekből az következik, hogy a bárium-klorid, ugyanugy mint a BP esetében, oxigén-

adszorpciójával a rendszerben tartja az oxigént, lehetőséget teremtve ezzel  $\text{ClO}^-$  kötések felhalmozódására. A tiszta bárium-klorát esetén, ez az exoterm csucs azért marad el, mert az oxigén gyorsan távozik a rendszerből a  $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{O}$  reakció uralkodóvá válására nincs lehetőség.

Megállapítható tehát, hogy a bárium-klorát bomlási folyamatait bizonyos értelemben éppugy lassítja a bárium-klorid, mint azt a BP esetében észleltük.

e) A bárium-klorit termikus stabilitása bárium-klorid jelenlétében

A BP bomlásának feltételezés szerint van olyan szakasza, amelyben a



exoterm reakció játszik döntő szerepet. Ennek alapján célszerűnek tűnt a bárium-klorit + bárium-klorid rendszer termikus stabilitásának vizsgálata is.

Ismert, hogy a bárium-klorit  $200\text{ C}^\circ$  alatt diszproporcionálódik,  $200\text{ C}^\circ$  felett gyors bomlása (robbanása) játszódik le. Ugy véltük, hogy a BP-ben lejátszódó reakciólépés körülményeit legjobban a bárium-klorit robbanásának körülményei közelítik meg.

A robbanási vizsgálatokat tiszta bárium-klorittal, bárium-klorit + bárium-klorid (50:50 %) keverékkel és bárium-klorit + bárium-klorid (67:33 %) keverékkel végeztük el.

Kísérleteinkből kiderült, hogy már  $205\text{ C}^\circ$ -on is,

ahol a tiszta bárium-klorit 76 sec. után felrobban, mindkét bárium-klorit + bárium-klorid keverék felrobban, 161 ill. 120 sec. után. A bárium-klorid jelenléte tehát csupán a robbanásig eltelt idők növekedésében mutatja hatását, mégpedig mennyiségével egyenes arányban.

f) A BP termikus stabilitása oxidok jelenlétében

Kísérleteink további szakaszában derivatográfias módszerrel vizsgáltuk az oxidok hatását a BP termikus stabilitására. A használt oxidok a következők voltak: kalcium-oxid (1100 C<sup>o</sup>-on égetett); cink-oxid (800 C<sup>o</sup>-on égetett); magnézium-oxid (800 C<sup>o</sup>-on égetett); réz(II)-oxid (800 C<sup>o</sup>-on égetett); nikkell-oxid (800 C<sup>o</sup>-on égetett); vas(III)-oxid (800 C<sup>o</sup>-on égetett); króm(III)-oxid (1100 C<sup>o</sup>-on égetett); molibdén(VI)-oxid (500 C<sup>o</sup>-on égetett); kadmium-oxid (800 C<sup>o</sup>-on égetett); mangán-dioxid (égetés nélküli). A BP-oxid molarány 10:1 volt, 6 C<sup>o</sup>/perc felfűtési sebesség mellett vettük fel a derivatográfias görbéket. Az  $\alpha \rightarrow \beta$  BP átváltozási hőmérsékletet (291 C<sup>o</sup>), valamint a  $\beta \rightarrow \gamma$  BP átváltozási hőmérsékletet (367 C<sup>o</sup>) az oxidok jelenléte nem befolyásolja. Ebből arra következtethetünk, hogy a BP és az oxidok között 370 C<sup>o</sup>-ig nem következik be kölcsönhatás. A vizsgált oxidok közül a cink-oxid, a magnézium-oxid, a réz(II)-oxid, a króm(III)-oxid, a molibdén(VI)-oxid és a kadmium-oxid gyakorlatilag hatástalan adaléknak bizonyult.

A legfeltűnőbb hatást a kalcium-oxid esetében észleltük: a DTA-görbén a BP-ra 478 C<sup>o</sup>-on jellemző endoterm

csucs  $400\text{ C}^\circ$ -on, a  $486\text{ C}^\circ$ -on jellemző exoterm csucs pedig  $430\text{ C}^\circ$ -on jelentkezett kalcium-oxid jelenlétében. A TG görbe vizsgálata is érdekes eredményekhez vezetett: a kezdeti, vízvesztéshez rendelhető súlycsökkenéstől eltekintve a minta sulya  $400\text{ C}^\circ$ -ig nem változott.  $400\text{-}430\text{ C}^\circ$  között  $29,6\%$ -os bomlást észleltünk, majd  $458\text{-}530\text{ C}^\circ$  között újabb,  $5,7\%$ -os súlycsökkenést észleltünk.

Megemlítjük, hogy másirányu méréseink szerint a kalcium-perklorát  $400\text{ C}^\circ$  körüli hőmérsékleten már mérhető sebességgel bomlik.

A kationok nagyfoku kémiai rokonsága alapján valószínűnek tűnik, hogy a BP és a kalcium-oxid között (az előbbiek alapján  $370\text{-}400\text{ C}^\circ$  között) cserebomlás játszódik le.

A kalcium-oxid "katalitikus"hatása ily módon - hasonlóan az AP-oxid rendszerekhez - a kalcium-perklorát képződésével és a BP-hoz képest kevésbé stabilis tulajdonságával értelmezhető. Az AP-oxid rendszerekkel ellentétben, a BP-kalcium-oxid keveréknél cserebomlás vezet a kalcium-perklorát képződéséhez.

Jelentősebb hatást a kalcium-oxidon kívül a nikkel-oxid, mangán-dioxid és vas(III)-oxid jelenlétében észleltünk. Érdekes megemlíteni, hogy ezen oxidok esetében a BP-ra  $478\text{ C}^\circ$ -on jellemző csucs nem jelentkezett. A tiszta BP derivatográfias vizsgálatánál bebizonyítottuk, hogy ennek a csucsnak a kialakulásában a BP megolvadása is résztvesz. Amennyiben ez a csucs, - mint az előző három oxid esetében - elmarad, úgy nagy valószínűséggel állithatjuk, hogy a BP nem olvadt meg.

A bomláshoz rendelkezhető súlycsökkenés az oxidok jelenlétében hamarabb jelentkezik, mint a tiszta BP-nál ( $473\text{ C}^\circ$ ). Ezek a hőmérsékletek a következők: nikkel-oxid esetében  $384\text{ C}^\circ$ , mangán-oxid esetében  $392\text{ C}^\circ$ , vas(III)-oxid esetében  $430\text{ C}^\circ$ . A TG-görbén jelentkező súlycsökkenés viszont lassabb reakció lejátszódására mutat, mint a tiszta BP-nál. Ennek megfelelően a bomlás végéhez rendelkezhető hőmérsékletek (nikkel-oxid  $475\text{ C}^\circ$ , mangán-dioxid  $525\text{ C}^\circ$ , vas(III)-oxid  $520\text{ C}^\circ$ ) a bomlás kezdeti hőmérsékletétől távolabb esnek, mint a tiszta BP-nál. Ugy tűnik, hogy ezek az oxidok - a bárium-kloridhoz hasonlóan - kiszélesítik a BP bomlásának hőmérséklettartományát. A bárium-klorid esetében ezt a jelenséget, sokoldalú vizsgálatok alapján a bárium-klorid oxigén-befogó tulajdonságához rendeltük. Megjegyezzük, hogy a kérdéses oxidok közös tulajdonsága, hogy kitüntetett módon képesek stöchiometriai viszonyok által megengedett szint feletti oxigén-felvételre (aktív oxigén-tartalmuk igen nagy is lehet).

Valószínűnek tűnik, hogy ezeknek az oxidoknak a hatása is a rendszerben képződő oxigén visszatartásával, a reverzibilis folyamatok irreverzibilissé tételével értelmezhető.

Megjegyezzük, hogy a fentiekben ismertetett kísérleteket kezdeti jellegűeknek tekintjük. Szándékunkban áll a perklorátsók-oxidok keverékeinek további vizsgálata. Az elvégzett és itt bemutatott kísérletek alapján elsősorban a BP-oxidok rendszereit kívánjuk vizsgálni, különös tekintettel a szilárdfázisú cserebomlásra, valamint az izoterm körülmények között lejátszódó termikus bomlásra.



## A kísérleti eredmények értékelése

### I.

Az ionoknak az AP termikus stabilitására gyakorolt hatása vizsgálatának végső célja tulajdonképpen ugyanaz, mint más, főleg fém-oxid adalékok hatásának vizsgálatáé: kísérleti adatokkal eldönteni, hogy az irodalmi vita tárgyát jelentő bomlási mechanizmusok közül melyik közelíti meg jobban a valóságot.

A vegyértékváltozásra (elektron-felvételre, ill. -leadásra) hajlamos fémionok közül - a korábban közölt vizsgálatok [51] folytatásaként - az ezüstion hatását vizsgáltuk meg. Megállapítottuk, hogy az ezüstion mellett szereplő anion döntően befolyásolja az ezüstion hatását. A hatásosság szempontjából a sorrend: ezüst-perklorát; ezüst-szulfát és ezüst-klorid. Eredményeink értékelésénél feltételezzük, hogy az ezüstion hatását egyéb faktoroktól leginkább mentesen az ezüst-perklorát esetében vizsgálhatjuk.

Az ezüst-perklorát esetében az ezüstion hatását éppúgy lehet az elektronátmenet meggyorsításával [51], mint az ezüstion ammónia-elvonó képességével [11] értelmezni. Feltételezésünk az volt, hogy bármelyik magyarázat is a helyes, az ezüstion a többi anion mellett is ugyanolyan mechanizmus szerint fejti ki hatását.

Abban az esetben, ha az ezüstion hatását ammónia-elvonó

képességével értelmezzük, várható, hogy aniontól függetlenül, minden ezüst-vegyület esetében közel azonos hatást észlelünk. Az ammóniának az ezüstionhoz való kötődésének feltételei ugyanis mindegyik ezüstvegyületnél azonosak. Eredményeink arra mutatnak, hogy nem valószínű, hogy az ezüstion e mechanizmus szerint fejt ki hatását.

Kísérleti adatainkat az elektron-átmenet meggyorsítással kielégítőbben értelmezhetjük. Az előbbieken feltételeztük, hogy az ezüstion hatását legkevésbé a perklorát-anion zavarja. A szulfát- és kloridanion az ezüstion elektronátvevő és -átadó tulajdonságát csökkenti azáltal, hogy maguk az elektron-átmeneti folyamatot lassítják. Ezzel az értelmezéssel a kísérletileg észlelteket jól megegyeznek.

Az AP-cink-perklorát keverékek vizsgálata teljes mértékben igazolta azt az elképzelést, miszerint az AP-ZnO keverékben cink-perklorát képződik és ennek a vegyületnek a hatására bomlik az AP gyorsabban. Cink-perklorát jelenlétében az AP már kristályváltozási pontja ( $240\text{ C}^{\circ}$ ) előtt felrobbant; ezt a hatást az eddig vizsgált adalékok egyike sem mutatta. Figyelemre méltó, hogy nagyobb mennyiségű cink-perklorát jelenlétében (1:1 molarány) vizuálisan is megfigyelhető részleges megolvadást észleltünk.

Az AP kristályrácsába beépített cinkionok hatása nem érte el a cink-perklorát adalék hatását, azonban hatásuk még így is jelentősnek mondható.

A vizsgált cink-vegyületek - a cink-szulfáttól eltekintve - adalékként jelentős gyorsító hatást fejtettek ki

az AP bomlására.

Valószínűnek tűnik, hogy a cink-perklorát nagy hatása elsősorban azzal függ össze, hogy jelenlétében az AP - ha csak részlegesen is - megolvad. Megolvadt állapotban a szilárd anyagok bomlása - az eddigi vizsgálatok eredményei szerint - meggyorsul. A tiszta AP nem olvad meg bomlása előtt; a cink-perklorát alacsony olvadáspontja (kb.  $270\text{ C}^{\circ}$ ) megengedi azt a feltételezést, hogy az AP és a cink-perklorát között eutektikum képződik. Ezt az elképzelést megerősíteni látszik a cink-szulfát észlelt hatása. A cink-szulfát a cink-perklorátnál lényegesen magasabb hőmérsékleten ( $740\text{ C}^{\circ}$ ) olvad meg, jelenlétében tehát nincs lehetőség eutektikum képződésére és megolvadásra; ezzel összhangban a cink-szulfát gyakorlatilag hatástalan adaléknak bizonyult.

A litium-perklorát adalék hatásának vizsgálatából kiderült [52], hogy az eutektikus megolvadás nem elégséges a gyorsabb bomlás lejátszódásához. A litium-perklorát jelenlétében ugyanis az AP megolvad, de bomlás hosszabb ideig nem következik be. Ezek a vizsgálatok a fémion jellemzőinek döntő fontosságára irányították a figyelmet.

Az eddig részletesebben vizsgált adalékok fémionjainak polarizációs ereje sorrendben a következő: litium  $-2,9$ ; magnézium  $-5,444$ ; kadmium  $-5,750$ ; cink  $-6,654$ . Hatásuk az AP termikus stabilitására ugyanebben a sorrendben nő.

A kalcium-perklorát adalék vákuumban igen jelentősen megnövelte az AP szublimációját, ettől eltekintve az AP

termikus stabilitására gyakorlatilag hatástalannak bizonyult. Vizuális megfigyelésekkel bizonyítottuk, hogy kalcium-perklorát jelenlétében az AP nem olvad meg. Az AP kristályrácsába beépült kalciumionok hatása gyakorlatilag megegyezett a kalcium-perklorát adalék hatásával; 0,01 % kalciumiont tartalmazó AP bomlásánál inhibícióra utaló jelenségeket észleltünk. Azonos eredményeket észleltek az ujabban elvégzett, 1 atm.-nál kisebb  $N_2$ -nyomásnál végrehajtott kísérletekben is [53].

A kalciumion hatását a kalcium-perklorát magas olvadáspontja ( $420\text{ C}^\circ$ ) és a kalciumion kis polarizáló ereje (3,57) kielégítően értelmezi.

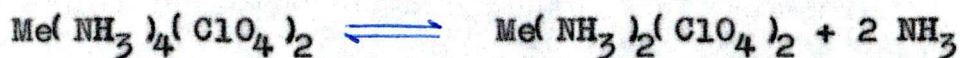
A bemutatott eredményeinkből kitűnik, hogy a fémionok ammónia-elvonó képessége nem lehet felelős a vizsgált ionok hatásáért, mint ahogy azt JACOBS [11] feltételezte. A kalciumion ugyanis, bár ammin-komplexekeket képes létrehozni, mégsem fejtett ki katalitikus hatást; másrészt a cink-diamin-perklorát hatása az AP termikus stabilitására a cink-perkloratéval megegyezett.

## II.

A fém-ammin-perklorátok JACOBS [11] feltételezése szerint az AP-fém-perklorát rendszerekben keletkeznek. A szerző elképzelése szerint a fém-perklorát ammónia-elvonó tulajdonsága a proton-átmenet meggyorsításával gyorsítja meg az AP bomlását. A fém-ammin-perklorátok termikus stabilitásának vizsgálata bebizonyíthatja, vagy megcáfol-

hatja a fenti magyarázatot; ezen kívül önmagában is igen érdekes a komplex klóroxisav-sók vizsgálata, hiszen az idevonatkozó irodalmi adatok igen szegényesek.

A vizsgált fém-ammin-perklorátok a perklorácion bomlása előtti hőmérséklettartományokban a



reakció értelmében, megfordítható folyamatban ammóniát veszítenek. Ez a hőmérséklettartomány a cink-vegyület esetén 247-290 C<sup>o</sup>, a kadmium-vegyület esetén 155-230 C<sup>o</sup>. Ebben a reakcióban a fémion és az ammónia-ligandum közötti kötés felszakadásával kell számolnunk; a nyert aktiválási energia e kötésre jellemző. A cink-vegyületnek a deamminálási reakcióra számított aktiválási energiája 18,3 kkal/mol; a kadmium-vegyületé 17,7 kkal/mol. Az ammónia-felvétel aktiválási energiái (19,0 ill. 21,0 kkal/mol) jól közelítik ezeket az értékeket.

Az AP-fém-perklorát rendszerre vonatkozóan az eddigiekből a következőket állapíthatjuk meg: amennyiben fém-tetramin-perklorát képződik ebben a rendszerben, az az AP lassu bomlásának tartományában (200-300 C<sup>o</sup>) ammóniát veszít. Számos kísérleti adat bizonyítja, hogy az ammónia az AP bomlását inhibálja. Így ha a fém-perklorát ammónia-eltávolító tulajdonsága meg is gyorsítaná az AP proton-átmenet szerinti bomlását, a képződött fém-tetramin-perklorát ammónia-leadása lassítaná azt.

A deamminálásban keletkezett fém-diammin-perklorátok

a perklorátion bomlása nélkül nem képesek további ammónia-leadásra. Az irreverzibilis bomlás hőmérséklettartománya a cink-vegyület esetében  $340-365\text{ C}^\circ$ , míg a kadmium-vegyület esetében  $340-380\text{ C}^\circ$ . Gyakorlatilag tehát mindkét vegyület mérhető bomlásának tartománya mintegy  $100\text{ C}^\circ$ -kal magasabban van annál a hőmérsékletnél, ahol a fém-perklorát jelentős gyorsító hatását vizsgálták. Az irreverzibilis bomlás aktiválási energiái a cink-vegyületre  $31,1\text{ kkal/mól}$ , a kadmium-vegyületre  $22,2\text{ kkal/mól}$ -nak adódott. Érdekes összehasonlítani ezeket az adatokat a megfelelő fém-perklorátok azonos adataival: a cink-perklorát bomlása  $280-310\text{ C}^\circ$  között  $38-40\text{ kkal/mól}$  aktiválási energiát igényel; a kadmium-perklorát  $370-400\text{ C}^\circ$  között bekövetkező bomlásából  $60\text{ kkal/mól}$  aktiválási energiát számítottak ki [9].

Az előbbiekből világosan kitűnik, hogy a vizsgált fém-diamin-perklorátok termikus stabilitása csaknem ugyanaz, mint a megfelelő fém-perklorátoké, sőt a cink-diamin-perklorát előnytelenebb tulajdonságokat mutat a cink-perkloráthoz viszonyítva.

A fém-diamin-perklorátok termikus stabilitása megengedné ugyan, hogy  $200-250\text{ C}^\circ$  között az AP-fém-perklorát rendszerben keletkezzenek, de további katalitikus hatásuk értelmezése - éppen termikus stabilitásuk miatt - ellentmondásokba ütközik.

Ugy véljük, hogy az előbbi bizonyítékok elégségesek annak megállapítására, hogy a fém-perklorátoknak az AP termikus stabilitására gyakorolt hatása nem a fém-(di vagy tetra)-

-diamin-perklorát képződésével magyarázható.

A fém-diamin-perklorátok irreverzibilis bomlása összetett folyamat: magában foglalja a perklorát-ion kötéseinek szakadását valamint az ammónia-ligandumnak a perklorácion oxidatív bomlástermékei által történő oxidációját. A bomlás aktiválási értékei jelentősen kisebbek a Cl-O kötés szét szakításához szükséges értékeknél (69 kkal/mól); ebből arra következtethetünk, hogy a bomlás sebességmeghatározó lépése nem a Cl-O kötés szakadása, hanem az ammónia oxidációja.

Az előbbi elképzelést bizonyítani látszanak az analitikai adatok is. A cink-diamin-perklorát bomlásának végtermékei között ammóniát nem találtunk. A bomlás hőmérséklete megengedi azt a feltételezést, hogy a Cl-O kötések túlnyomó részének szétszakadásával keletkező oxidatív termékek az ammóniát teljesen oxidálják. (A Cl-O kötések szakadását ugyanazok a körülmények határozzák meg, mint a cink-perklorátban.) A kadmium-diamin-perklorát bomlástermékei között ammóniát is találtunk, amit valószínűleg az ammónia nem teljes oxidációjának következtében észleltünk.

### III.

Az AP termikus stabilitását vizsgáló kutatók az adalékok hatását eddig túlnyomórészt szilárd fázisban vizsgálták. Az AP szublimációjának régebbi megfigyelése, valamint az AP disszociációjának újabb, meggyőző bizonyítékai vetették fel a gondolatot, hogy az adalékok (elsősorban oxidok)

képesek-e az AP gázfázisú bomlását is katalizálni. Néhány tájékozódó vizsgálatról [13, 48] eltekintve azonban, részletes vizsgálatokról idáig nem számoltak be.

Az oxidoknak az AP szilárdfázisú bomlására gyakorolt hatása és az AP gázfázisú bomlására gyakorolt hatása mértékében és az oxidok hatásossági sorrendjében eltér egymástól. Az eltérés elsődleges oka a bomlásra kényszerített AP-nak a kétféle típusú reakcióban mutatkozó eltérő tulajdonságaiban keresendő. A szilárdfázisú reakcióban, 200-300 C° között, az előző Fejezetekben részletesen ismertett tulajdonságokat mutatja az AP; az AP gázfázisú bomlásának katalizisét - az AP tulajdonságai által meghatározott módon - csak 300 C° fölött tudjuk vizsgálni.

Ilyen magas hőmérsékleten a bomlás mellett (amit a továbbiakban önbomlásnak nevezünk) játszódik le az AP disszociációs termékeinek kidiffundálása az AP-ból. Az AP fölé helyezett oxid-katalizátorokra tehát éppugy jutnak a további bomlási reakcióra képtelen AP bomlástermékek, mint a korábbi reakciókra képes ammónia és perklórsav. Az oxidok hatásosságát tehát elsősorban az határozhatja meg, hogy az AP önbomlásának termékei "mérgező hatásának" milyen mértékben állnak ellent, másrészt a disszociációs termékek további reakciói számára mennyire kedvező feltételeket biztosítanak.

Az AP önbomlásának termékei közül főleg a klór és klór-oxidok csökkenthetik az oxidok katalitikus hatékonyságát. Irodalmi és kísérleti adataink nincsenek erre vonat-



kozólag, de ismerve a klór és klór-oxidok fizikai-kémiai tulajdonságait, feltételezhetjük, hogy ezek a megfelelő fém-kloridok képződésével ronthatják az eredeti fém-oxidok katalitikus tulajdonságait. Ezt az elképzelést látszik bizonyítani, hogy az előkezelt AP alkalmazásával az oxidok hatásossági sorrendjében - ha nem is erőteljes - változás következett be. (Az előkezelt AP kisebb önbomlással jellemezhető.)

Az AP disszociációs termékeinek fém-oxidokon történő további reakcióiról vannak kísérleti adataink. Az ammónia oxidációjának hatásosabb katalizátorainak bizonyultak a p-vezetők, mint az n-vezető oxidok [43].

A perklórsav gőzfázisú bomlásának szintén a p-vezető oxidok voltak a hatásos katalizátorai. Jelen esetben a hatásossági sorrendet elsősorban az döntötte el, hogy az oxidok jelenlétében milyen hőmérsékleten képes a perklórsav bomlásra; a p-vezető oxidok már 100-200 C° között is jelentékeny hatást mutattak, cink-oxid jelenlétében kinetikailag értékelhető bomlást csak 300 C° fölött észleltek [19, 20, 21, 22].

A fentiek alapján várható lett volna, hogy az ammónia és a perklórsav együttes jelenlétében lejátszódó reakcióknak is a p-típusú oxidok a hatásos katalizátorai. Ezzel ellentétben viszont az n-vezető cink-oxid kiugróan nagy hatását észleltük.

Ez az ellentmondás arra utal, hogy ebben az esetben az oxidok katalitikus hatásának értelmezésében elsősorban nem az oxidok vezetési jellegét kell meghatározó tényezőként

tekintünk.

A cink-oxidnak a perklórsav bomlásában mutatott hatásának hőmérséklettartománya ( $300\text{ C}^{\circ}$  fölött) és az AP gázfázisú bomlása vizsgálatának hőmérséklete megegyezik.

A cink-oxid és perklórsav között felületi fém-perklorát képződést mutattak ki [22]. Bebizonyították, hogy a fém-perklorát-képződés és az oxid hatásossága között összefüggés van.

Az AP gázfázisú bomlásának katalizálásánál hasonló tényezőkre kell tekintettel lennünk. Ebben a reakcióban is számolnunk kell felületi fém-perklorát képződésével; ebből a szempontból azok az oxidok lesznek hatásosak, amelyek a felületi fém-perklorát képződésére, valamint a felületnek a fém-perklorát elbomlása útján való megújulására a legjobb feltételeket teremtik. Első lépésként a perklórsav adszorpciójának lehetősége a felületi fém-perklorát képződésének meghatározója. Belátható, hogy  $300\text{ C}^{\circ}$  fölött a perklórsav bomlását  $100\text{-}200\text{ C}^{\circ}$  között katalizáló p-vezetők felületén nincs lehetőség a perklórsavnak a további bomlást elősegítő adszorpciójára. A cink-oxid kiugróan nagy hatásának oka éppen abban van, hogy az AP gázfázisú bomlásának hőmérséklete a cink-oxid felületének - a felületi fém-perklorát bomlása útján való - megújulására a legkedvezőbb körülményeket biztosítja.

#### IV.

Az elvégzett infravörös vizsgálatok az előbbieken elmondottakat adatokkal bizonyítják.

Az infravörös felvételek eredményei, a felületi fém-perklorátok kialakulásának bizonyítása mellett, arra hívják fel a figyelmet, hogy a fém-perklorátoknak az oxidok felületén való kialakulásában több meghatározó tényező játszik szerepet.

A perklorácionra jellemző csucok magasságának változása, ill. a csucok eltünése hőmérsékletfüggést mutat. Különösen szembetűnő ez a nikkell-oxiddal elvégzett felvételek esetén. Az infravörös csucs magassága első közelítésben az adszorbeáló anyag mennyiségével arányos. Ez alapján állíthatjuk, hogy az oxid felületén megkötött perklorácion mennyisége maximum görbe szerint változik a hőmérséklettel. A felületi fém-perklorát képződésére csak egy optimális hőmérséklettartományban van lehetőség; az a hőmérséklet, ahol a jellemző infravörös csucs a legnagyobb, a legtöbb esetben néhány fokkal alacsonyabb a fém-perklorát mérhető bomlásának legalacsonyabb hőmérsékleténél.

Az általunk vizsgált oxidok esetében az a legalacsonyabb hőmérséklet, ahol már a felületi fém-perklorátot kimutattuk, 150 C<sup>o</sup>-ra tehető; a perklorácionra jellemző csucok eltünéséhez tartozó hőmérséklet cink-oxidnál: 300 C<sup>o</sup>; nikkell-oxidnál: 250 C<sup>o</sup>; réz(II)-oxidnál: 260 C<sup>o</sup>; a legnagyobb abszorpciós csucok ez utóbbi hőmérsékleteknél 10-20 C<sup>o</sup>-kal

alacsonyabb hőmérsékleten jelentkeztek.

Az előző adatokból az derül ki, hogy a fém-oxidok hatásosságát, vagyis azt a legalacsonyabb hőmérsékletet, ahol jelenlétükben a perklórsav bomlik, a megfelelő fém-perklorát bomlásának legalacsonyabb hőmérséklete határozza meg. A fém-perklorát bomlásának hőmérsékletéig ugyanis az oxid felületén megkötött perklorátionok a felületen maradnak, a további perklórsav-molekulák változás nélkül kerülhetnek ki a katalizátor-felület hatáskörzetéből. A fém-perklorát bomlásának megindulásával a katalizátor felülete megújul, így újabb perklórsav-molekulák képesek elbomlani felületi fém-perkloráton keresztül.

Az infravörös felvételeken - a fém-oxidok ammóniás kezelése után - nem találtunk ammóniára jellemző abszorpciós csucsokat. Az ammónia adszorpcióját fémoxidokra olyan hőmérsékleteken végeztük el, amelyek megegyeztek a perklórsav adszorpciójának hőmérsékletével. A hőmérsékletek azonosnak vételével kívántuk összehasonlítani az AP két disszociációs termékének adszorpciós képességét fém-oxidokon. Az ammónia adszorpciója vizsgálatának eredményeiből úgy tűnik, hogy abban a hőmérséklettartományban, ahol a perklórsav jelentős mértékben adszorbeál, az ammónia adszorpciója nem játszódhat le. Valószínű, hogy az ammónia adszorpciója - a perklórsavéhoz hasonlóan - egy optimális hőmérséklettartományban játszódik le.

Ez a hőmérséklettartomány a perklórsavénál alacsonyabb hőmérsékleteken lehet.

Az előzőek alapján meglepő, hogy az AP-tal kezelt fém-oxidok infravörös spektrumában sem ammóniára, sem

perklorát ionra jellemző csucsokat nem találtunk. A jellemző csucsook elmaradását a nikkell-oxid és a réz-oxid esetében az előzőek szerint kielégítően értelmezhetjük. Az AP-tal történő kezelés hőmérséklete ( $300\text{ C}^{\circ}$ ) meghaladja a perklorásv az ezeken az oxidokon történő adszorpciójának optimális tartományát és a megfelelő fém-perklorátok bomlásának hőmérséklettartományát; ez a hőmérséklet már nem teszi lehetővé az ammónia adszorpcióját sem.

A cink-oxid esetében azonban várható volt, a perklorátionra jellemző csucsook megjelenése, legalábbis  $260\text{ C}^{\circ}$ -on. (Megjegyezzük, hogy a jobb összehasonlítás végett mind a három anyaggal elvégzett kezelés ideje minden esetben 2 óra volt.) A cink-oxidnak az AP gázfázisú bomlására gyakorolt hatásából láthatjuk, hogy 2 óra alatt - az AP teljes eltűnésével - a katalitikus reakció lejátszódik. Valószínű, hogy a megfelelő anyaggal történő kezelés hőmérséklete mellett a kezelés időtartama is befolyásolja a jellemző csucsook megjelenését.

Feltételezzük, hogy a cink-oxid AP-tal való kezelésekor is kialakul a felületi fém-perklorát, ami azonban az ammónia jelenlétével biztosított, termodinamikailag igen előnyös reakciók lehetősége miatt nagyon gyorsan elbomlik. Ezt a feltételezésünket infravörös technikával elvégzett kvázikinetikus vizsgálatokkal ellenőrizhetnénk, azonban jelenlegi kísérleti berendezéseinkkel ezt nem tudjuk végrehajtani.

Az infravörös vizsgálatok nézetünk szerint azt bizonyítják, hogy a fém-oxidok katalitikus hatásáért az AP

és a perklórsav bomlásában elsősorban nem a fém-oxid elektromos tulajdonságai a felelősek. Ezek a vizsgálatok a felületi fém-perklorátok képződésének optimális feltételeinek felkutatására, valamint a fém-oxidok felületének megújulása körülményeire fordították a figyelmet.

A dolgozatban közölt geometriai számítások emellett arra mutatnak, hogy a katalitikus hatás szempontjából döntő tényező az, hogy a fém-oxid kristályszerkezete megfelel-e a perklórsav adszorpciója geometriai feltételeinek.

#### V.

Az előző fejezetekben leírt elméleti megfontolások és kísérleti adatok azt bizonyítják, hogy a fém-oxidok felületén a perklórsav és az AP katalitikus bomlásánál fém-perklorát képződik. Az infravörös adatok meggyőzően arra mutattak, hogy a fém-oxid katalitikus hatása és a felületén megkötött perklorácionra jellemző infravörös csucok eltünése között összefüggés van. A jellemző infravörös csucok elmaradását a fém-perklorátok bomlásával értelmeztük.

Az átmeneti fém-oxidok közül a nikkell-oxid és a réz-oxid esetében kísérletileg bizonyítottuk a felületi fém-perklorátok képződését. Nincs okunk annak feltételezésére, hogy más átmeneti fém-oxidokon nem képződik fém-perklorát.

Az átmeneti fémek perklorátsói termikus stabilitásának

vizsgálata a fentiek értelmében igen hasznos információkat szolgáltat.

Az általunk vizsgált fém-perklorátok megfelelő fém-oxidjainak hatását a perklórsav katalitikus bomlására részletesen megvizsgálták [19, 20, 21]. A XXXI. táblázatban feltüntettük egyrészt azt a hőmérséklettartományt, ahol a fém-oxid kifejti mérhető hatását a perklórsav gőzfázisú bomlására, másrészt a megfelelő fém-perklorátok mérhető bomlásának hőmérséklettartományát (kísérleti adataink szerint).

#### XXV. táblázat

A táblázatból kiolvasható, hogy a fém-oxid abban a hőmérséklettartományban hatásos, ahol a megfelelő fém-perklorát már bomlásra képes.

A táblázatból leolvasható közvetlen kapcsolat igazolja az előző fejezetben leírtakat: elsősorban az oxid felületén képződött fém-perklorát képződési és termikus tulajdonsága határozza meg az oxid hatásosságát a perklórsav gőzfázisú bomlásában.

A vizsgált átmeneti fém-perklorátok szobahőmérsékleten kristályvizet tartalmaznak, igen nedvszívók. A kísérleti adatokból kiderül, hogy 100-200 C° között vákuumban részlegesen vagy teljesen viktelenítődik. A kristályviz elvesztése ezeknél a vegyületeknél együttjár a perklórsav kiszakadása (néhány %), ami a kristályviz és a fém-perklorát közötti erős kölcsönhatásra mutat.

A vízmentesített fém-perklorátok a dehidratáció felső

### XXV. táblázat

A fém-oxidok "hatásos" hőmérséklettartománya a perklórsav gőzfázisú bomlásában és a fém-perklorátok mérhető bomlásának hőmérséklete

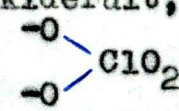
Oxid	Hőmérséklet- tartomány C°	Fém-perklorát	Bomlási hőmérséklete C°
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	130-	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	135-160
$\text{Co}_2\text{O}_3$	240-290	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	195-265
NiO	240-290	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	245-290
CuO	240-290	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	245-290
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	240-290	$\text{Fe}(\text{ClO})_3$	280-315



hőmérsékleti határát néhány  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -kal meghaladó hőmérsékleteken kezdenek mérhető sebességgel bomlani. Bomlásuk szilárd fázisban játszódik le, kivéve azt a néhány perklorátsót (króm-perklorát, nikkel-perklorát), amelyeket nem tudunk teljesen vízmentesíteni. Ezek az utóbbi vegyületek a vízmentesítés után maradt kristályhidrát olvadáspontján megolvadnak, s bomlásuk túlnyomórészt olvadt állapotban játszódik le. A bomlástermékek (általában fém-oxidok) hatása a perklorátsó bomlására a lappangási idő csökkentésében, a bomlás sebességének enyhe növelésében jelentkezik.

A bomlás végtermékeiben jelentősen nagyobb mennyiségben találtunk fém-oxidot, mint fém-kloridot. Néhány fém-perklorát bomlásterméke csak a megfelelő fém-oxidból áll.

A bomlás aktiválási energia értékei jóval elmaradnak a Cl-O kötés szétszakításához szükséges értéktől. Nem valószínű, hogy az átmeneti fém-perklorátok bomlásának sebességmeghatározó lépése más lenne, mint a Cl-O kötés szétszakadása. Ugy véljük, hogy a vegyületekben szereplő fémionok polarizációs ereje, valamint az erőteljesnek mondható víztelenítési előkezelés gyengíti a perklorátionban levő Cl-O kötések; ennek következtében adódtak a viszonylag kis aktiválási energia értékek.

Az infravörös vizsgálatokból kiderült, hogy a fém-perklorátokban a perklorátion  szimmetriaformában van. Mint ahogy az 52. ábrán látható, ez a szimmetriaforma azt jelenti, hogy a bomlásra képes Cl-O kötések

- a fémionokhoz való kapcsolat következtében - feszített állapotban vannak, így szakadásukhoz kisebb energiát igényelnek.

A fém-perklorát termikus bomlása hozzávetőleg abba a hőmérséklettartományba esik, ahol a megfelelő oxidok az AP lassu bomlására jelentős hatással vannak. Valószínűnek tűnik, hogy az AP-cink-oxid rendszerben történetekhez [25] hasonlóan az AP-átmeneti fém-oxid rendszerekben is keletkezik fém-perklorát. Ennek értelmében a kérdéses átmeneti-fém-oxidok az AP szilárdfázisú bomlását is felületi fém-perklorát képződésével és elbomlásával gyorsítják meg.

A bemutatott vizsgálatokkal a periódusos rendszer N periódusába tartozó fémek (K-tól a Zn-ig) perklorátsóinak termikus stabilitása ismertnek tekinthető. (A Sc-, Ti- és V-perklorátok előállítása nehezkesebb, ennek ellenére tervezzük ezen vegyületek termikus stabilitásának vizsgálatát is.) Az eddigi adatokból úgy tűnik, hogy a N-periódusba tartozó fémek perklorátsóinak termikus stabilitása maximum-görbe szerint változik: a görbe két maximum-helyét a kálium- és a vas(III)-perklorát termikus stabilitása jelenti.

## VI.

A bárium-perklorát (BP) termikus stabilitása vizsgálatának bemutatásával szeretnénk érzékelteni a klóroxisav-sók termikus stabilitása komplex kutatásának fő irányait. A vizsgálatok elsődlegese oka az irodalomban fellelhető ellentmondások közelítése volt. ACHESON és JACOBS [40] a

BP bomlási köztitermékeinek, SOLYMOSI és BRAUN [8] a BP-BaCl<sub>2</sub> eutektikum fellépésének meghatározó szerepét javasolták a BP bomlásmechanizmusában. (Ha végigtekintünk a klóroxisavsók irodalmán, láthatjuk, hogy csaknem minden esetben a fenti két tényező egyikét jelölik meg a szerzők javasolt reakciómechanizmusok jelentős pontjaként.)

Az elvégzett kísérletek arra irányultak, hogy felfedjék: a két tényező kizárja-e egymást, valamint a két tényező milyen mértékben játszhat szerepet a bomlásban. Ezekkel a vizsgálatokkal részint ellenőriztük az irodalomban megjelent adatokat [8, 9, 40], valamint újnak mondható kísérletekkel a reakciómechanizmus finomítására szolgáló adatokat próbáltunk nyerni.

A minta megolvadását bizonyítandó adatokat elsősorban derivatográfiás felvételekkel nyertük. A 470 C° körül jelentkező endoterm csucs kezdetéig felfűtött minta lehülésekor exoterm jellegű csucst észleltünk; ezt a csucst a 470 C°-ig megolvadt minta újbóli megszilárdulásához rendeltük. Megjegyezzük, hogy a BP-mintákat üvegkályhában felfűtve 480 C° körüli hőmérsékleten olvadást észleltünk.

ACHESON és JACOBS [40] a 470 C° körül jelentkező endoterm csucshoz egyértelműen a



endoterm reakciót rendelték. Analitikai adataink szerint ez a reakció már 470-480 C°-ig is, néhány százalékban, lejátszódik. Ugy véljük azonban, hogy ez a minta tömegéhez képest elhanyagolható mértékű endoterm bomlás egymagában

nem képes a jelentős DTA endoterm csucs (kb. 475 C°) kialakítására. A nyert eredmények alapján valószínűnek tűnik, hogy az endoterm csucs kialakításában mind a (részleges) megoldás, mind a  $\text{ClO}_4^- \longrightarrow \text{ClO}_3^- + \text{O}$  endoterm reakció résztvesz. Ez az endoterm csucs a BP bomlásának kezdetét jelenti, így a fentiek szerint mindkét tényező meghatározó a reakció további menetére.

A tiszta bárium-klorát és bárium-klorit termikus stabilitásának ismeretében valószínűtlennek tűnik, hogy a DTA-görbén megjelenő további exoterm csucok a  $\text{ClO}_3^- \longrightarrow \text{ClO}_2^- + \text{O}$ , a  $\text{ClO}_2^- \longrightarrow \text{ClO}^- + \text{O}$  és a  $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{O}$  reakciókhoz lenne rendelhető. Az oxigén atomok szukcessziv leszakadásával képződő bárium-klorát és bárium-klorit tiszta állapotban a BP bomlási hőmérsékleten robbanásszerű gyorsasággal bomlik. Ahhoz tehát, hogy exoterm bomlásuk DTA-csucsot okozzon, szükséges élettartamuk meghosszabbodása, azaz bomlásuk sebességének csökkenése ezen a hőmérsékleten. A BP szilárd bomlásterméke (bárium-klorid) a bárium-klóroxisav-sók termikus stabilitására látszólag különbözőképpen hat: a BP bomlágörbéjén jelentkező éles törést - a bárium-klorid mennyiségének függvényében - kisebb  $\alpha$  értékek felé tolja el; a bárium-klorát + bárium-klorid keverékek derivatográfias felvételei, valamint a bárium-klorit + bárium-klorid keverékek robbanásvizsgálata a bárium-klorid enyhe sebességcsökkentő hatását mutatták ki. A bizonyos értelemben vett csökkentő hatását

a bárium-klorid "oxigénbefogó" tulajdonságával értelmeztük. Az értelmezés szerint mindhárom bárium-klóroxisav-só stabilitására a bárium-klorid egységes mechanizmus szerint hat: az anionokból szukcessziv bomlás során képződő oxigén-atomok számára kedvező fizikai adszorpciót biztosít. Az éles törést, tiszta BP esetében, az adszorpciót biztosító bárium-klorid mennyiségének a kritikus értékig (50 %) való növekedésével értelmezzük. Ezzel az elképzeléssel az oxigén állandó elszívásának hatása összhangban van. Az állandó elszívással az oxigénnek a bárium-klorid felületén történő fizikai adszorpcióját akadályozzuk meg.

A fentiek alapján valószínűnek tartjuk, hogy a BP bomlási mechanizmusában a (részleges) megolvadás és az oxigén atomok szukcessziv képződése együttesen játszik szerepet. A bomlási részfolyamatokra, valamint a (részleges) megolvadásra a szilárd bomlástermék jelentős hatást gyakorol. A kísérleti adatokat jól értelmezhetjük ezzel a mechanizmussal.

A BP-fém-oxid derivatográfiás vizsgálatából azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a fémionok kémiai rokonságát feltételezve cserebomlás játszódik le a BP és a fém-oxid között. E reakció lejátszódása után a keletkezett fém-perklorát termikus tulajdonságai határozzák meg a rendszer stabilitását. Ezt a következtetést jelenleg fenn-tartásokkal kezeljük, még további bizonyítékokat szándéko-zunk nyerni erre vonatkozóan.

### A kísérleti eredmények összefoglaló értékelése

Az értekezésben a klóroxisav-sók termikus stabilitására vonatkozó, különböző kísérleti módszerekkel nyert eredményeinket mutattuk be.

Kiegészítő vizsgálatokat végeztünk az ionoknak az AP bomlására gyakorolt hatására vonatkozóan. Megállapítottuk, hogy az elektronfelvételre képes ezüstion hatását az ezüst-vegyület anionja döntően befolyásolja. A vegyértékváltozásra, azaz elektronfelvételre képtelen cink- és kalciumion hatását a fémion polarizáló erejének nagyságával és a megfelelő fém-perklorát olvadáspontjával értelmeztük. Szoros kapcsolatot találtunk a fémion polarizáló ereje és az AP bomlására mutatott hatásossága között.

A cink- és a kadmium-perklorát gyorsító hatását az AP bomlására más szerzők ezen vegyületek ammónia-eltávolító képességével értelmezték. A cink- és a kadmium-amin-perklorátok vizsgálatával bebizonyítottuk, hogy a cink- és a kadmium-perklorát ammónia-eltávolító képességét figyelembevevő mechanizmus közti termékei/ fém-amin-perklorátok / nem jelentenek kedvezményezettebb reakcióutat az AP bomlása számára. Ugy véljük, hogy ezeknek a fém-perklorátoknak a hatását - mint ahogy azt SOLYMOSI és munkatársai korábbi közleményeikben feltételezték - a fémion polarizáló ereje és a vegyületek olvadáspontja határozza meg.

A katalizátor és az AP térbeli elválasztásával biztosítottuk az AP gázfázisú bomlása vizsgálatának lehetőségét. Megállapítottuk, hogy a cink-oxid az AP gázfázisú bomlásának is kiugróan hatásos katalizátora. Hatásos katalizátoroknak bizo-

nyultak azok a fém-oxidok is, melyek a korábbi vizsgálatok szerint az AP lassu bomlására is hatásosak. A katalizátorok hatá-  
sossági sorrendje azonban eltér a lassu bomlásnál észlelt sor-  
rendtől. Ezek az AP-kutatásban ujszerű eredmények jelentősek az  
AP és a katalizátor közti kölcsönhatások értelmezésében. Az ide-  
vonatkozó infravörös vizsgálatok eredményei arról tanuskodnak,  
hogy az AP disszociációs termékei / ammónia és perklórsav /  
közül elsősorban a perklórsav lép kölcsönhatásba a fém-oxid  
katalizátorral. Az ammónia oxidációja a perklórsav bomlástermé-  
kei által, a felületre jutott perklórsav elbomlása után, tul-  
nyomórészt gázfázisban következik be.

Az AP disszociációs termékei néhány fém-oxidon való ad-  
szorpciójának infravörös vizsgálata főleg a fém-oxid és a per-  
klórsav közti kölcsönhatások értelmezésében jelentős. Az infra-  
vörös vizsgálatok bebizonyították, hogy a perklórsav a fém-per-  
klorát perklorationjának megfelelő szimmetriaformában kötődik  
a katalizátor felületéhez. Ennek alapján feltételezzük, hogy az  
átmeneti fém-oxidok felületén perklórsavas kezelés alatt felü-  
leti fém-perklorát képződik. A perklorationra jellemző elnyelési  
sávok nagysága a perklórsavas kezelés hőmérsékletének függvé-  
nyében maximum görbe szerint változik; a fém-oxid minőségétől  
függően, katalizátoronként más hőmérsékleten, a perklorationra  
jellemző csucok eltűnnek.

Az előbbi infravörös mérések eredményeinek értékeléséhez,  
valamint az átmeneti fém-oxidoknak a perklórsav gőzfázisú bom-  
lására kifejtett hatásának értelmezéséhez az átmeneti fém-per-  
klorátok fizikai-kémiai vizsgálatából nyertünk adatokat. Bebi-

zonyosodott, hogy a perklorátióra jellemző infravörös csucok eltűnéséhez rendelhető hőmérséklet, valamint a megfelelő fém-oxidnak a perklórsav gőzfázisú bomlásában mutatott hatásos hőmérséklettartományának alsó határa megegyezik azzal a hőmérséklettel, ahol a fém-perklorát mérhető sebességgel bomlik. E közvetlen kapcsolat alapján valószínűnek tűnik, hogy az átmeneti fém-oxidoknak a perklórsav gőzfázisú bomlásában észlelt hatását döntően meghatározza a felületükön képződött fém-perklorát termikus stabilitása.

Az irodalomban fellelhető ellentmondások feloldása érdekében újabb kísérleteket végeztünk a bárium-perklorát termikus bomlásának mechanizmusára vonatkozóan. A kísérleti adatokat jól értelmező bomlási mechanizmust javasoltunk, mely szerint a BP bomlásában a szukcesszív oxigén-leszakadás, a BP részleges megolvadása és a bomlástermék / bárium-klorid / oxigén-visszatartható tulajdonsága együttesen játszik meghatározó szerepet.



Köszönetemet fejezem ki Dr. Márta Ferenc, egyetemi tanár, az MTA levelező tagjának, hogy a vezetése alatt álló intézetben lehetővé tette számomra az értekezés elkészítését.

Köszönetet mondok Dr. Solymosi Frigyes, c. egyetemi tanárnak, hogy értékes tanácsaival, szakmai irányításával hozzásegített a kísérleti módszerek és a kísérleti eredmények értékelése helyes formájának elsajátításához.

A kísérleti munkában való hasznos segítségért Takács Ferencné és Vladiszevlyev Andrásné technikusoknak mondok köszönetet.

Irodalom

- [1] F. Solymosi and L. Révész: Nature (London) 192, 64 (1961)
- [2] F. Solymosi and N. Krix: J.Catalysis 1, 468 (1962).
- [3] F. Solymosi: Combust. and Flame 9, 142 (1965).
- [4] F. Solymosi and T. Bánsági: Acta Chim.Acad.Sci.Hung.  
56, 328 (1968).
- [5] F. Solymosi: Z.phys.Chem. N.F. 57, 1 (1968).
- [6] F. Solymosi and T. Bánsági: Acta Chim.Acad.Sci.Hung.  
56, 337 (1968).
- [7] F. Solymosi: Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 57, 11 (1968).
- [8] F. Solymosi and Gy. Braun: Acta Chim.Acad.Sci.Hung.  
52, 1 (1967).
- [9] F. Solymosi: Acta.Chim.Acad.Sci.Hung. 57, 35 (1968).
- [10] L.L.Bircumshaw and B.H.Newman: Proc.Roy.Soc. A 227, 115  
(1954); A227, 225 (1955).  
L.L.Bircumshaw, T.R.Phillips: J.Chem.Soc. 4741 (1957).
- [11] P.W.M.Jacobs and A.Russel-Jones: AIAA Journal, 5, 830 (1967)  
A.K.Galwey, P.W.M.Jacobs: Proc.Roy.Soc. A254, 454 (1960).
- [12] P.W.M.Jacobs and A.R.T.Kureishy: 8th Symposium (International)  
on Combustion, The Williams and Wilkins Co., Baltimore 1962,  
pp. 672.
- [13] A.Harmoni and A.Salmon: 8th Symposium (International) on  
Combustion, The Williams and Wilkins Co., Baltimore 1962,  
pp. 656.
- [14] F.Solymosi and L. Révész: Z.anorg.Chem. 322, 86 (1963).
- [15] V.V.Boldyrev et al.: Combust.and Flame 15, 71 (1970).

- [16] P.W.M.Jacobs and A.Russel-Jones: *J.Phys.Chem.* 72, 202 (1968).
- [17] B.Paul: *ARS J.* 32(9), 1321 (1962).
- [18] V.V.Alekszandrov, V.M.Gadkih: *Kin.i.kat.* 10, 685 (1969).
- [19] F.Solymosi, S.Börcsök, and E.Lázárt *Combust.and Flame*, 12, 398 (1968); *Magyar Kém.Folyóirat*, 74, 329 (1968).
- [20] F.Solymosi and S.Börcsök: *J.Chem.Soc. Sec.A.*, 601 (1970).
- [21] F.Solymosi, L.Gera and S.Börcsök: 13th Symp.on Combustion, Salt Lake City, 1971. pp. 1009.
- [22] F.Solymosi, L.Gera: *J.Phys.Chem.* 75, 49 (1971).
- [23] F.Solymosi and J.Raskó: *Z.für Phys.Chem. N.F.*, 67, 76 (1969).
- [24] W.A.Rosser, S.H.Inami and H.Wise: *Combust.and Flame*, 12, 427 (1968).
- [25] A.V.Boldyreva and V.N.Nazzhova: *Kin.i.kat.* 7, 734 (1966).
- [26] H.Golblum, F.Terlikowsky: *Bull.Soc.Chim.de France* [4], 11, 103.
- [27] H.Golblum, F.Terlikowsky: *Bull.Soc.Chim.de France* [4], 11, 146.
- [28] V.Biber, I.Neiman, R.Drobinskaya: *J.Gen.Chem.(U.S.S.R.)* 7, 2658 (1937).
- [29] R.Salvadori: *Gazz.chim.Ital.*, 42I, 458 (1912).
- [30] J.G.F.Druce: *J.Chem.Soc.* 966 (1938).
- [31] R.Portillo, L.Albertola: *Anales soc.espan.fis.quim.*, 28, 1117 (1930).
- [32] D.Veeraiyah, M.Qureshi: *J.Indian Chem.Soc.*, 21, 127 (1944).
- [33] T.E.Moore, R.J.Baran, P.C.Yates: *J.Phys.Chem.* 59, 90 (1950).
- [34] F.Ephraim: *Ber.*, 46, 3103 (1913).
- [35] R.A.F.Sheriff, A.K.Galwey: *J.Chem.Soc.Section A*, 1705 (1967).
- [36] F.Lindstrand: *Svensk.Kem.Tid.*, 56, 251 (1944).

- [37] G.G.Marvin, L.B.Woolaver: *Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.*, 17, 474 (1945).
- [38] C.Smeets: *Naturw.Tijdschr.* 15, 105 (1933).
- [39] A.L.Chaney, Ch.A.Mann: *J.Phys.Chem.* 35, 2289 (1931).
- [40] R.J.Acheson and P.W.M.Jacobs: *Can.J.Chem.* 47, 3031 (1969).
- [41] Szücs E.: *Diplomadolgozat, József A.Tudományegyetem, Szeged, 1969.*
- [42] R.Hoppe: *Z.anorg.und allg.Chem.*, 296, 104 (1958).
- [43] Wodiáner K.: *Diplomadolgozat, József A.Tudományegyetem, Szeged, 1971.*
- [44] L.I.Chudinova, *Zh.Neorg.Khimi.*, 10, 1300 (1965).
- [45] J.N.Maycock and V.R.Pai Vernecker: *Proc.Roy.Soc., Ser. A*307,
- [46] V.R.Pai Vernecker and J.N.Maycock: *J.inorg.nucl.Chem.* 29, 2723 (1967).
- [47] V.V.Boldyrev: *Dokl.Ak.Nauk SSSR*, 181, 1406 (1968).
- [48] A.V.Boldyreva, B.N.Bezrukov, V.V.Boldyrev: *Kin. i kat.* 8, 299 (1967).
- [49] B.J.Hathaway, A.E.Underhill: *J.of Chem.Soc.*, 592, 3091 (1961).
- [50] P.A.Giguère, R.Savoie: *Can.J.Chem.* 40, 495 (1962).
- [51] F.Solymosi, K.Dobó: *5th International Symposium of Reactivity of Solids, Elsevier Publ.Co., 1965. pp.467.*
- [52] F.Solymosi and M.Ránics: *Combust. and Flame* 10, 398 (1966).
- [53] Solymosi, F., Bánsági T.: még nem közölt eredmények.

