

личество ММА (4%) к целлюлозе, содержащей 13% COOH-групп, приводит к тому, что структура полимера становится малодоступной для паров ацетона вследствие того, что поры и капилляры, имеющиеся в окисленной целлюлозе, заполняются, вероятно, прививаемым ММА.

Преимущественная возможность заполнения ММА пор основной и сильноокисленной целлюлозой в первую очередь обусловлена недостаточным размером пор (10 \AA^2) и избытком свободной поверхностной энергии в них, компенсация которой и происходит при образовании химической связи Ц—ММА.

Дальнейшее увеличение содержания химически связанного ММА с исходной целлюлозой (13% COOH-групп) приводит к изменению сорбционной способности, по характеру идентичной с исходной целлюлозой (рис. 2).

Для получения сравнительных данных была изучена также сорбция ацетона механическими смесями неокисленной и окисленной целлюлозой (7,2% COOH-групп) с ПММА при 25 °С. Весовое содержание ММА в смеси было таким же, как и в привитом сополимере. Из рис. 2 видно, что по мере увеличения содержания в смеси синтетического полимера до 100% сорбционная способность смеси возрастает линейно. Таким образом, подтверждается правильность предположения о возможном механизме изменения структуры целлюлозы при прививке к ней ММА.

Summary

Sorptivity of basic and oxidized cellulose modified by methylmethacrylate has been studied. It has been established that acetone sorption by basic and oxidized cellulose (13% of COOH groups) becomes a complicated multistage process as far as chemically bound methylmethacrylate content increases from 5 up to 200 per cent.

Литература

1. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1962, стр. 148.
2. Капуцкий Ф. Н., Павлюченко Г. М., Клымчук В. Н. ДАН БССР, 17, № 10, 927, 1973.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
17.10.77

УДК 546.36+546.155+541.127.3

А. Л. КУЗЬМЕНКА, А. А. МАЛЫШАЎ, І. Т. БУРАЯ, Г. І. НОВІКАЎ

КІНЕТЫКА ТЭРМІЧНАГА РАСКЛАДАННЯ ЁДАТУ ЦЭЗІЮ

Праблема кінетыкі рэакцый з удзелам цвёрдых рэчываў у цяперашні час займае адно з вядучых месц у сувязі з той роляй, якую яна адыгрывае ў хімічнай прамысловасці, металургіі і г. д. Найбольш поўна вывучаны кінетычныя заканамернасці топахімічных рэакцый, для апісання якіх, выходзячы з розных мадэльных уяўленняў, прапанавана каля 40 ураўненняў [1—3].

Разам з тым значнае месца сярод гетэрагенных працэсаў займаюць менш вывучаныя рэакцыі тэрмічнага раскладання цвёрдых цел, якія суправаджаюцца плаўненнем і ўтварэннем раствораў.

Прыкладам можа служыць ёдат цэзію, які пры награванні раскладаецца з выдзяленнем кіслароду, ёдыд цэзію ўтварае расплаў з выходным рэчывам [4]. Згодна з данымі [5], раскладанне ёдату цэзію супадае з яго тэмпературай плаўлення (531°) і працякае эндатэрмічна. Неабходна адзначыць, што гэтыя даныя некалькі адрозніваюцца ад рэзуль-

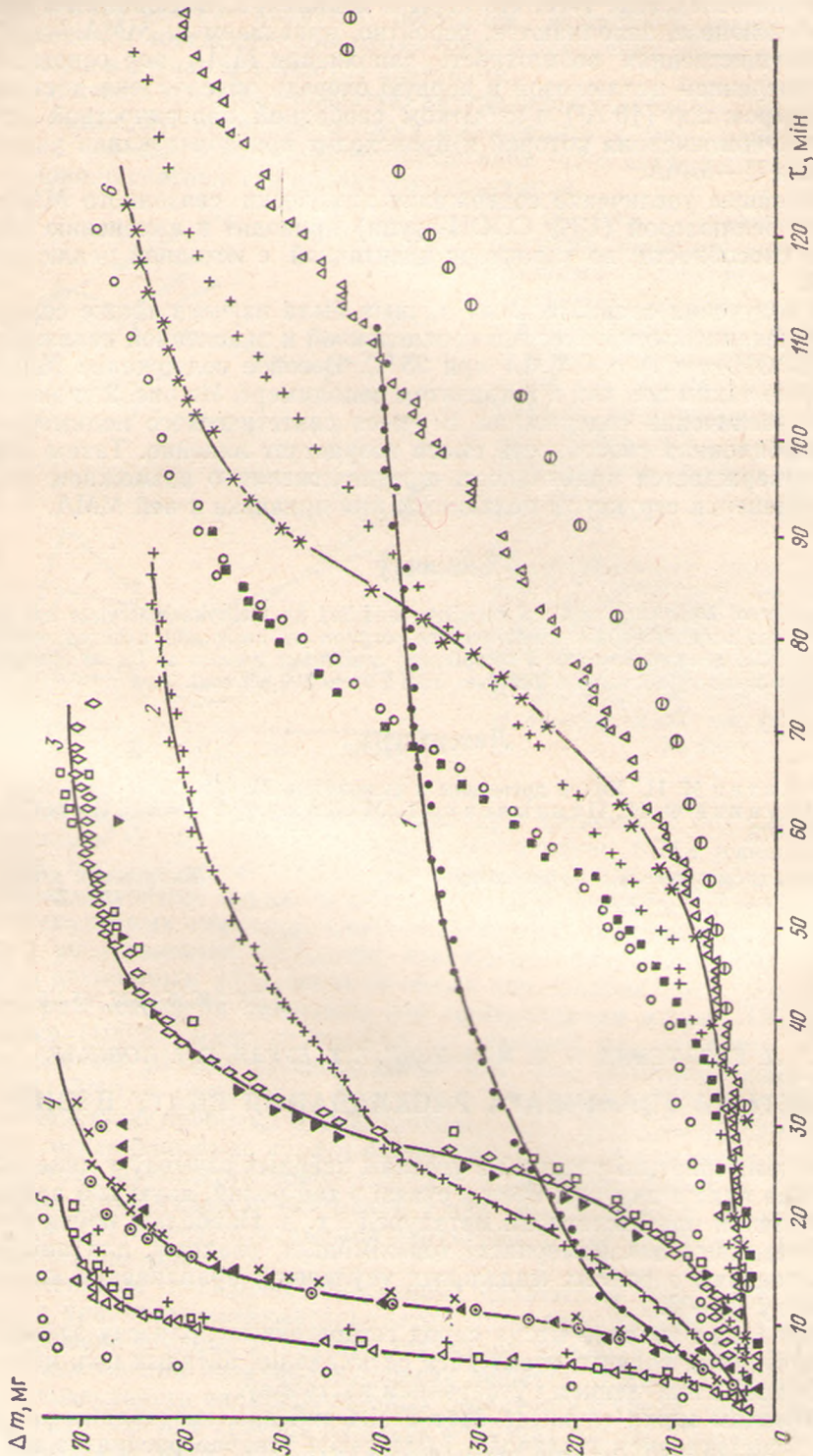


Рис. 1. Кинетичныя кривыя распада ия едату цезію пры розных тэмпературах: 1 — 100 мг CsI+300 мг CsIO₃ пры 500 °C; 2 — 20 мг CsI+380 мг CsIO₃, 500 °C; 3 — 400 мг CsIO₃, 520 °C; 4 — 400 мг CsIO₃, 540 °C; 5 — 400 мг CsIO₃, 560 °C; 6 — 400 мг CsIO₃, 500 °C

татаў, атрыманых у работах [6, 7], згодна з якімі тэмпература плаўлення CsIO_3 550 і 565 °С.

Між тым тэрмадынамічны разлік [8] паказвае, што раскладанне ёдату цэзію можа адбывацца ўжо ў цвёрдай фазе. Так, згодна з данымі гэтай работы, раўнаважны ціск кіслароду пры 280 °С складае 44 мм рт. сл., аднак працэс ускладняецца кінетычнымі фактарам і час устанаўлення раўнаважнага ціску кіслароду складае ад 30 да 320 сутак у залежнасці ад тэмпературы.

У рабоце [7] прыводзіцца дыяграма плаўкасці сістэмы $\text{CsIO}_3\text{—CsI}$. Аўтарамі ўстаноўлена, што ў сістэме існуе эўтэтыка (67 мал. % CsI) пры 502—508 °С, а ў вобласці цвёрдых фаз хімічнае ўзаемадзеянне адсутнічае.

Такім чынам, тэрмічнае разбурэнне крышталічнай рашоткі ёдату цэзію пры тэмпературах вышэй за 500 °С — складаны фізіка-хімічны працэс, які суправаджаецца з'яўленнем вадкіх і газападобных прадуктаў.

Мэтай гэтай работы з'явілася даследаванне кінетыкі раскладання ёдату цэзію пры тэмпературах 500—560 °С.

Ёдат цэзію атрымлівалі з водных раствораў ёдату калію асаджэннем з дапамогай ёдыду цэзію, які бярэцца з невялікім лішкам з мэтай прадукціўнага выпадзення ёдату калію.

Асадак прамывалі вадой і высушвалі на працягу сутак пры 100—120 °С. Атрыманы прэпарат аналізавалі на змяшчэнне іона IO_3^- па вядомай метадыцы [9] шляхам цітравання стандартнымі растворами тыясульфату натрыю ёду, які выдзяляецца пры дзеянні разбаўленай H_2SO_4 . Аналіз прэпарата на колькасць іонаў K^+ метадам фотаметрыі полымія [10] паказаў практычную адсутнасць прыведзеных іонаў ва ўзоры. Рэзультаты хімічнага аналізу сведчаць аб дастаткова высокай чыстаце атрыманага прэпарата (99,9%). Рэнтгенаграма прэпарата добра ўзгадняецца з данымі работы [4].

Для вывучэння кінетыкі тэрмічнага раскладання CsIO_3 быў выкарыстан ізатэрмічны варыянт гравіметрычнага метаду [11]. Устаноўка складалася з печы, унутр якой на тонкім кварцавым стрыжні, злучаным з аналітычнымі вагамі, падвешвалі рэакцыйны сасуд з рэчывам. Матэрыял сасуда — алюміній, як паказалі папярэдне пастаўленыя доследы, не ўзаемадзейнічае з даследуемым рэчывам. У рабоце выкарыстоўваліся

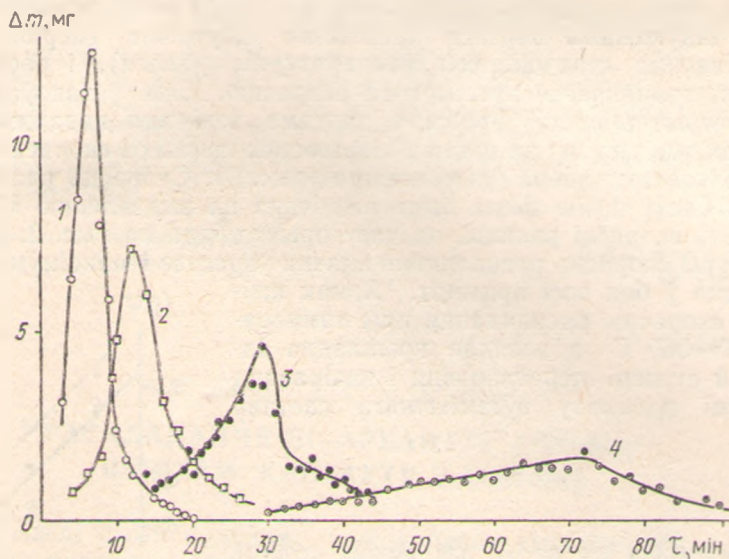


Рис. 2. Залежнасць скорасці выдзялення кіслароду ад часу: 1 — 560 °С, 2 — 540, 3 — 520, 4 — 500 °С

аднолькавыя сасуды дыяметрам 10,5 мм, вышынёй 20 мм і таўшчынёй 0,5 мм; каб пазбегнуць распырсквання рэчыва ў працэсе раскладання, сасуды закрывалі лёгкай порыстай крышкай. Тэмпературу вымяралі Pt—Pt/10Rh — тэрмапарай, змешчанай знізу ў непасрэднай блізкасці ад рэакцыйнага сасуда. Папярэднімі доследамі, у якіх рэгістравалася непасрэдна тэмпература пробы, было паказана, што стацыянарны цеплавы рэжым устанаўліваецца на працягу 5—6 мін.

Тыпічныя кінетычныя крывыя залежнасці страты масы пробы ад часу прыведзены на рыс. 1. Пры 500 °С выдзяленне кіслароду працякае ў цвёрдай фазе, раскладанню з прыкметнай скорасцю папярэднічае перыяд індукцыі, працягласць якога розная для ўзораў, прыгатаваных у аднолькавых умовах, і складае прыблізна 30—40 мін. Невялікае газавыдзяленне кіслароду ў пачатковай стадыі, якое адпавядае прыкладна 5—7% -наму раскладанню, можна, як відаць, вытлумачыць працэсамі, якія адбываюцца на паверхні (дэсорбцыя хімічная або

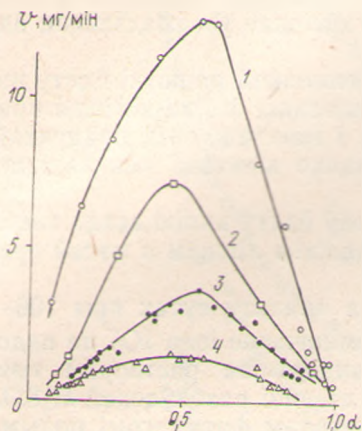


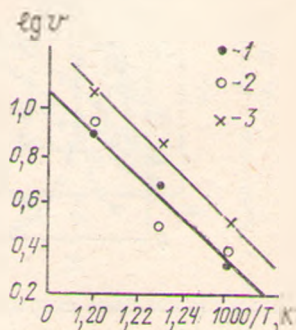
Рис. 3. Змяненне скорасці рэакцыі ў залежнасці ад ступені ператварэння. Абазначэнні гл. на рыс. 2

фізічная). Цікава адзначыць, што дабаўленне цвёрдага прадукту раскладання CsI змяняе выгляд кінетычнай крывой і прыводзіць да змяншэння індукцыйнага перыяду.

На рыс. 1 прыведзены кінетычныя крывыя (500 °С) пры дабаўленні 100 мг CsI (крывая 1) і 20 мг CsI (крывая 2) пры агульнай наважцы рэчыва, роўнай 400 мг. Як відаць з гэтага рысунка, дабаўленне невялікіх колькасцей CsI прыкметна змяншае індукцыйны перыяд і адпаведна час раскладання ёдату цэзію пры гэтай тэмпературы.

Пры 520, 540 і 560 °С раскладанне суправаджаецца з'яўленнем вадкай фазы, што прыводзіць да змянення выгляду і характару кінетычных крывых. Індукцыйны перыяд практычна адсутнічае (першыя 5 мін устанаўліваецца стацыянарны тэмпературны рэжым), і раскладанне адразу ж працякае з прыкметнай скорасцю. Намі ўстаноўлена, што грануламетрычны састаў пробы, а таксама велічыня наважкі 0,2; 0,3; 0,4 г не робяць уплыву на выгляд кінетычных крывых і скорасць раскладання, рэзультаты добра ўзнаўляюцца (рыс. 1). Скорасць рэакцыі раскладання ёдату цэзію можа быць разлічана па выдзяленню кіслароду, залежнасць скорасці рэакцыі ад часу прыводзіцца на рыс. 2. З ростам тэмпературы скорасць раскладання значна ўзрастае і максімум скорасці зрушваецца ў бок восі ардынат. Аднак найбольшая скорасць раскладання пры тэмпературах 500—560 °С адпавядае прыкладна аднолькавай ступені ператварэння і назіраецца ў вобласці расплаву эўтэктчнага саставу (рыс. 3).

Рис. 4. Залежнасць $\lg v$ ад $1/T$ для розных ступеней ператварэння: 1 — 0,3, 2 — 0,7, 3 — 0,5



Можна меркаваць, што раскладанне ёдату цэзію з'яўляецца аўтакаталітычным працэсам, скорасць якога ў пачатковы перыяд расце за кошт каталітычнага дзеяння ёдыду цэзію, а на больш глыбокіх стадыях змяншаецца за кошт зніжэння канцэнтрацыі ёдату. Пры 520—560 °С раскладанне ёдату прыкладна на 10% прыводзіць да таго, што далейшае раскладанне працякае з расплаву, які з цягам часу ўзбагачаецца ёдыдам цэзію, аднак насычэнне расплаву ёдыдам не прыводзіць да парушэння манатоннага ходу крывых на рыс. 2, 3.

Валодаючы данымі па скорасці раскладання ёдату цэзію пры аднолькавых ступенях ператварэння (рыс. 3), мы ацанілі энергію актывацыі працэсу ў вобласці расплаву па залежнасці лагарыфма скорасці рэакцыі ад адваротнай тэмпературы пры аднолькавых ступенях раскладання (30, 50, 70 мал. % CsI). Атрыманая даная прыведзены на рыс. 4. Энергія актывацыі, разлічаная для адзначаных ступеней ператварэння, складае 44 ккал/моль, г. зн. практычна роўная стандартнаму змяненню энталпіі працэсу.

Вывады

1. Вывучана кінетыка гетэрагеннага працэсу раскладання ёдату цэзію ў інтэрвале 500—560 °С. Устаноўлена, што скорасць у працэсе раскладання праходзіць праз максімум, які назіраецца ў вобласці расплаву зўтэктывнага саставу.

2. Па эксперыментальных даных зроблена ацэнка велічыні энергіі актывацыі, роўная 44 ккал/моль.

Summary

The heterogeneous process kinetics of cesium iodate decomposition has been investigated under isothermal conditions in the temperature range 500—600 °C by the gravimetric method. The activation energy value has been estimated from the experimental data.

Літаратура

1. Павлюченко М. М. ДАН СССР, 143, 153, 1962.
2. Продан Е. А. Автореф. докт. дис. Минск, 1963.
3. Павлюченко М. М. ДАН БССР. 4, 113, 1960.
4. Бреусов О. Н., Кашина Н. И., Ревзина Т. В., Друзь Н. А. Редкие щелочные элементы. Новосибирск, 1967, стр. 56.
5. Бреусов О. Н., Кашина Н. И., Ревзина Т. В. ЖНХ, 15, вып. 3, 612, 1970.
6. Gontarz Z., Górski A. Roczn. Chem., 48, 2091, 1974.
7. Bousquet J., Remi J.-C. Bull. Soc. Chim. France, № 9, 3433, 1967.
8. Bousquet J., Remi J.-C. Bull. Soc. Chim. France, № 9, 3430, 1967.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.—Л., 1966.
10. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1959.
11. Болдырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск, 1958.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.05.77

УДК 541.427.8

Г. А. ЛАЗЕРКА, С. Б. СТЭРЭНЗАТ

РАСКЛАДАННЕ БІКАРБАНАТУ АМОНІЮ ШЛЯХАМ КАНТАКТУ З СОЛЯМІ

Па колькасці азоту карбанат і бікарбанат амонію (24,5 і 17,7%) стаяць пасля мачавіны, аднак высокая лятучасць перашкаджае прымяненню іх у якасці безбаластных угнаенняў [1, 2]. Бікарбанат амонію