

В. А. ШУШУНОВ и Н. К. СЕРДЮК

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЦИАНАТА КАЛИЯ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 12 IX 1953)

Согласно литературным данным (¹⁻³), при цианировании сталей в качестве промежуточного продукта образуется цианат щелочного металла. В связи с этим представляет теоретический интерес исследование кинетики термического разложения цианата натрия или калия. Для исследования кинетики такой реакции нами был приготовлен цианат калия путем окисления желтой кровяной соли хромпиком (⁴). После двукратной перекристаллизации из смеси, состоящей из 80% C_2H_5OH и 20% H_2O , наш препарат содержал 99% цианата калия, а примеси в основном состояли из цианида и карбоната того же элемента. В опытах, поставленных с целью выяснения влияния бора, железа, меди и серебра на скорость термического разложения цианата калия, были использованы металлы, содержащие не более 0,3% примесей.

Опыты по исследованию кинетики термического разложения цианата калия проводились в кварцевой пробирке. Последовательность этих экспериментов описана в работе (⁵). За кинетикой реакции мы следили по убыли количества цианатного азота; содержание последнего определялось путем обработки определенного объема анализируемого раствора разбавленной серной кислотой до кислой реакции с последующим упариванием этого раствора до $\frac{1}{3}$ его первоначальной величины. При этом происходило разложение карбоната, цианида и цианата калия, сопровождавшееся выделением двуокиси углерода, синильной и циановой кислот. Двуокись углерода, а также синильная кислота при нагревании подкисленного раствора улетучивались, а циановая кислота гидролизывалась с образованием аммонийной соли. Затем содержание азота в растворе определялось путем отгонки аммиака по методу Кьельдаля. Анализ на содержание цианида проводился общепринятым способом путем титрования раствором нитрата серебра в присутствии иодида калия. Таким образом нам удавалось отдельно определять концентрацию цианидного и цианатного азота.

Определение концентрации карбонат-иона осуществлялось путем его осаждения раствором нитрата бария в спирто-водной смеси, содержащей 50% этанола, и последующего отделения этого осадка. Промытый такой же спирто-водной смесью осадок растворялся в определенном количестве разбавленной соляной кислоты, избыток которой оттитровывался раствором едкой щелочи.

Уже в предварительных опытах мы установили, что цианат калия обладает довольно высокой термостойкостью. Так например, нагревание его в течение 30 мин. при 800° сопровождалось разложением всего лишь на 10%. В продуктах термического разложения были обнаружены цианид и карбонат калия. В дальнейшем мы обнаружили, что на скорость термического разложения цианата калия весьма сильно влияет присутствие

некоторых металлов. Наиболее подробно нами было исследовано влияние металлического железа.

На рис. 1 изображено несколько кинетических кривых. По оси ординат отложено содержание цианатного азота в продукте реакции в процентах к навеске исходного вещества, а по оси абсцисс — время реакции.

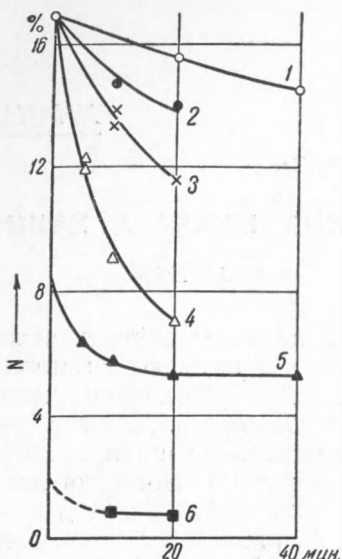


Рис. 1. Влияние металлического железа на скорость разложения KNCN . 1 (без железа) и 2 — при 600° , 3 — 670° , 4 — 700° , 5 — 800° , 6 — 900°

Во всех этих опытах навеска цианата калия была постоянной и равной 0,6 г, а металл представлял собой довольно тонкий железный диск с геометрической поверхностью, равной 2 см^2 . Навеска соли, размер диска и диаметр кварцевой пробирки были подобраны таким образом, что в процессе реакции металл был полностью погружен в расплав. Опыты проводились каждый раз с новым металлическим диском, но форма и размер дисков во всех опытах сохранялись неизменными. Из рисунка видно, что при 600° железный диск ускоряет исследуемую реакцию в 3 раза, при 670° — в 5, а при 700° — в 11 раз. Особенно быстро реакция идет при 800 и 900° . В результате такой быстро протекающей реакции на поверхности металлического диска образуется рыхлая и пористая пленка из нитридов и карбида железа. Ее толщина сильно зависит от температуры и времени разложения. Перемешивание расплава легко осуществляется благодаря выделению газов, образующихся при разложении цианата калия.

Из рис. 2 видно, что медный диск ускоряет разложение цианата калия приблизительно в 2 раза, серебряный — в 4 раза, а железный — исключительно сильно. Рис. 3 показывает, как идет разложение цианата калия в присутствии металлических порошков. Исходная смесь состояла из 1 г-моля KNCN и 0,5 г-атома соответствующего металла. Металлический порошок просеивался через сито, имеющее 2000 отверстий на 1 см^2 . В этих опытах также наблюдается сильное ускорение разложения цианата калия, обусловленное присутствием железного порошка. Менее эффективен порошок серебра и еще менее активен порошок бора.

Из сравнения кинетических кривых 1 рис. 1 и 2 видно, что температурный коэффициент скорости термического разложения KNCN весьма близок к 1, но этот коэффициент значителен, если присутствует металл, что видно, например, из рис. 1.

Наши качественные и количественные исследования продуктов реакции дают основание считать, что разложение цианата калия протекает через следующие стадии превращения. Исходная соль существует в двух таутомерных формах, находящихся в равновесии, сильно смещенном вправо:



Одна из этих форм диссоциирует:



Образовавшийся радикал NCO быстро распадается:

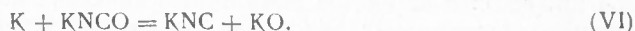


Выделившаяся при этом окись углерода восстанавливает цианат калия до его цианида:



Этот процесс является обратимым и протекает в обоих направлениях со значительной скоростью уже при 600°.

Металлический калий, выделившийся по реакции (II), окисляется при взаимодействии с двуокисью углерода или цианатом:



Образовавшийся радикал KO взаимодействует с цианатом калия по реакции:



Радикал NCO в дальнейшем распадается по реакции (III). Как было установлено ранее (6), металлический калий при высокой температуре не взаимодействует с окисью углерода. Двуокись углерода и окись калия, реагируя между собой, дают карбонат:



Можно полагать, что наиболее медленно протекающей стадией, определяющей скорость термического разложения цианата калия, является реакция (II). Присутствие катализаторов, например металлов, весьма сильно ускоряет этот процесс, причем это ускорение в сильной степени зависит от природы металла.

Различие в способности катализаторов давать карбиды, нитриды и окислы никак не сказывается на их каталитических свойствах. Так, по нашим данным, каталитическая способность серебра превосходит таковую меди, но намного меньше каталитической способности железа. Медь и железо дают термически устойчивые окислы, в то время как окись серебра при высокой температуре легко диссоциирует. Поэтому предположение, что катализ состоит в последовательном окислении и восстановлении металла цианатом, должно быть отвергнуто. Медь и серебро не дают термически устойчивых нитридов и карбидов и практически совсем не растворяют азота и углерода (7), в то время как бор и железо образуют твердые растворы азота и углерода, а также нитриды и карбиды. Однако каталитическая способность железа во много раз превосходит каталитическую способность бора. Бор же по этим свойствам близок к меди и серебру, хотя последние сами довольно существенно различаются по своим каталитическим свойствам.

Эти факты дают нам основание считать, что металлы в данном случае являются типичными катализаторами реакции, а образование их нитридов и карбидов представляет собой вторичный процесс. Например, образование карбида железа осуществляется путем взаимодействия металла с окисью углерода:

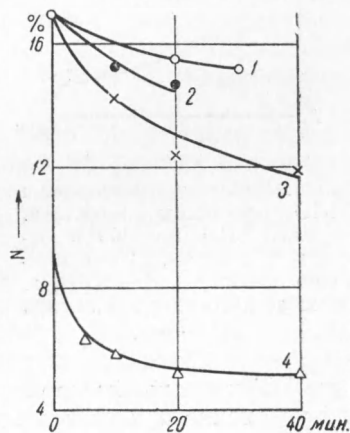
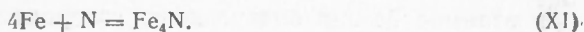
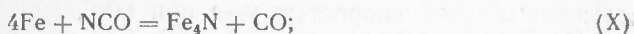


Рис. 2. Влияние природы металла на скорость разложения KCNCO при 800°. 1 — в отсутствие металла, 2 — в присутствии медного диска, 3 — серебряного, 4 — железного

Образование нитрида происходит в результате взаимодействия металла с радикалом NCO, образующимся по реакции (II), или же с ато-

марным азотом, образующимся по реакции (III):



Наличие описанных здесь стадий реакции термического разложения жидкого цианата калия объясняет образование K_2CO_3 , KCN, CO, CO_2 , N_2 , нитридов и карбидов металлов в качестве конечных продуктов химического превращения. Наши дальнейшие исследования показали также, что количества окиси углерода, цианида и карбоната калия, образовавшихся в результате рассматриваемой реакции, могут быть как больше, так и меньше тех количеств, которые должны соответствовать принятой в других работах (1, 2) суммарной реакции:

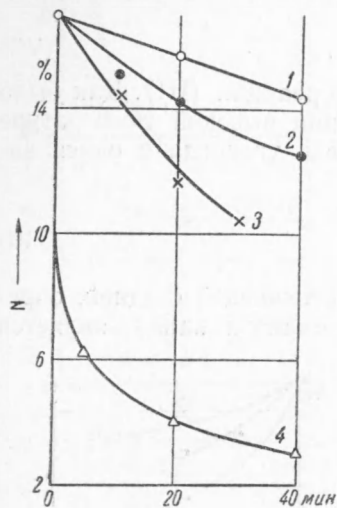


Рис. 3. Ускорение разложения KNCO порошком металлов. 1 — для KNCO при 600° в отсутствие добавок, 2 — с примесью бора, 3 — серебра, 4 — железного порошка при 660°

Это химическое уравнение не учитывает ряда других процессов, как, например, реакцию (IV), сильно отражающихся на конечном балансе веществ.

Мы установили, что количество цианида, образовавшегося в процессе термического разложения цианата калия в присутствии железа, сначала увеличивается, достигает максимального значения и затем уменьшается часто до очень малой величины. Наличие такой зависимости обусловлено реакциями (IV) и (VI), а также взаимодействием цианида с металлом.

Количество карбоната калия в процессе разложения цианатной соли все время возрастает.

Восстановление цианата калия окисью углерода по реакции (IV) легко идет уже при 700° и очень быстро при 800°. Проведенные нами опыты на вакуумной установке при условии непрерывной циркуляции газа и вымораживания образовавшейся двуокиси углерода жидким воздухом показали, что восстановление цианата калия легко довести до 80—90% без заметного образования при этом карбоната. Из температурной зависимости начальной скорости этой реакции мы вычислили энергию активации, значение которой оказалось равным 23 000 кал/моль.

Горьковский государственный университет

Поступило
12 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. Л. Регирер, Цианирование стали, 1934; Жидкостная цементация стали, 1949.
² А. Н. Минкевич, Химико-термическая обработка стали, 1950. ³ Д. А. Прокошкин, Теория и практика цианирования быстрорежущих сталей, 1940. ⁴ Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практические работы по органической химии, 1948.
⁵ В. А. Шушунов, А. М. Павлов, ДАН, 81, 1033 (1953). ⁶ В. А. Шушунов, ЖФХ, 23, 1322 (1949). ⁷ М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1941.