

Зависимость удельного сопротивления кермета
48%Cr₂₃C₆—52%MgO от температуры и времени нахождения при постоянном напряжении

Время, мин	U, В	I, А	t, °С	ρ , Ом·см	t, мин	U, В	I, А	t, °С	ρ , Ом·см
0	6	1,2	80	0,2	22	19,5	2,25	500	0,34
1	8	1,4	100	0,23	40	19,5	2,15	500	0,35
2	10	1,6	160	0,25	67	19,5	2,1	490	0,37
4	11,5	1,8	240	0,26	122	19,5	2,05	500	0,39
5	14	2,0	320	0,28	152	19,5	1,9	480	0,4
6	16	2,2	380	0,29	197	19,5	1,9	480	0,4
7	19	2,4	500	0,31	247	19,5	1,9	480	0,4
8	19,5	2,4	520	0,33	320	19,5	1,8	470	0,43

(500·10³ Ом·см) и нами не рассматривались. При приведенной технологии приготовления керметов не наблюдалось различия в характере проводимости материала состава La₂O₃—MgO — нихром и рассматриваемых систем, MgO — нихром, в частности. Однако вследствие большой гигроскопичности окиси лантана керметы данной системы неустойчивы при длительном хранении на воздухе.

Таким образом, сопротивление керметов нихром — окись алюминия и хрома, карбид хрома — окись магния, как и керметов системы нихром — окись магния [4], также недостаточно стабильно на воздухе при температурах выше 300 °С и поэтому указанные материалы пригодны для изготовления низкотемпературных резисторов и нагревательных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файфер С. И., Кофтелев В. Т., Коржавый А. П.—Электронная техника. Сер. 14, 1969, вып. 6, с. 3.
2. Виноградов Д. П., Монастырев В. П.—Электронная техника. Сер. 1, 1968, вып. 9, с. 145.
3. Ferreti A., Germann R. W. Electric Heating Element. Пат. США. № 3309643, опубли. 05.07.67.
4. Толочко С. П., Вечер А. А., Кононюк И. Ф.—Порошковая металлургия, 1978, № 6.
5. Оситинский В. Л., Вайсман С. М.—Порошковая металлургия, 1976, № 12, с. 20.
6. Толочко С. П., Вечер А. А., Кононюк И. Ф. и др.—Порошковая металлургия, 1977, № 7, с. 27.
7. Августиник А. И. и др.—В сб.: Исследования в области химии силикатов и окислов.—М.—Л., 1965, с. 257.
8. Sabugo Kose.—Kazaky korë, Chem. Ind., 1974, v. 25, № 12, p. 72.

Поступила в редакцию
28.08.78.

Кафедра физической химии

УДК 541.49+541.183

Т. Г. ИВАНОВА, Г. А. ЛАЗЕРКО,
И. Н. ЕРМОЛЕНКО, Л. И. ФРИДМАН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКА С ХЛОРИДОМ МЕДИ (II), НАНЕСЕННЫМ НА УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО

Большое внимание в настоящее время уделяется разработке поглотителей вредных газов и паров. Перспективными в этом отношении могут быть сорбционно-активные материалы на основе низкомолекулярных углеродных волокон. Модифицирование волокон [1—3] (формирование по-

верхностных реакционноспособных групп, придание пористости, введение в состав компонентов, обуславливающих химическую активность) открывает широкие возможности получения сорбентов, обладающих избирательностью и высокой емкостью.

В данной работе приведены результаты кинетических исследований поглощения аммиака волокном «углен», модифицированным хлоридом меди (II). Углеродное волокно, полученное в результате карбонизации и последующего активирования гидратцеллюлозного волокна, характеризуется развитой микро- и переходной пористостью. Введение хлорида меди (II) осуществлялось пропиткой волокна водным раствором соли. Количество солевой добавки составило 22%. Кинетика поглощения аммиака изучалась в вакуумной установке весовым методом.

Поглощение аммиака исследуемыми материалами определяется в основном взаимодействием нанесенного хлорида меди (II) с аммиаком. Представляло интерес изучить и сравнить, насколько сохраняются закономерности образования аммиакатов по типу $A_{ТВ} + B_{газ} \rightleftharpoons AB_{ТВ}$ в новых условиях (на пористом носителе). С этой целью была изучена температурная зависимость скорости образования аммиакатов.

Влияние температуры на поглощение аммиака в изобарных условиях представлено на рис. 1. Как показывают результаты, кинетические кривые для всех температур однотипны. Начальные участки быстрого поглощения сменяются почти горизонтальными участками насыщения. Скорость поглощения высокая, основное количество (80%) присоединяется в первые 5 мин. Количество поглощенного аммиака уменьшается с ростом температуры, что свидетельствует об образовании аммиакатов различного состава. Сравнение кинетических параметров поглощения аммиака при различных температурах затруднительно, поскольку образование аммиакатов хлорной меди (II) зависит не только от температуры, но и от удаления системы от равновесия, т. е. является функцией пересыщения (P/P_0). Опыты проведены при разных P/P_0 , так как давление аммиака (P) оставалось постоянным, а давление разложения аммиаката (P_0) изменялось в зависимости от температуры.

Для учета обратимости процесса нами проведены опыты при разных температурах в условиях постоянных пересыщений ($P/P_0 = \text{const}$). Для правильного выбора опытного давления аммиака (P) определена температурная зависимость давления разложения $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (рис. 2). Рис. 3 позволяет оценить влияние температуры на скорость поглощения аммиака в условиях постоянных отношений P/P_0 на различных расстояниях от равновесия. При $P/P_0 = 0,5$ и 1 степень поглощения α (отношение количества присоединенного аммиака в момент времени τ к максимальному количеству поглощенного аммиака) с ростом температуры увеличивается незначительно. При переходе к большим пересыщениям скорость возрастает в меньшей степени. При $P/P_0 = 4$ скорость процесса нечувствительна к изменению температуры, кривые «степень поглощения — время» накладываются друг на друга. Следует отметить, что образование $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, как показали экспериментальные данные, возможно при давлениях, превышающих давление разложения аммиаката более чем в 4 раза. В случае меньших пересыщений происходит образование аммиакатов низшего состава.

О влиянии температуры на кинетику поглощения аммиака можно судить и по результатам математической обработки экспериментальных данных по уравнениям $\alpha = 1 - e^{-kt^n}$ (1) [4] и $K = nk^{1/n}$ (2) [5], где α — доля присоединенного аммиака в момент времени τ ; k — константа; K — константа скорости; n — параметр, указывающий на область протекания процесса. При $n \approx 0,5$ процесс протекает в диффузионной области, при $n \geq 1$ — в кинетической. Значение кинетических параметров n и K , относящихся к основной части процесса (α до 0,8), приведены в таблице.

При $P/P_0 = 0,5$ и 1 происходит небольшое увеличение константы скорости K и параметра n с ростом температуры. Образование аммиакатов, как показывают значения n , лимитируются диффузионными процессами.

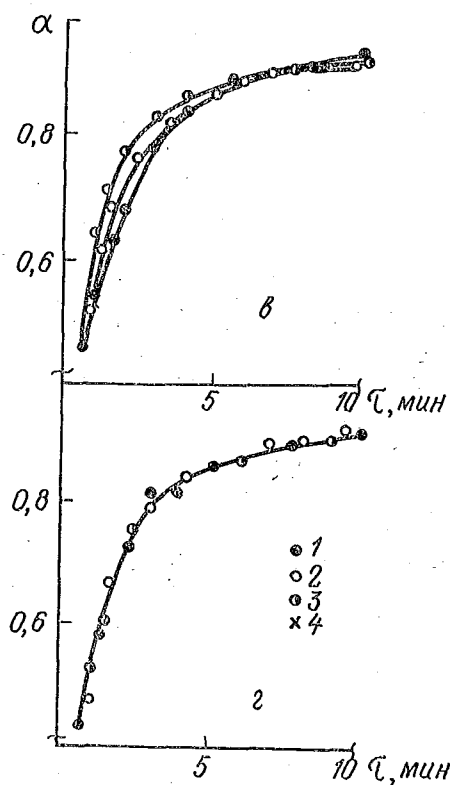
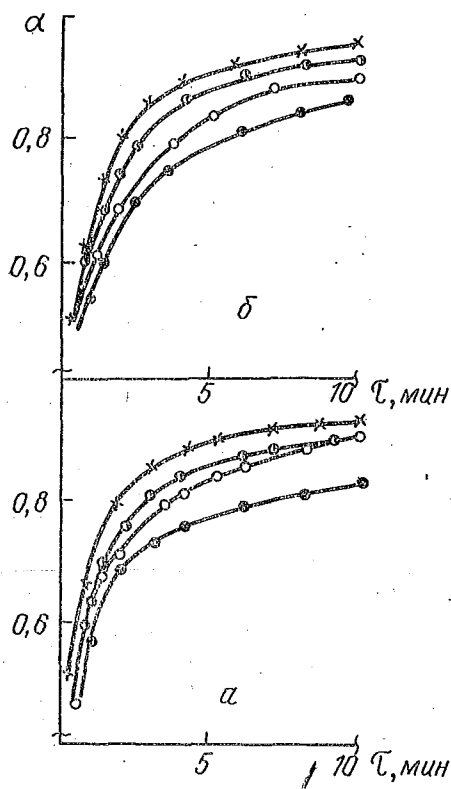
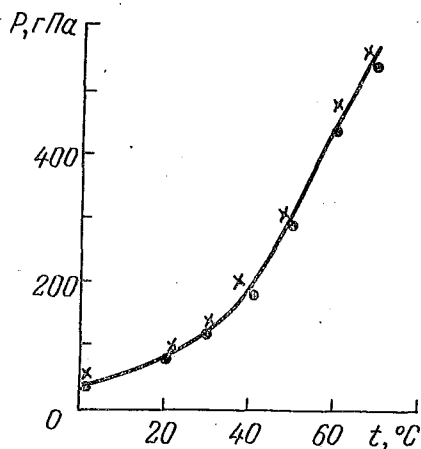
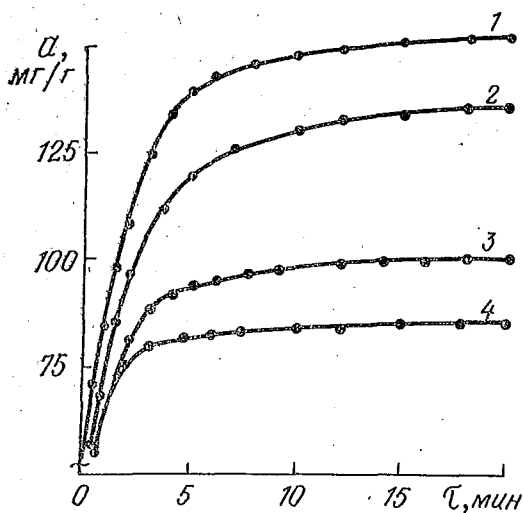


Рис. 1. Поглощение NH_3 в изобарных условиях при температурах 0(1), 20(2), 40(3) и 60°C(4); $P_{\text{NH}_3} = 86,5$ гПа

Рис. 2. Температурная зависимость давления разложения $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (разными точками указано приближение к равновесию с двух сторон)

Рис. 3. Поглощение NH_3 при P/P_0 :

а — 0,5; б — 1; а — 2; а — 4; 1 — 0, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 70°C

Кажущаяся энергия активации мала: ~ 3 ккал/моль. При пересыщениях 4, 10 кинетические параметры практически постоянны. Константа скорости образования $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ не зависит от температуры, и, следовательно, энергия активации равна нулю. Изменение величины пересыщения (от $P/P_0 = 4$ к $P/P_0 = 16$) мало отражается на скорости процесса,

Кинетические параметры поглощения аммиака

Тем- пера- тура, °C	$P/P_0 = 0,5$		$P/P_0 = 1$		$P/P_0 = 2$		$P/P_0 = 4$		$P/P_0 = 10$		$P/P_0 = 16$	
	n	K , мин ⁻¹	n	K , мин ⁻¹	n	K , мин ⁻¹	n	K , мин ⁻¹	n	K , мин ⁻¹	n	K , мин ⁻¹
0	0,35	0,24	0,42	0,22	0,60	0,41	0,60	0,40	0,58	0,46	0,56	0,56
20	0,43	0,33	0,54	0,31	0,61	0,37	0,62	0,38	0,56	0,48		
40	0,49	0,45	0,57	0,46	0,50	0,49	0,61	0,41				
70	0,54	0,56	0,59	0,56								

что обусловливается большой реакционной поверхностью вследствие высокой степени дисперсности солевой добавки на волокне. Лимитирующей стадией образования $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ являются диффузионные процессы, о чем свидетельствуют значения n .

Полученные результаты во многом согласуются с литературными данными по кинетике и механизму образования аммиакатов из твердой соли и газообразного аммиака. Согласно представлениям Рогинского [6] и Гарнера [7], взаимодействие солей с аммиаком протекает без энергии активации. В [8] экспериментально показано, что скорость образования гексааммиакатов сульфата никеля и хлорида марганца не зависит от температуры. В работе [9] отмечается, что образование аммиакатов протекает без энергии активации и скорость не определяется химическим процессом. В тех случаях, когда продукт реакции не препятствует диффузии аммиака к границе раздела, скорость образования аммиакатов зависит от процесса кристаллообразования. Лимитирующей стадией в этом случае является образование зародышей продукта. Если твердый продукт реакции не удаляется из решетки материнского вещества, реакция из кинетической области переходит в диффузионную, и скорость будет лимитироваться диффузией реагирующих частиц. Следует отметить, что скорость комплексообразования для большинства изученных аммиакатов определяется диффузией аммиака к границе раздела фаз. Имеются также сведения [10, 11] о том, что образование некоторых аммиакатов характеризуется положительной энергией активации, равной 2—5 ккал/моль.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что образование аммиакатов хлорида меди (II) на пористом сорбенте подчиняется основным закономерностям комплексообразования твердой соли с аммиаком. Отличительной особенностью образования аммиакатов на пористом носителе является высокая скорость процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Морозова А. А., Люблинер И. П. Сорбционно-активные волокнистые угольные материалы и перспективы их использования в народном хозяйстве.— Минск, 1976, с. 3.
2. Брунько Т. Г., Лазерко Г. А., Морозова А. А., Ермоленко И. Н.— ЖПХ, 1978, т. 51, вып. 1, с. 67.
3. Фридман Л. И. и др.— Хим. волокна, 1977, № 1, с. 11.
4. Ерофеев Б. В.— Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1950, № 4, с. 137.
5. Сакович Г. В.— Уч. зап. Томск. гос. ун-та. Сер. хим., 1955, № 26, с. 103.
6. Рогинский С. З.— ЖФХ, 1938, т. 12, с. 427.
7. Гарнер В. Е.— Успехи химии, 1939, т. 8, № 8, с. 1173.
8. Павлюченко М. М., Лазерко Г. А.— ЖФХ, 1955, т. 29, вып. 6, с. 1064.
9. Павлюченко М. М.— Гетерогенные химические реакции.— Минск, 1961, с. 5.
10. Торгонская Т. И., Павлюченко М. М.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1970, № 3, с. 3.
11. Tamotsu K., Kenzi T.— Z. physik. Chem. Neue Folge, 1966, B. 50, S. 22.