

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ Cl^- И NO_3^-
НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ ДО ХЛОРИДА**

Лозинская Е.Ф., Архипцев И.С.

Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Одним из важных этапов в производстве аккумуляторов является формирование поверхностных пластин. В состав раствора ванны формирования вводятся разъедающие вещества, в перхлоратном методе электролит: H_2SO_4 90 – 150 г/л, KClO_4 10 – 15 г/л. В процессе формирования пластин необходим постоянный контроль за содержанием перхлората. В основе определения KClO_4 лежит реакция термического разложения до KCl , с последующим аргентометрическим титрованием хлоридов по методу Мора. Для получения необходимой точности и правильности необходимо, чтобы перхлорат переходил в хлорид количественно. Для снижения временных и энергетических затрат на анализ актуально снижение температуры и уменьшение времени разложения. Возможный путь эффективного обеспечения полноты перевода ClO_4^- в Cl^- – использование катализаторов, ускоряющих восстановление до хлорида, исключая побочные продукты (например, ClO_3^-). В этом отношении интересен нитрат калия, обладающий указанной каталитической активностью, а также факт автокатализа превращения перхлората в хлорид. Существуют различные мнения по поводу температуры плавления и начала разложения перхлората, поэтому оценивали интервал 500 – 600 °С. В реакции каталитического разложения перхлоратов выделяют две стадии: плавления кристаллического и термического разложения жидкого перхлората. При добавлении хлорида и нитрата калия образуется смесь эвтектического состава, которая имеет более низкую температуру плавления, чем перхлорат. Таким образом, достигается снижение температуры плавления и обеспечивается гомогенный катализ.

Изучение кинетики разложения перхлората в присутствии нитрата и хлорида калия производили следующим образом: навески перекристаллизованного и выдержанного при 120 °С KClO_4 массой $0,1000 \pm 0,0010$ г и катализатора массой $0,0100 \pm 0,0010$ г помещали в доведённые до постоянной массы фарфоровые тигли и выдерживали при 500, 550, 580 и 600 °С 10, 20, 30 минут. После охлаждения смесей до комнатной температуры, растворяли продукты в 50 см³ дистиллированной воды, содержание хлорида определяли аргентометрически по методу Мора. В присутствии хлоридов при 500 °С степень разложения повышается до 38,4 с 3,8% без катализатора, присутствие нитратов увеличивает ее до 93,13%. По результатам строили кинетические кривые $-\ln(1-\alpha)$ от t , по уравнению линии тренда находили константу скорости, по тангенсу угла наклона графика зависимости $\ln k$ от $1/T$ значения энергии активации: разложение KClO_4 – 196,05 кДж/моль, KClO_4 в присутствии KNO_3 69,19 кДж/моль, KClO_4 в присутствии KCl 51,50 кДж/моль.