

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Хуан Ю-мэй, Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Исследование каталитического разложения гидразина на сульфиде никеля и на его твердых растворах,  
*Докл. АН СССР*, 1960, том 133, номер 2, 413–416

<https://www.mathnet.ru/dan23848>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.173

15 мая 2025 г., 02:39:16



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХУАН Ю-МЭЙ, Н. П. КЕЙЕР и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ  
**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАЗИНА  
НА СУЛЬФИДЕ НИКЕЛЯ И НА ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ**

В последние годы появился ряд экспериментальных работ, изучающих связь между электронными характеристиками окислов металлов и их каталитическими (1,2) и адсорбционными (3) свойствами. Экспериментальные работы, изучающие эту связь для сульфидов металлов, пока отсутствуют.

Ряд сульфидов, например, сульфиды Mn, V, W, Fe, Co и Ni, применяются в промышленности, как катализаторы гидрирования и дегидрирования. Их основным преимуществом является пониженная отравляемость сернистыми соединениями, которая обусловила их использование в производстве искусственного жидкого топлива из серусодержащего сырья.

В качестве отправной системы был выбран сульфид никеля, который в виду сходства O и S в химическом отношении аналогичен хорошо изученной NiO, а по электронным свойствам резко от нее отличается. По Гауффе (4) в области температур от 200 до 700° NiS обладает металлической проводимостью. Соотношение электронных свойств NiS с каталитическими никем ранее не исследовалось. По аналогии с NiO представлялось интересным выяснить, как в этом случае будут влиять добавки сульфидов металлов с отличной от 2 валентностью. Для этой цели в NiS вводились Li<sub>2</sub>S и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Окисление CO кислородом в качестве отправной реакции для NiS не подходит, так как по нашим предварительным данным реакция не идет вплоть до 350°, а по литературным данным уже при 140° начинается образование сульфата никеля. По этой же причине непригоден распад N<sub>2</sub>O. Мы выбрали разложение N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, которое легко идет (5), по уравнению



на металлах и полупроводниках. Проведенные нами опыты показали, (см. рис. 1), что эта реакция протекает с заметной скоростью на закиси никеля при комнатной температуре, причем Li<sub>2</sub>O ускоряет реакцию, а In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сильно замедляет ее. Характер действия добавок отличается от наблюдавшегося для тех же катализаторов при окислении CO при низких температурах.

Для опытов применялся химически чистый дважды перегнанный гидразин. В вакуумной установке N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> очищался от следов растворенного воздуха многократным перемораживанием с одновременной откачкой выделяющегося газа. После очистки в вакууме упругость гидразина соответствовала табличным данным. Возможное содержание воды не превышало 0,8%. Сульфид никеля готовился пропусканием H<sub>2</sub>S над карбонатом никеля при 450°C в течение 10 час. Твердые растворы получались в тех же условиях сульфидированием смесей карбоната никеля с карбонатом лития или с азотнокислым индием, составленных в определенной пропорции.

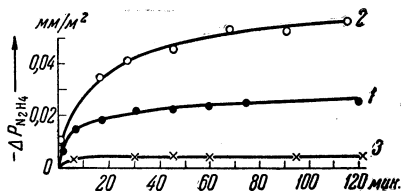


Рис. 1. Кинетические изотермы разложения N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при 22° С P<sub>0</sub> N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 13,0 мм: 1 — на NiO, 2 — на NiO (1 ат. % Li), 3 — на NiO (1 ат. % In)

Рентгеновский анализ, проведенный М. Я. Кушнеревым, показал, что полученный  $\beta$ -сульфид никеля имеет обычную гексагональную кристаллическую структуру. При растворении сульфида индия параметры решетки NiS несколько увеличиваются, при введении лития закономерных изменений параметров не наблюдалось.

Удельные поверхности определялись по БЭТ из равновесных изотерм физической адсорбции криптона при температуре жидкого азота ( $-195^\circ\text{C}$ ). Растворение сульфида лития уменьшало величину удельной поверхности от  $4,9 \text{ м}^2/\text{г}$  для NiS до  $3,5 \text{ м}^2/\text{г}$  для NiS (1 ат. % Li). Влияние растворения

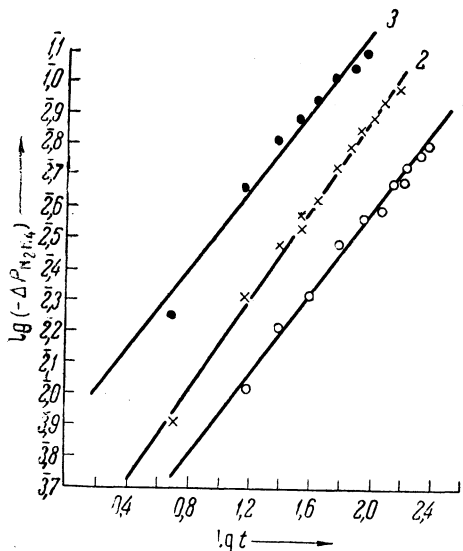


Рис. 2. Кинетические изотермы разложения  $\text{N}_2\text{H}_4$  на NiS: 1 — при  $60^\circ\text{C}$ , 2 — при  $75^\circ\text{C}$ , 3 — при  $100^\circ\text{C}$ .

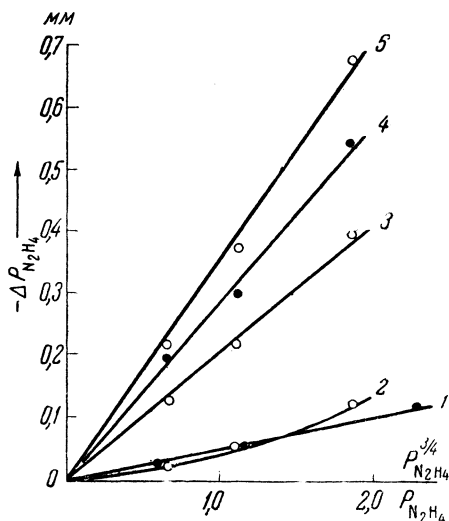


Рис. 3. Зависимость степени превращения  $\text{N}_2\text{H}_4$  от исходного давления на NiS при  $75^\circ\text{C}$ : 1, 2 — при  $t = 5$  мин., 3 — при  $t = 30$  мин., 4 — при  $t = 50$  мин., 5 — при  $t = 70$  мин.

сульфида индия в количестве, соответствующем содержанию 0,2 и 1 ат. % In, вызывало колебание величины удельной поверхности в пределах  $\pm 16\%$ .

Сопротивление таблетки, спрессованной из порошка сульфида никеля при давлении 4000 атм., измеренное при помощи мостовой схемы на постоянном токе, составляло всего 1,2 ом·см. В области абсолютных температур от 78 до  $573^\circ\text{K}$  сопротивление слегка растет с ростом температуры. Таким образом в изученном интервале температуры сульфид никеля имеет металлическую проводимость. Растворение сульфида лития и индия в количествах, соответствующих содержанию одного атомного процента чужеродного атома в решетке сульфида никеля, практически не влияет на его удельное сопротивление. Измерение термоэлектродвижущей силы показало, что сульфид никеля — электронный полупроводник.

Разложение гидразина изучалось в вакуумной установке в статических условиях. Катализатор предварительно тренировался 1,5 часа при  $400^\circ\text{C}$ .

Окислением на Pd и пропусканием через палладиевый капилляр показано, что продукты разложения гидразина не содержат водорода и на сульфиде никеля разложение протекает по уравнению (1). Кинетика разложения гидразина исследовалась по объему выделяющегося при разложении азота при исходном давлении гидразина, равном 1 мм рт. ст.

Как видно из рис. 2, кинетические изотермы разложения гидразина на сульфиде никеля при 60, 75,  $100^\circ\text{C}$  в координатах  $\lg(-\Delta P_{\text{N}_2\text{H}_4})$  и  $\lg t$  линейны и подчиняются уравнению

$$-\Delta P_{\text{N}_2\text{H}_4} = at^{1/n}, \quad (2)$$

где  $n > 1$ . Такие кинетические изотермы характерны для процессов, идущих с самоотравлением.

На рис. 3 можно видеть, что при  $t = 5$  мин. скорость разложения растет пропорционально начальному давлению гидразина в первой степени; при  $t = 30; 50; 70$  мин. скорость растет пропорционально  $P^{3/4}$ . Однако кинетические изотермы разложения гидразина не подчиняются ни первому, ни простому дробному порядку. Исследование температурной зависимости разложения гидразина показало, что в интервале температуры от 60 до 150°C с ростом температуры скорость разложения растет, а выше 150°C наблюдает-

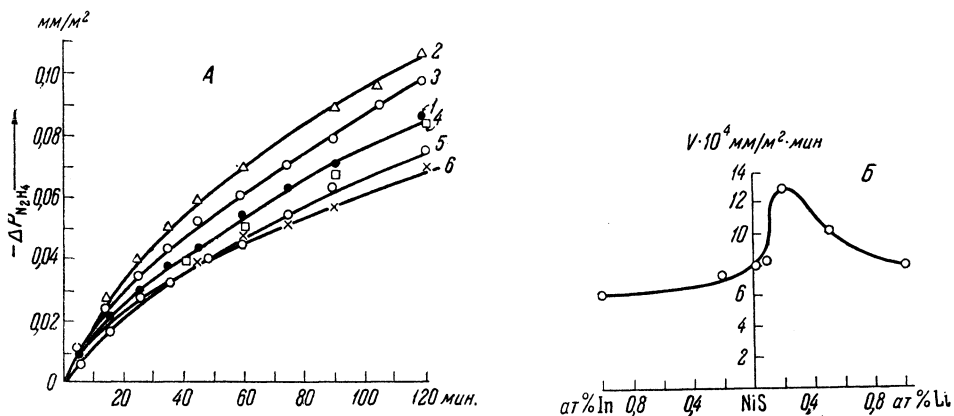


Рис. 4. А — кинетические изотермы разложения  $N_2H_4$  при 75° С. 1 — на NiS; 2 — на NiS (0,2 ат. % Li), 3 — на NiS (0,5 ат. % Li), 4 — на NiS (1 ат. % Li), 5 — на NiS (0,2 ат. % In), 6 — на NiS (1 ат. % In). Б — зависимость скорости разложения  $N_2H_4$  от примесей при 75° С —  $\Delta P_{N_2H_4} = 0,03 \frac{mm}{m^2}$

ся снижение скорости разложения гидразина. Наблюдаемая кинетика распада и наличие максимума скорости по температуре могут быть следствием отравления продуктами реакции. Отравление азотом мало вероятно, остается только аммиак.

Для проверки этой гипотезы был проведен опыт, в котором отгренированный катализатор в течение 15 мин. при 100°C приводился в контакт с аммиаком при давлении около 1 мм рт. столба. Начальная скорость разложения гидразина снижалась при этом в два раза. Кинетическая кривая разложения на отравленном аммиаком NiS соответствует первому порядку.

Для определения характера влияния добавления  $Li_2S$  и  $In_2S_3$  в NiS на распад гидразина исследовались твердые растворы сульфида никеля, содержащие 0,2, 0,5 и 1 ат. % Li в расчете на сумму металлических атомов и твердые растворы сульфида никеля, содержащие 0,2 и 1 ат. % In. Исследование показало, что введение лития и индия в образцы сульфида никеля не изменяет направления и кинетического уравнения распада гидразина.

На рис. 4 А приведены кинетические изотермы разложения при 75°C на сульфиде никеля и его твердых растворах. Из рис. 4 А видно, что растворение сульфида лития в количестве, соответствующем содержанию 0,2 и 0,5 ат. % лития, слегка увеличивает скорость разложения  $N_2H_4$ ; при дальнейшем увеличении содержания до 1 ат. % Li исчезает скорость разложения становится слегка ниже, чем на исходном сульфиде никеля. При растворении сульфида индия в количестве 0,2 ат. % начальная скорость разложения не изменяется, но при высоких степенях разложения она оказывается ниже, чем на исходном образце NiS. Увеличение содержания индия до 1 ат. % действует сходным образом, но несколько сильнее, чем 0,2 ат. % In.

Зависимость скорости разложения  $N_2H_4$  от содержания лития и индия представлена на рис. 4 Б. При содержании лития около 0,2 ат. % скорость разложения максимальна. Измеренная Э. Х. Еникеевым на тех же образцах зависимость работы выхода от добавок Li и In также имеет максимум при содержании 0,2 ат. % Li. Вид зависимости работы выхода от добавок

аналогичен зависимости скорости распада гидразина, изображенной на рис. 4 Б.

Зависимость скорости разложения  $N_2H_4$  от температуры не аррениусовская, что делает затруднительным определение влияния Li и In на энергию активации разложения.

### Обсуждение результатов

В изложенной работе сравнивалось влияние введения аналогичных добавок, включающих катионы, отличающиеся по величине заряда от катионов основного соединения, на каталитическую активность закиси и сульфида никеля. В первом случае в катализатор вводились  $Li_2O$  и  $In_2O_3$ , а во втором  $Li_2S$  и  $In_2S_3$ . Как на NiO, так и на NiS (чистых и с добавками) распад идет в направлении, характерном для металлов и полупроводников с образованием  $N_2$  и  $NH_3$ . На NiS реакция тормозится образующимся аммиаком и имеет оптимум скорости при  $t \sim 150^\circ C$ . Действие лития и индия на каталитическую активность для закиси никеля значительно сильнее, чем для сульфида никеля, и по величине похоже на влияние тех же окислов на окисление CO, хотя направление изменения активности под влиянием  $Li^+$  и  $In^{+3}$  для распада  $N_2H_4$  и окисления CO обратные. Разная чувствительность NiO и NiS к аналогичным добавкам может быть связанной с различным характером электропроводности — примесным полупроводниковым для NiO и квазиметаллическим для NiS. Возможно, что и в других случаях чувствительность вырожденных полупроводников и полуметаллов к примесям, создающим электронное разупорядочение, окажется ниже, чем у примесных полупроводников. В этом отношении имеется определенная корреляция с резким влиянием  $Me^+$  и  $Me^{3+}$  на электропроводность примесного полупроводника NiO и с весьма малой чувствительностью к тем же добавкам электропроводности NiS.

На рис. 4 Б для распада  $N_2H_4$  на NiS наблюдается небольшой максимум активности при содержании Li  $\sim 0,2$  ат. %. Отличие этого препарата от других подтверждается их необычной величиной работы выхода, однако, поскольку не были изучены свойства повторно полученных препаратов того же состава, нет уверенности, что повышенные значения активности и пониженные значения работы выхода не были обусловлены какими-то случайными свойствами этого препарата. Как чистый сульфид никеля, так и сульфид никеля с добавками  $Li_2S$  и  $In_2S_3$  в области от  $78^\circ K$  до  $700^\circ K$  обладает высокой электропроводностью; зависимость электропроводности от температуры имеет металлический характер. Исследование кинетики разложения  $N_2H_4$  показало, что аммиак, образующийся при распаде, оказывает сильное тормозящее действие на реакцию.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
7 IV 1960

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Пробл. кинетики и катализа, 8, Изд. АН СССР, 1955; Adv. Cat., 7 (1955); С. З. Рогинский, Хим. наука и пром., 2, 138 (1957). <sup>2</sup> Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, И. С. Сазонова, ДАН, 106, 859 (1956); Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 183 (1957); G. M. Schwab, I. Block, Zs. phys. Chem. (N. F.), 1, 92 (1955); Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 130, 807 (1960). <sup>3</sup> Н. П. Кейер, Г. И. Чижикова, ДАН, 120, № 4 (1958); Н. П. Кейер, Л. Н. Куцева, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 797 (1959). <sup>4</sup> K. Nauffe, H. G. Flindt, Zs. phys. Chem., 200, 199 (1952). <sup>5</sup> О. В. Крылов, ДАН, 130, 1063 (1960).